Étude de la lixiviation des Éléments Traces en zone non saturée : application à la réhabilitation des sites contaminés

Fanny Coutelot

▶ **To cite this version:**

Fanny Coutelot. Étude de la lixiviation des Éléments Traces en zone non saturée : application à la réhabilitation des sites contaminés. Sciences de la Terre. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2014. Français. NNT : 2014BOR30021 . tel-01206192

HAL Id: tel-01206192

https://theses.hal.science/tel-01206192

Submitted on 28 Sep 2015

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.

EA 4592 G&E
Géoressources & Environnement

innovaSOL
Redonnons au sol sa valeur

Université Michel de Montaigne Bordeaux 3

IPB INSTITUT POLYTECHNIQUE BORDEAUX

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ MICHEL DE MONTAIGNE - BORDEAUX 3

École Doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

Discipline: Science et Technologie
Spécialité: Sciences de la Terre

présentée par

Fanny COUTELOT

pour obtenir le grade de:

Docteur de l'Université Michel de Montaigne

Étude de la lixiviation des Éléments Traces en zone non-saturée : Application à la réhabilitation des sites contaminés.

Directeurs de thèse: M. Olivier Atteia et Valérie Sappin-Didier

Soutenue le 2 Juin 2014 devant le jury composé de:

M.	Michel MENCH	Pr, INRA, Bordeaux	Rapporteur
M.	Philippe CAMBIER	Dr, INRA, Grignon	Rapporteur
Mme.	Catherine KELLER	Pr, CEREGE, Université Aix-Marseille III	Examinatrice
M.	Erik SMOLDERS	Pr, Katholieke Universiteit Leuven, Belgique	Examinateur
M.	Jean-Louis MOREL	Pr, ENSAIA-INPTL/INRA, Nancy	Examinateur
M.	Yves LE-CORFFEC	Ir, EDF R&D	Invité
M.	Olivier ATTEIA	Pr, ENSEGID, Bordeaux	Directeur de thèse
Mme.	Valérie SAPPIN-DIDIER	Cr, INRA, Bordeaux	Co-directrice

Résumé

Ce travail contribue en l'acquisition de connaissances sur les mécanismes et les facteurs contrôlant le transfert des éléments traces dans le système sol-nappes d'eaux souterraines. Le nombre de plus en plus important de sols contaminés par les éléments traces potentiellement toxiques suite aux activités industrielles a reçu beaucoup d'attention au cours des deux dernières décennies. Les polluants accumulés dans ces sols peuvent alors être transférés dans différents compartiments de l'environnement en fonction de leur origine, leur spéciation et les conditions physico-chimiques et biologiques du milieu. Ainsi, une des problématiques est la pollution des nappes d'eau souterraine par ces éléments traces. Les flux massiques d'éléments traces dans les sols vers les nappes d'eaux souterraines sont un paramètre d'entrée important pour prévoir le devenir des pollutions des aquifères et donc évaluer le potentiel de la contamination des ressources en eau potable.

L'objectif de cette thèse a été de proposer une méthode de mesure des flux en laboratoire qui permette de simuler au mieux les conditions naturelles des transferts des éléments traces vers les nappes. Pour cela, nous avons mis au point une colonne de laboratoire non-saturée. Cette colonne a été testée dans différentes conditions de lixiviation, comparée aux méthodes de lixiviations normalisées et testée lors d'une'immobilisation des éléments traces suite à l'apport d'amendements.

Dans un premier temps, la colonne de laboratoire permet de diminuer l'erreur sur l'estimation des flux. Elle permet de mettre en évidence des phénomènes de sorption, désorption et complexation des éléments traces sur les substrats, contrôlant ainsi les transferts verticaux.

Dans un deuxième temps nous avons évaluer l'effet d'amendements minéraux sur la mobilité des éléments traces sur deux sols contaminés par des extractions chimiques ($CaCl_2$ 0,1M). Nous avons ensuite étudié la lixiviation de ces éléments suite à l'apport d'amendements : de l'hydroxyapatite et de la grenaille d'acier dans ces deux sols en utilisant les colonnes de sol développés précédemment. L'étude de la localisation des éléments traces sur les minéraux nouvellement formés suite à l'apport de ces amendements minéraux et leur interaction avec

les constituants minéraux d'origine des sols (microscopie couplée à des spectromètres de fluorescence X) nous a permis de comprendre et de déterminer les réactions mises en jeu au cours de la lixiviation de ces éléments. Ainsi, l'apport d'hydroxyapatite (HA) et de grenaille d'acier (GA) ont permis de diminuer significativement les concentrations en Cd, Zn dans les lixiviats. En revanche, l'apport de HA et GA aux sols augmente significativement la libération de As (dans le cas de HA) et Pb suite a l'apport de GA et HA. Les phases minérales porteuses de ces éléments traces, ont pu être caractérisées et ainsi les mécanismes responsables de l'immobilisation ou du relargage ont pu être identifiés.

Mots-clés : Colonne, lixiviation, immobilisation, hydroxyapatite, grenaille d'acier, L/S, solution de sol, flux, voie sol-eaux souterraines.

Abstract

This work contributes to the knowledge of the mechanisms and factors controlling the transfer of trace elements, particularly in the soil-groundwater pathway. Extensive soil contamination with potentially toxic traces elements from various industries has in many industrialized countries received significant attention over the last two decades. Mass fluxes of trace elements in soils to groundwater are important input parameter for predicting the fate of pollution of aquifers and thus to assess the potential for contamination of drinking water resources.

The objective of this study was to propose a method for measuring the fluxes in laboratory to simulate the natural conditions. For this, we have developed an unsaturated soil column. This column was then tested in various leaching conditions (compared to standardized leaching methods and tested under conditions of immobilization of trace elements). At first, the laboratory column reduces the error in the estimation of flux. And allows to highlight sorption, desorption and complexation of trace elements on the substrates. In a second step we evaluate the effect of mineral amendments on the mobility of trace elements in two contaminated soils (extraction), the study their location on the newly formed minerals (microscopy coupled with X-ray fluorescence spectrometers) and finally the leaching of these. The addition of hydroxyapatite (HA) and Steel Shot (GA) have significantly reduced the concentrations of Cd, Zn and As (in the case of the contribution of GA). In contrast, the addition of HA and GA in soils significantly increases the release of As (in the case of HA) and Pb following the addition of GA and HA). Mineral phases carrying these trace elements have been well characterized and the mechanisms responsible for the retention or release have been identified.

Avant Propos

Ce travail a été réalisé à l'institut ENSEGID (Ecole Normale Supérieure Environnement Géoressource et Ingénierie du Développement durable) à Pessac, dans le cadre de la Fondation InnovaSol, sous la direction de M. Olivier Atteia et de Mme. Valérie Sappin-Didier.

Table des matières

Avant Propos v

Table des figures **xi**

Liste des tableaux **xix**

1 Introduction générale **1**

Introduction générale **4**

2 Synthèse bibliographique **5**

2.1 Comportement et réactivité des éléments traces 5

2.1.1 Les éléments traces dans l'environnement 5

2.1.2 Réactivité : Phase solide - Phase liquide 14

2.1.3 Évaluation de la localisation des ETs pour étudier la mobilité 19

2.1.4 Contamination métallique issue de l'exploitation minière . 25

2.2 La zone non-saturée du sol 27

2.2.1 Transport dans la zone non saturée 27

2.2.2 Intérêts de la simulation pour décrire le transfert et la mobilité des ETM 43

2.3 Réhabilitation des sites contaminés par les ETM 46

2.3.1 Les techniques de réhabilitation 46

2.3.2 Immobilisation 50

2.4 Aspect réglementaire 57

3 Substrats, amendements et colonnes de laboratoire **61**

3.1 Substrats et sols 61

3.1.1 Substrats artificiels 61

3.1.2 Cendres 62

3.1.3 Sol naturel 64

3.1.4 Sols pollués 64

3.2 Amendements immobilisant les ETs 68
3.2.1 Grenaille d'acier 68
3.2.2 Hydroxyapatite 68
3.2.3 Divergan 69
3.3 Colonne de laboratoire non-saturée 69
3.4 Analyses des solutions 73
3.5 Microscopie 73
3.5.1 Microscopie élèctronique à balayage (MEB) 73
3.5.2 Fluorescence X 74
3.6 Analyses statistiques 74

4 Estimation des flux d'éléments traces en zone non saturée 75
4.1 Introduction 75
4.2 Comparaison de différents préleveurs pour l'estimation des flux de soluté 75
4.2.1 Introduction 75
4.2.2 Dispositif expérimental 76
4.2.3 Résultats 80
4.2.4 Discussion 96
4.3 Comparaison des tests de lixiviation multi-échelles saturées et non saturées 101
4.3.1 Introduction 101
4.3.2 Dispositif expérimental 102
4.3.3 Résultats 110
4.3.4 Discussion 117

5 Modélisation géochimique de la lixiviation des cendres 125
5.1 Introduction 125
5.2 Matériel et méthodes 126
5.3 Résultats et discussion 126
5.3.1 Caractérisation des cendres 126
5.3.2 Données expérimentales 126
5.3.3 Modélisation des essais en batch 128
5.3.4 Modélisation des essais en colonne de percolation ascendante 129
5.4 Conclusion 143

6 Immobilisation des éléments traces présents dans des sols pollués : étude de la lixiviation. 145
6.1 Introduction . . . 145
6.2 Matériels et méthodes . . . 146
6.2.1 Matériels . . . 146
6.2.2 Méthodes . . . 146
6.3 Immobilisation des éléments traces par des amendements minéraux 151
6.3.1 Expérience en batch . . . 151
6.3.2 Caractérisation des phases métallifères . . . 157
6.4 Lixiviation des ETS en colonnes de laboratoire non-saturées après immobilisation . . . 198
6.4.1 Quantité de percolats . . . 198
6.4.2 Composition des percolats . . . 199
6.4.3 Évolution temporelle de la solution de percolation . . . 205
6.5 Discussion . . . 215
6.5.1 Mobilité des ETs dans les sols non-traités . . . 215
6.5.2 Effet des amendements sur le pH du sol . . . 216
6.5.3 Processus d'immobilisation . . . 217
6.5.4 Durabilité de l'immobilisation . . . 227
6.5.5 Immobilisation en bacth vs. immobilisation en colonne . . 228

7 Conclusion générale 229

Références 239

Annexes 257

A Valeurs seuils d'entrée en décharge de type déchets inertes 259

B Annexe : Données experiementales de l'étude de lixiviation multiéchelle. 261

C Annexe : Données experiementales de l'étude d'immobilisation. 293

D Microscopie 313
D.1 Microscopie électronique à balayage . . . 313
D.1.1 Fonctionnement simplifié . . . 313
D.1.2 Images en électrons secondaires (SE) . . . 314
D.1.3 Images en rétrodiffusés (BSE) . . . 314
D.2 Microanalyses électronique . . . 314

D.2.1 Principe 314
D.2.2 Détection 315
D.3 Fluorescence X 315
D.3.1 Principe 316
D.3.2 Caractéristiques 316

Table des figures

2.1 Représentation schématique des répartition des éléments traces dans les sols. 8
2.2 Représentation schématique des différentes formes d'éléments traces dans le sol. 9
2.3 Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (Manceau *et al.*, 2002). 14
2.4 Les types d'eau du sol. 28
2.5 Représentation schématique des transfert d'eau dans le sol (Dingman, 2002). 30
2.6 Schéma représentant le profil de teneur en eau dans un sol. 30
2.7 Image MEB de la grenaille d'acier (gauche) et de la grenaille d'acier oxydée (droite ; a : quartz, b : oxyde de Fe) (images Sappin-Didier (1995)) 54
2.8 Image MEB d'une hydroxyapatite (gauche) et de la Pyromorphite (droite) (Arnich *et al.*, 2003) 55
2.9 Schéma représentant les lois applicables aux sols pollués. 58

3.1 Diffractogramme des cendres brut 64
3.2 Vue aérienne de Saint Laurent le minier (gauche) et photo du bassin de décantation (droite) 66
3.3 Schema de la colonne de laboratoire non-saturée. 70
3.4 Photo d'une colonne de laboratoire non saturée, appareillée par des Rhizons et seringues le long du profil. 71
3.5 Photo d'un rhizon. 71

4.1 Schéma de la colonne de substrat artificiel. 77
4.2 Schéma photo du préleveur sous vide (P). 78
4.3 Schéma du flux dévié (F). 78

4.4 Concentrations en As, Cr et Zn en fonction de la saturation en eau du sol obtenues en expérience statique. 81
4.5 Flux d'eau cumulé pour les différentes colonnes. 82
4.6 Projection des échantillons en fonctin du jour de prélèvement sur un plan factoriel F1 * F2. 84
4.7 Projection des échantillons en fonctin de la profondeur de prélèvement sur un plan factoriel F1 * F2. 85
4.8 Projection des échantillons en fonctin du type de substrat sur un plan factoriel F1 * F2. 86
4.9 Flux cumulé de Ca, Mg et Na en fonction du temps pour l'échantillonneur «S» et la recharge. 88
4.10 Flux cumulé de Ca, Mg et Na obtenue avec 'S' seringue a partir du jours 24 de l'expérience, dans les colonnes de sable et de sable + argile. 89
4.11 Flux cumulés de As, Cr et Zn obtenus par 'S' à partir du jour 24 de l'expérience, dans les colonnes de sable et de sable + argile. . . 90
4.12 Flux cumulés de Ca, Mg et Na obtenus par 'F' et 'P' à partir du jour 24 de l'expérience, dans les colonnes de sable et de sable + argile. 94
4.13 Flux cumulés de As, Cr et Zn obtenus par 'F' et 'P' à partir du jour 24 de l'expérience, dans les colonnes de sable et de sable + argile. 95
4.14 Colonne de laboratoire non-saturée pour les substrats artificiels et les cendres. 105
4.15 Colonne de laboratoires non-saturée pour les sols pollués (Jales et Saint Laurent le minier). 105
4.16 pH en fonction du ratio L/S pour les colonnes non saturées, les colonnes à percolation ascendantes CPA et les batchs. 111
4.17 As relargué en fonction du ratio L/S pour les colonnes non saturées (pour les réplicats CNSa, CNSb, CNSc), les colonnes à percolation ascendantes (CPA) et les batch, pour les cendres et les substrats artificiels. 112
4.18 As relargué en fonction du ratio L/S pour les colonnes non saturées (pour les réplicats CNSa, CNSb, CNSc) et les batchs pour le sol de Jales. 113

4.19 Cr relargué en fonction du ratio L/S pour les colonnes non saturées (pour les réplicats CNSa, CNSb, CNSc), les colonnes à percolation ascendantes CPA et les batchs. 114
4.20 Zn relargué en fonction du ratio L/S pour les colonnes non saturées (pour les réplicats CNSa, CNSb, CNSc), les colonnes à percolation ascendantes CPA et les batchs. 116
4.21 Zn relargué en fonction du ratio L/S pour les colonnes non saturées (pour les réplicats CNSa, CNSb, CNSc) et les batchs pour les sols pollués. 117
4.22 Conclusion schématique : essais de lixiviation. 123

5.1 Résultats expérimentaux des expériences en batch, colonnes ascendantes (CPA) et colonnes non-saturées (CNS) sur les cendres. . . 131
5.2 Résultats expérimentaux et modélisés avec Phreeqc de l'expérience en batch sur les cendres. 132
5.3 Résultats pour les éléments majeurs expérimentaux et modélisés avec PTH3D de l'expérience en colonne de percolation ascendante sur les cendres. 133
5.4 Résultats pour les éléments expérimentaux et modélisés avec PHT3D de l'expérience en colonne de percolation ascendante sur les cendres lors de l'ajout de surfaces au modèle. 137
5.5 Diagramme *pe*-pH de Cr. 140
5.6 Représentation schématique de la dissolution de la pyrite et de la zincite en solution. 140
5.7 Résultats expérimentaux et modèle final avec PTH3D de l'expérience en colonne de percolation ascendante sur les cendres. 141

6.1 Schéma de la colonne 149
6.2 As extrait par 0.1 M $CaCl_2$ en fonction des différents amendements dans les sols de Jales et Saint Laurent le Minier. 153
6.3 Zn extrait par 0.1 M $CaCl_2$ en fonction des différents amendements dans les sols de Jales et Saint Laurent le Minier. 154
6.4 Pb extrait par 0.1 M $CaCl_2$ en fonction des différents amendements dans les sols de Jales et Saint Laurent le Minier. 155
6.5 Cd extrait par 0.1 M $CaCl_2$ en fonction des différents amendements dans les sols de Jales et Saint Laurent le Minier. 155

6.6 Diminution de la quantité extraite des sols amendés par 1% de Grenaille d'acier et 5% d'Hydroxyapatite (en %) par rapport aux sols témoins. 157
6.7 Image microscope optique d'une zone représentative du sol de Jales. 158
6.8 Image d'un grain de quartz avec inclusion de Fe, As et S. 158
6.9 Image au MEB et spectre EDS associé d'un minéral de type arsénopyrite dans l'échantillon de Jales Témoin. 159
6.11 Pourcentage atomique en Zn à la surface des particules du sol de Jales témoin en fonction de la proportion de K. 160
6.10 Image MEB et spectre EDS associé d'une argile ferreuse contenant du Zinc observé dans l'échantillon Jales témoin. 162
6.12 Image microscope optique d'une zone représentative du sol de Saint-Laurent le Minier. 163
6.13 Spectres FluoX du sol de Saint-Laurent le Minier. 163
6.14 Image au microscope optique de l'hydroxyapatite et son spectre Fluo X associé. 165
6.15 Boxplots présentant le pourcentage atomique en Ca et P en surface du solide dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA. 166
6.16 Image réalisée au microscope optique d'une zone représentative du sol de Jales Hydroxyapatite. 166
6.17 Image MEB et spectre EDS associé de grains de minéraux phosphatés mal cristallisé et contenant du Zinc dans l'échantillon de Jales hydroxyapatite. 168
6.18 Image MEB et spectre EDS associé d'un grain de minéral phosphaté bien cristallisé dans l'échantillon de Jales hydroxyapatite. . 169
6.19 Pourcentage atomique de P en fonction de Ca dans le sol de Jales hydroxyapatite, déterminé en FluoX. 170
6.20 Image microscope optique d'une zone représentative du sol de Saint-Laurent le Minier hydroxyapatite. 171
6.21 Boxplots présentant le pourcentage atomique en Ca et P en surface du solide dans les échantillons de Saint-Laurent le Minier témoin, HA et GA. 171
6.22 Pourcentage atomique de P en fonction de Ca dans le sol de Saint Laurent le Minier hydroxyapatite, déterminé en FluoX. 172
6.23 Image MEB de l'échantillon Jales hydroxyapatite : Argile 173
6.24 Pourcentage atomique en Zn dans/sur les particules du sol de Jales Hydroxyapatite en fonction de la proportion de K. 173

6.25 Boxplots présentant le pourcentage atomique en Zn en surface du solide dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA. 174
6.26 Spectre réalisé en FluoX d'un minéral phoshaté secondaire contenant du Zn. 174
6.27 Boxplots présentant le pourcentage atomique en Zn en surface du solide dans les échantillons de Saint-Laurent le Minier témoin, HA et GA. 175
6.28 Boxplots présentant le pourcentage atomique en As, Fe et S en surface du solide dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA. 176
6.29 Pourcentage atomique en Fe en fonction de l'As sur les particules du sol de Jales Hydroxyapatite. 177
6.30 Images MEB et spectre EDS associés sur l'échantillon de Jales hydroxyapatite : Oxyde de fer contenant As. 178
6.31 Spectre réalisé en FluoX d'une particule contenant du Pb dans l'échantillon de Jales HA. 179
6.32 Boxplots présentant le pourcentage atomique en Pb en surface du solide dans les échantillons de Saint-Laurent le Minier témoin, HA et GA. 180
6.33 Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation de As, Zn et Pb lors de l'apport de HA aux sols de Jales. 181
6.34 Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation de Zn et Pb lors de l'apport de HA aux sols de Saint-Laurent le Minier. 182
6.35 Image au microscope optique de la grenaille d'acier et son spectre Fluo X associé. 183
6.36 Image microscope optique d'une zone représentative du sol de Jales Grenaille d'acier. 184
6.37 Boxplots présentant le pourcentage atomique en Fe en surface du solide dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA. 184
6.39 Image microscope optique d'une zone représentative du sol de Saint-Laurent le Minier Grenaille d'acier. 185
6.40 Boxplots présentant le pourcentage atomique en Fe et Ca en surface du solide dans les échantillons de Saint-Laurent le Minier témoin, HA et GA. 185
6.41 Pourcentage atomique en Zn dans/sur les particules du sol de Jales Grenaille d'acier en fonction de la proportion de K. 186
6.42 Boxplots présentant le pourcentage atomique en Zn en surface du solide dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA. 187

6.43 Boxplots présentant le pourcentage atomique en Zn en surface du solide dans les échantillons de Saint-Laurent le Minier témoin, HA et GA. 188
6.44 Boxplots présentant le pourcentage atomique en As, Fe et S en surface du solide dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA. 189
6.45 Pourcentage atomique en Fe en fonction de l'As sur les particules du sol de Jales Grenaille d'acier. 190
6.46 Spectre réalisé en FluoX d'un oxyde de fer contenant du Pb. . . . 191
6.47 Boxplots présentant le pourcentage atomique en Pb en surface du solide dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA. 191
6.48 Boxplots présentant le pourcentage atomique en Pb en surface du solide dans les échantillons de Saint-Laurent le Minier témoin, HA et GA. 192
6.38 Image MEB et spectre EDS associé de l'échantillon Jales + grenaille d'acier 193
6.49 Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation l'As du Zn et Pb lors de l'apport de GA au sol de Jales. 195
6.50 Quantité de percolat (moyenne) pendant les 100 jours de l'expérience 199
6.51 Valeurs moyennes du pH et des concentrations en As, Cd, Pb et Zn des solutions de percolation dans le sol de Jales. 203
6.52 Valeurs moyennes du pH et des concentrations en As, Cd, Pb et Zn des solutions de percolation dans le sol de Saint-Laurent le Minier. 204
6.53 Log des concentrations de la solution de percolation des colonnes de Jales en diagrammes polaires. 207
6.54 Évolution des concentrations en Ca, Zn et Pb lixiviées ainsi que l'évolution du pH en fonction du ratio L/S pour les colonnes HA et Témoin du sol de Jales. 208
6.55 Évolution des concentrations en Fe, Zn et Pb lixiviées ainsi que l'évolution du pH en fonction du ratio L/S pour les colonnes GA et Témoin du sol de Jales. 209
6.56 Log des concentrations de la solution de percolation des colonnes de Saint Laurent en diagrammes polaires. 212
6.57 Évolution des concentrations en Ca, Zn et Pb lixiviées ainsi que l'évolution du pH en fonction du ratio L/S pour les colonnes HA et Témoin du sol de Saint-Laurent le Minier. 213

6.58 Évolution des concentrations en Fe, Zn et Pb lixiviées ainsi que l'évolution du pH en fonction du ratio L/S pour les colonnes GA et Témoin du sol de Saint-Laurent le Minier. 214
6.59 Pourcentage d'immobilisation d'As, Cd, Zn et Pb en batch lors d'une immobilisation par la grenaille d'acier et l'hydroxyapatite. . 217
6.60 Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation l'As lors de l'apport de HA au sol de Jales. 220
6.61 Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation de Zn lors de l'apport de HA aux sols de Jales et Saint-Laurent le Minier. . . . 222
6.62 Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation Du Pb lors de l'apport de HA au sol de Saint-Laurent le Minier. 223
6.63 Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation l'As lors de l'apport de GA au sol de Jales. 225
6.64 Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation du Zn lors de l'apport de GA aux sols de Jales et Saint-Laurent le Minier. . . . 226
6.65 Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation du Pb lors de l'apport de GA aux sols de Jales et Saint-Laurent le Minier. . . . 227

D.1 Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon 314

Liste des tableaux

2.1 Concentrations moyennes en As, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni et Zn dans la croûte continentale et dans les sols $mg\ kg^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2010) 7
2.2 Classification geochimique des élements traces (Kabata-Pendias, 2010). 13
2.3 Réactifs d'extraction des éléments traces du sol (Cornu et Clozel, 2000; Juste, 1988) 21
2.4 Quelques méthodes spectroscopiques d'intérêt et leurs caractéristiques 24
2.5 Minéraux rencontrés en sites miniers. 26
2.6 Taux d'utilisation des différentes techniques de traitement et de gestion des sols pollués en 2010. 49
2.7 Amendements minéraux et organiques couramment utilisés pour l'immobilisation des élements traces. 51

3.1 Caractéristiques physico-chimiques et concentrations totales en éléments des substrats artificiels 62
3.2 Caractéristiques physico-chimique et concentrations totales en éléments des cendres 63
3.3 Caractéristiques du sol naturel 64
3.4 Caractéristiques physico-chimiques et concentrations totales en éléments des terrils Jales et Saint Laurent le minier. 65
3.5 Composition chimique moyenne de la grenaille d'acier (Sappin-Didier, 1995). 68

4.1 Description des colonnes. Trois échantillonneurs testés : seringue (S), préleveur sous vide (P) et le flux dévié (F) 76
4.2 Concentrations maximales en Cr, As et Zn obtenues avec 'S' ($mg\ l^{-1}$). 92
4.3 Essais en batch 103

4.4 Essais colonne à percolation ascendante (CPA) 103
4.5 Résumé des experiences 108

5.1 Caractéristiques physico-chimique et concentrations totales en éléments des cendres 127
5.2 Paramètres nécessaires pour simuler l'expérience en colonne de percolation avec pht3D 130
5.3 Phases solides prisent en compte dans le modèle pour les éléments majeurs. 134
5.4 Phases solides prises en compte dans le modèle contenant les surfaces 138
5.5 Résultats expérimentaux et modélisés obtenus pour le model final. 142

6.1 Combinaisons des sols pollués et des amendements pour les essais en batch. 147
6.2 Combinaisons des sols pollués et des amendements pour les essais en colonne. 148
6.3 Nombres de spectres réalisées en FluoX. 150
6.4 Quantité d'ETs extraits au $CaCl_2$ (0,1 M) dans les sols non-amendés et concentrations totales des sols. 151
6.5 pH des solutions d'extraction du sol de Jales. 152
6.6 pH des solutions d'extraction du sol de Saint-Laurent le Minier. . 152
6.7 Phases identifiées au MEB dans les échantillons du sol de Jales et abondance relative basée sur des estimations visuelles (+++abondant, ++fréquent, +rare, -non observé) 196
6.8 Phases identifiées au MEB dans les échantillons du sol de Saint Laurent le Minier et abondance relative basée sur des estimations visuelles (+++abondant, ++fréquent, +rare, -non observé) 197

A.1 Paramètres à vérifier lors du test de lixiviation et valeurs limites à respecter 259

B.1 Données des experiences d'immobilisation en batch et en colonne. 263

C.1 Données des experiences d'immobilisation en batch et en colonne. 294

Chapitre 1

Introduction générale

La contamination des sols par les éléments traces potentiellement toxiques constitue un danger pour la santé humaine, notamment via la contamination des nappes d'eau souterraines. Ces éléments apportés aux sols par diverses activités, naturelles ou anthropiques, peuvent être lixiviés le long du profil de sol. Ces transferts dépendent majoritairement de la composition organo-minérale et des paramètres physico-chimiques du sol, qui vont conditionner la structure du sol et la réactivité des éléments dissous vis-à-vis des phases minérales et organiques. Ces flux d'éléments traces dans les sols vers les nappes d'eau souterraines constituent alors des variables d'entrée pour estimer la pollution des aquifères et donc évaluer le potentiel de la contamination des ressources en eau potable.
En France, les autorités environnementales ont enregistré plus de 5186 sites soupçonnés d'être contaminés, dont 47% ont un impact sur la qualité des eaux souterraines (Ministère de l' Ecologie, du Développement durable et de l'Energie (Base de données BASOL, 2013).
L'évaluation des risques de pollution des eaux souterraines doit donc prendre en compte l'intégralité de l'ensemble sol-eau souterraine. Cela nécessite la compréhension des mécanismes de lixiviation des éléments traces le long d'un profil de sol (Kalbe *et al.* (2008)), que ce soit au niveau de la réactivité des éléments vis-à-vis du substrat, que des écoulements préférentiels en fonction des conditions du milieu. Sur la base de cette compréhension, une prévision des flux d'éléments vers les eaux souterraines peut être faite. Il s'agit d'estimer le transfert de contaminants de la surface du sol contaminé vers les eaux souterraines sur une période de temps. Les transferts doivent être évalués à la transition entre la zone non saturée et saturée. La première étape est donc le prélèvement des solutions lixiviées et la mesure des flux d'éléments.

Une gamme de tests de lixiviation a été développée pour évaluer les contaminants qui peuvent être libérés à partir de déchets. Ces tests sont maintenant largement utilisés dans le domaine de la gestion des déchets. Cependant, il n'y a pas à ce jour de normalisation pour les sols pollués en France. La méthode qui est utilisée pour la gestion des déchets est également utilisée pour les sols pollués. Les tests de lixiviation les plus couramment utilisés en France sont les essais en batch et en colonnes à percolation ascendante. Cependant, ces tests sont réalisés en condition saturée, contrairement au sol, qui lui, est le plus souvent non-saturé. Plusieurs études de lixiviation ont été menées dans le but de quantifier la masse d'éléments pouvant être libéré par le sol (Susset et Grathwohl (2011), Bloem *et al.* (2009), Susset et Grathwohl (2008)). Cependant, peu d'études s'intéressent aux conditions non-saturées du sol, qui ont une influence non négligeable sur le transfert des éléments traces vers les eaux souterraines.

Du fait de la contamination par les éléments traces sur les sols industriels, la réhabilitation de tous les sites avec les techniques classiques de réhabilitation (de type excavation) n'est techniquement pas possible. Il est cependant nécessaire de diminuer ces flux d'éléments vers les eaux souterraines. L'immobilisation in-situ est une technique prometteuse, car elle est peu coûteuse et facilement réalisable. Cette méthode consiste à apporter au sol des amendements minéraux ou organique dans le but de diminuer la mobilité des éléments traces. Lors des essais de réhabilitation en laboratoire, les tests sont généralement réalisés en batch. Notre hypothèse est que, dans les conditions naturelles, l'immobilisation par l'apport d'amendements, peut être déstabilisée l'alternance entre les évenements secs et pluvieux. Comme une partie importante de la recharge des nappes s'effectue lors de ces évènements pluvieux, il est important de contrôler l'efficacité de ces amendements dans ces conditions (Thomas et Phillips (1979)).

Notre objectif est donc de proposer une méthode d'estimation des flux d'ETs drainés dans le sol non saturé. Pour cela, nous travaillerons sur des méthodes d'échantillonnage de la solution de sol en mesure d'évaluer les flux aussi précisément que possible. Afin d'identifier les différents paramètres responsables de la composition élémentaire et des variations de flux d'eau, des colonnes de laboratoire non saturées ont été mises en place et la solution de sol a été recueillie par des échantillonneurs appliquant des succions différentes. La méthode développée dans la thèse sera comparée à différents tests de lixiviation normés. Nous étudierons ensuite la lixiviation des ETs dans des sols fortement contaminés, où des

techniques de réhabilitation ont été appliquées afin de diminuer le transfert des contaminants vers les nappes souterraines. La lixiviation des ETs sera étudiée en se rapprochant le plus des conditions naturelles, notamment en prenant en compte l'effet d'évènements pluvieux, cela grâce au dispositif de colonne mis en place dans la première partie de la thèse.

La première partie de ce travail comprend 2 chapitres. Le chapitre 2 est constitué d'une synthèse bibliographique sur le comportement et la réactivité des éléments traces dans les sols, les caractéristiques et modes de fonctionnement d'un système en zone non saturée et enfin les différentes techniques de réhabilitation $in-situ$ des sites pollués par les éléments traces. Le chapitre 3 présente les matériels et méthodes utilisés pour ce travail.
Dans la deuxième partie (chapitre 4), nous avons mis au point une technique d'échantillonnage de la solution de sol dont l'objectif est d'évaluer aussi précisément que possible les flux d'ETs drainés par le sol. Pour mesurer ces flux (écoulement micro et macroporal) de solutés en laboratoire, nous avons mis au point une colonne non-saturée qui permet de simuler les conditions réelles. Nous comparerons le comportement à la lixiviation de deux substrats dans la colonne de sol non saturée avec les tests de lixiviation normalisés, afin d'identifier le dispositif le plus simple qui permet d'estimer de manière fiable un flux de soluté (chapitre 4). C'est pourquoi nous étudions le comportement à la lixiviation des ETs dans différentes conditions expérimentales. Nous développerons un outil de modélisation appliqué au substrat des cendres de centrales thermiques à charbon afin d'identifier les mécanismes qui contrôlent la libération d'ETs (chapitre 5).
Enfin en dernière partie (chapitre 6), nous avons testé l'immobilisation des contaminants (métaux et As) après l'apport de phases minérales et organiques à différentes teneurs, en étudiant la mobilité de ces éléments lors d'essais d'extraction chimiques en batch. Ces essais ont pour but de sélectionner les deux amendements les plus performants pour diminuer la mobilité des éléments traces sur deux sols de sites miniers, dont les caractéristiques (sources et niveau de pollution, structure du sol, pH, etc.) sont très différents. Afin de comprendre les mécanismes d'immobilisation après l'apport de ces amendements aux sols contaminés, nous avons ensuite identifié les phases métallifères ainsi que les phases solides néoformées (durant les essais d'extractions) dans les sols à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) couplé à des sondes de microanalyse X (EDS et WDS) et d'un microscope optique couplé à un spectromètre à fluorescence X. Enfin, nous étudierons la lixiviation des ETs en colonne de laboratoire non-saturée

après l'apport d'amendements dans les sols contaminés. Nous suivrons l'évolution de l'immobilisation en fonction du temps. Les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre, à savoir l'étude de la minéralogie, permettront d'avancer des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu en colonne de laboratoire non-saturée.

Chapitre 2

Synthèse bibliographique

Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes notions scientifiques abordées au cours de cette recherche.

La première partie présentera le comportement et la réactivité des éléments traces dans les sols ainsi que les méthodes permettant d'étudier leur devenir dans les sols. En deuxième partie de ce chapitre seront présentés les caractéristiques et modes de fonctionnement d'un système en zone non saturée, comprenant les écoulements et le transport des éléments. En dernière partie de ce chapitre, nous présenterons les différentes techniques de réhabilitation $in-situ$ des sites pollués par les éléments traces ainsi que les techniques d'immobilisation couramment appliquées.

2.1 Comportement et réactivité des éléments traces

2.1.1 Les éléments traces dans l'environnement

2.1.1.1 Définition et origine

Les éléments chimiques ont été séparés conventionnellement en éléments majeurs et en éléments traces (ETs). Les éléments chimiques sont appelés Éléments Trace (ETs) en raison de leur présence à des concentrations inférieures à 100 $mg\ kg^{-1}$ de matière sèche des organismes vivants (0,01 %) en science biologique (Geebelen *et al.*, 2003; Juste, 1988). En fait, beaucoup de ces éléments sont présents à des concentrations beaucoup plus faibles que cela. La plupart des ETs de l'environnement sont des métaux, comme par exemple le chrome, le cuivre, le manganèse, le

plomb, le mercure, le zinc... D'autres ETs appartiennent aux groupes des métalloïdes (arsenic, antimoine), des non-métaux (sélénium), des actinides (uranium), et des halogènes (iode et fluor).

Cinq éléments sont des éléments nutritifs essentiels (oligo-éléments) à l'état de traces dans les végétaux, les animaux et les êtres humains : le manganèse (Mn), le fer (Fe), le zinc (Zn), le cuivre (Cu) et le molybdène (Mo).
Le Cobalt (Co), le Chrome (Cr), le fluor (F), l'iode (I) et le nickel (Ni) dans les plantes ne sont pas des éléments nutritifs essentiels, mais les animaux ont développé une dépendance à l'égard de ces éléments pour l'utilisation dans les processus métaboliques. Bien que le rôle biologique de certains éléments ne soit pas entièrement déterminé, ils sont considérés comme des éléments traces bénéfiques.
Pour d'autres éléments, comme Pb, Cd et Hg par exemple il n'y a pas de preuve de leur fonction métabolique, ils ne sont donc pas essentiels (Adriano *et al.*, 2004). Par contre, tous ces éléments essentiels et non essentiels sont toxiques à partir d'une certaine concentration, fonction de l'élément et de l'organisme cible.

Les métaux et les métalloïdes sont présents naturellement dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère. Les principaux apports d'ETs dans les sols sont les intempéries, l'érosion, le dépôt de particules par le vent, les éruptions volcaniques, les feux de forêt et les sources biogéniques.
Toutefois, généralement les teneurs les plus importantes d'ETs dans les sols sont liées à l'activité humaine. Les principales sources anthropiques d'éléments trace dans les sols sont :

- **Pollution due aux retombées atmosphériques :** Combustion du charbon et de l'essence au plomb, des mines et inductries de métaux non-ferreux et ferreux, de l'incinération d'ordure ménagère, la production d'engrais phosphatés et de ciment, et la combustion du bois ;
- **L'épandage de déchets organiques :** de boues d'épuration, fumier et autres déchets organiques et sous-produits de l'agriculture et des industries alimentaires ;
- **Enfouissement de déchets :** industriels, y compris les boues de papier, les cendres volantes de charbon et de la cendre de bois ;
- **Pratiques agricoles :** Engrais phosphatés et de produits agrochimiques (pesticides).

Le sol joue le rôle de filtre pour les eaux souterraines et est la principale source d'ETs pour les plantes, les animaux et les humains. Des niveaux élevés d'ETs dans le sol constituent donc des risques pour l'environnement, la chaîne alimentaire et par conséquent la santé. Contrairement aux contaminants organiques, les ETs peuvent s'accumuler dans le sol car ils ne sont pas dégradables, ils peuvent alors être stockés dans le sol puis lessivés vers les nappes phréatiques.

2.1.1.2 Distribution dans les sols

Les ETs sont associés aux différents compartiments du sol où ils existent sous une variété de formes chimiques (Figure 2.2, 2.1).

Dans les sols naturels, la concentration moyenne en éléments trace est de l'ordre du $mg\ kg^{-1}$ (Tableau 2.1) ou inférieur à cette valeur. Dans la solution de sol, les éléments traces dissous peuvent exister dans leur forme simple (cations hydratés ou oxyanions), mais aussi sous forme de complexes organiques et inorganiques. En plus de la forme de l'élément dissoute, la solution du sol contient également des colloïdes et des matières particulaires fines en suspension qui peut représenter une fraction significative des ETs dans la solution du sol.

Tableau 2.1 : Concentrations moyennes en As, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni et Zn dans la croûte continentale et dans les sols $mg\ kg^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2010)

	Concentration moyenne dans la croute terrestre	**Moyenne mondiale dans les sols**
Arsenic As	1,8	6,83
Cadmium Cd	0,1	0,41
Chrome Cr	100	59,5
Cuivre Cu	55	38,9
Plomb Pb	15	27
Manganese Mn	900	488
Nickel Ni	20	29
Zinc Zn	70	70

Une fraction importante de la teneur totale en éléments traces est généralement associée à la phase solide du sol (organique ou minérale). Par exemple, un sol sec non contaminé peut présenter une concentration en Cd moyenne totale dans les sols de 0,8 $mg\ kg^{-1}$, alors que la concentration dans la solution de sol

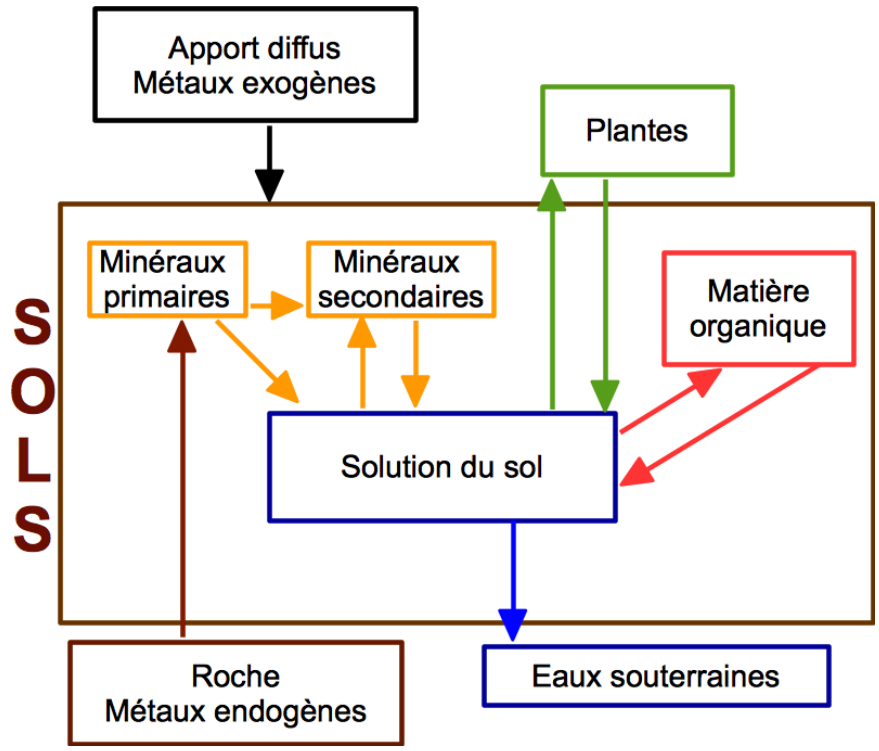


Figure 2.1 : Représentation schématique des répartition des éléments traces dans les sols.

varie de 0.01 à 5 $\mu g\ L^{-1}$. Ce qui représente moins de 0,00003% de l'échantillon total (Tack, 2010). Pourtant, cette minuscule fraction soluble peut avoir un impact important dans l'environnement.

En effet, c'est dans la solution du sol que les éléments transitent pour ensuite être absorbés par les organismes vivants (plantes, microfaune, microflore, flore).

Sur les phases solides du sol, les ETs peuvent être adsorbés ou complexés à la surface des composés solides, ou encore, inclus dans le réseau cristallin ou dans une strcuture amorphe. Les éléments traces qui sont superficiellement adsorbés par des composants solides (par exemple : les minéraux argileux, les oxydes de Fe et Mn ou la matière organique), sont, la plupart du temps, échangeables. Les ETs structurellement incorporés dans les minéraux du sol ne sont pas susceptibles de devenir disponibles. Ils peuvent être libérés sur de grandes échelles de temps lors de l'altération progressive des minéraux.

Les processus physiques, chimiques et biologiques du sol détermineront la spéciation, la redistribution et la mobilité des éléments traces. L'étude de la spéciation des ETs en solution consiste à identifier les différentes formes chimiques sous lesquelles ils sont présents en solution. Les différents processus d'altération

peuvent prendre d'une nanoseconde à plusieurs siècles. En raison de cette gamme de vitesses d'altération et comme le sol est constamment soumis à des conditions variables telles que des changements de températures et d'humidité, un sol n'est jamais en vrai équilibre chimique (Tack, 2010).

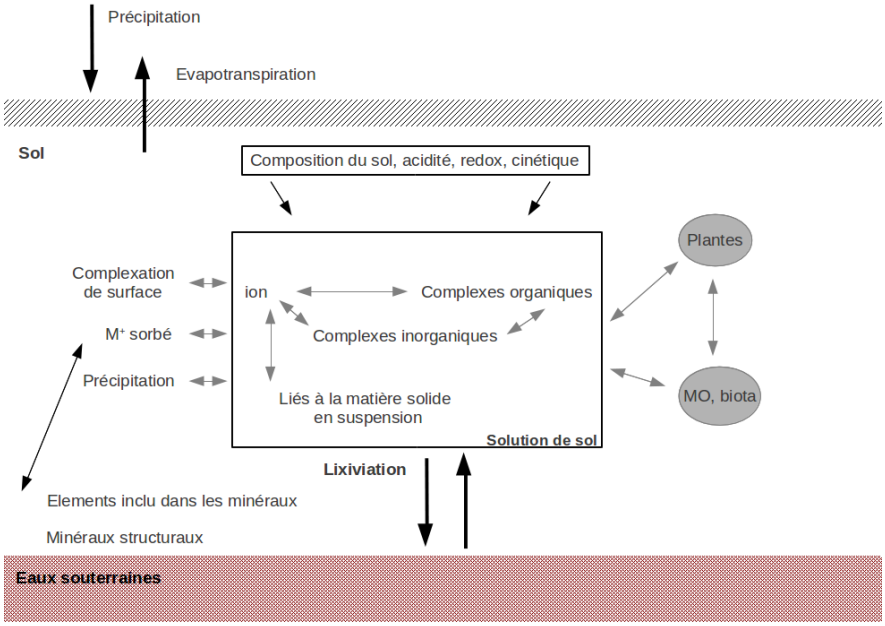


Figure 2.2 : Représentation schématique des différentes formes d'éléments traces dans le sol. La solution de sol est le vecteur central à travers lequel différentes formes d'éléments interagissent avec la phase solide du sol (modifié de Tack (2010))

2.1.1.3 Les facteurs influencant la mobilité des éléments traces

La mobilité d'un élément dans le sol désigne l'aptitude de celui-ci à passer d'une forme où il est retenu avec une certaine énergie dans une autre, où il est retenu avec une énergie moindre (Juste, 1988). Un ET peut ainsi passer successivement à des formes où il est de moins en moins énergiquement retenu, pour aboutir dans la solution du sol. Les principaux facteurs de l'environnement influençant la mobilité d'un ET dans le sol sont le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (*pe*), la capacité d'échange cationique (CEC) (Carrillo-Gonzalez *et al.*, 2006; Kabata-Pendias, 2010; Sauvé *et al.*, 2000). Ce dernier paramètre est lié à la quantité et à la qualité de la matière organique ainsi qu'au pourcentage et au type de minéraux argileux dans le sol. Un ET présent dans le sol sous une forme adsorbée sera plus mobile que celui d'un ET inclus dans le réseau cristallin d'un minéral du sol, car la liaison qui le retient à la phase solide du sol est de faible énergie.

Le pH de la solution du sol et le potentiel redox (pe) influencent directement et indirectement tous les processus chimiques, et par conséquent également le comportement des éléments traces dans le sol (Kabata-Pendias, 2010; Robinson *et al.*, 2006; Tack, 2010). L'effet combiné de pH et Eh sur la mobilité des ETs est complexe et spécifique à chaque élément (Kabata-Pendias, 2010).

Il est généralement considéré que le pH est la variable principale contrôlant la solubilité, la mobilité et le transport des ETs, car il contrôle la solubilité des oxydes, des carbonates et des phosphates. La solubilité des ETs peut être fortement affectée par de faibles changements de pH (Carrillo-Gonzalez *et al.*, 2006).

La solubilité des cations (Cd, Ni, Pb, Cr^{III}) augmente généralement avec une diminution du pH. Différents facteurs expliquent ce comportement (Tack, 2010) :

1. La compétition de sorption : Avec une diminution du pH de la solution du sol, il existe une augmentation de l'activité de H^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} et leurs hydroxydes chargés positivement dans la solution du sol . Ces cations seront en compétition avec des ETs pour les sites de sorption négatifs (Sauvé *et al.*, 2000) ;

2. La diminution de la charge négative des complexes de sorption dépend du pH : La quantité de sites de sorption négatifs décroît avec la diminution du pH. Les groupes OH sur les groupes fonctionnels des surfaces solides (minéraux ou organiques), sont neutralisés par protonation . Les charges positives sont créées par liaison covalente de H^+ sur les oxydes de fer hydraté et les groupes fonctionnels de manganèse, ou la matière organique. La charge globale négative sur les complexes de sorption diminue donc (Gerritse et van Driel, 1984) ;

3. La dissolution de constituants du sol : Plusieurs composants du sol deviennent instables avec la diminution du pH. Alors que le carbonate de calcium libre est stable uniquement dans les sols à pH supérieur ou égal à 7,5, les hydroxydes d'aluminium se dissolvent de manière significative pour des valeurs de pH en dessous de 5,5, et celles de Fe quand le pH est inférieur à 3,5 (Tack, 2010).

Inversement pour les éléments stables sous forme anionique (Cr^{VI}, As, Mo, Se) leur solubilité augmente avec le pH, c'est-à-dire pour des pH plus basiques. Les anions sont plus fortement adsorbés sur les sols à pH faibles, les surfaces devenant chargées positivement.

Le pH des sols superficiels varie entre 4 et 8, notamment en fonction de la roche mère. La présence de carbonates (roches mères carbonatées) ou de silicates

basiques (roches mères basaltiques), assure un tampon neutre à légèrement basique. En revanche, la présence de sulfates ou d'oxyhydroxydes de fer est plus propice à l'acidification des sols.

Le potentiel d'oxydo-réduction a également un rôle important sur la mobilité des ETs. Les processus d'oxydo-réduction sont décrits à l'aide de l'activité théorique des électrons qui, en phase aqueuse, quantifient la propension d'un milieu à céder des électrons. Celui-ci peut agir selon trois voies :

- par un changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même, ou
- d'éléments se liant à celui-ci (ligands), et
- par formation ou dissolution de phases porteuses.

Les accepteurs stables d'électrons dans les sols sont par ordre décroissant de potentiel rédox (Trolard *et al.*, 2002) : O_2, NO_3, $MnOOH$, $FeOOH$, SO_4 et CO_2. Le système $Fe^{II} - Fe^{III}$ joue un rôle clé en raison de l'abondance du fer et de sa tendance à former des complexes solubles plus ou moins stables (Trolard *et al.*, 2002).

Les conditions sont d'autant plus réductrices qu'un milieu est riche en matière organique, en raison de l'oxydation du carbone organique par les micro-organismes (Phillips et Greenway, 1997).

2.1.1.4 Comportement des métaux dans les sols

Goldschmidt (1920) a reconnu quatre grandes catégories : atmophile, lithophile, chalcophiles et sidérophiles d'éléments traces (tableau 2.2).

Les éléments **Atmophiles** sont généralement extrêmement volatiles (c'est-à-dire qu'ils forment des gaz ou des liquides à la surface de la Terre) et sont concentrés dans l'atmosphère et l'hydrosphère. Ce sont principalement les gaz nobles et Hg.

Les éléments **Lithophiles** sont ceux qui montrent une affinité pour les minéraux silicatés et les oxydes. Ces éléments font partie des groupes situés à chaque extrémité de la table périodique. Les éléments trivalents Bi, Cr, In, Se et le mercure divalent Hg (II), donnent des cations acides 'durs', peu déformables (Cations dont le centre accepteur d'électron est peu polarisable). Ils s'associent aux ligands $O2^-$ et OH^-.

Les éléments **Sidérophiles** ont une affinité avec le fer, ils font partie principalement des groupes 8, 9 et 10 des éléments (et leurs voisins). Les éléments As, Mo, Sb, Se, V et Cr sous la forme hexavalente, présentent dans les sols des valences élevées, ce qui leur confère des propriétés de cations durs. Avec plusieurs oxygènes, ils forment des complexes très stables, anioniques : arséniate AsO_4^{3-},chromate CrO_4^{2-}, ions sélénate SeO_4^{2-}, etc. Leur charge négative fait que leur mobilité augmente avec le pH. A pH neutre ou légèrement basique, ces anions peuvent être retenus au niveau de sites de surface d'oxydes de fer, d'aluminium ou de magnésium. Ces constituants peuvent être transformés, voir dissous dans des conditions fortement réductrices. La caractérisation de leur comportement dans l'environnement nécessite dans ce cas des études de spéciation (Ex : arsenic, chrome).

La spéciation est un paramètre essentiel de la solubilité de As et Cr :

- le $chrome^{VI}$ ou hexavalent est une forme beaucoup plus hydrosoluble et plus toxique que le $chrome^{III}$ et, par-là même, plus mobile ; - l'$arsenic^{III}$, de même, est beaucoup plus hydrosoluble que l'$arsenic^{V}$.

Éléments **chalcophiles** réagissent sous la forme de cations divalents avec les donneurs d'électrons déformables tels que l'ion sulfure S^{2-} et certaines formes du phosphore et de l'azote, mais aussi (plus faiblement) qu'avec l'oxygène ou l'eau. La plupart des éléments qui sont sidérophiles sont généralement aussi un peu chalcophiles et vice versa. Les éléments chalcophiles sont principalement les groupes 11, 12 et les groupes d'éléments plus lourds 13 à 16.
Les éléments Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Tl et Zn répondent le mieux à la définition des "métaux lourds" (poids atomique lourd). Cependant dans les milieux naturels superficiels tels que les sols, ils forment souvent des oxydes et hydroxydes, des carbonates, des complexes organiques au niveau de sites ligands tels que COO^-, ainsi que des complexes de surfaces avec des sites FeO^- et AlO^- des oxydes métalliques majeurs.

La règle chimique principale qui gouverne la dynamique des métaux de ce groupe est leur solubilité ; leur mobilité diminue lorsque le pH augmente. En effet, les oxydes et les carbonates sont plus solubles en milieu acide, et les complexes formés avec les oxydes ferriques ou les acides humiques insolubles sont plus stables à pH basique.

Dans des conditions très réductrices, les métaux peuvent être immobilisés sous forme de sulfure insoluble. Dans les conditions ordinaires des sols, Cd, Ni ,Tl et Zn sont les éléments les plus mobiles de ce groupe.

Tableau 2.2 : Classification geochimique des élements traces (Kabata-Pendias, 2010).

Siderophile	**Chalcophile**	**Lithophile**
6 : Mo	**5 :** (Ta)	**1 :** Li, Rn, Cs
7 : Re	**6 :** (Mo)	**2 :** Be, Sr, Ba, Pa
8 : Fe, Ru, Os	**8 :** Fe, Ru	**3 :** Sc, Y, Lanthannides, Actinies
9 : Co, R, Ir	**9 :** (Co)	**4 :** Ti, Zr, Hf
10 : Ni, Pd, Pt	**10 :** (Ni), (Pd), (Pt)	**5 :** V, Nb, Ta
11 : Au	**11 :** Cu, Ag	**6 :** Cr, Mo, W
14 : Ge, Sn, (Pb)	**12 :** Zn, Cg, Hg	**7 :** Mn
15 : As	**13 :** Ga, In, Tl	**8 :** (Fe)
	14 : (Ge), (Sn), Pb	**9 :** (Co)
	15 : As, Sb, Bi	**10 :** (Ni)
	16 : Se, Te	**12 :** (Zn), (Cd)
		13 : B
		14 : (Ge), (Sn), (Pb)
		15 : (As)
		17 : F, Cl, Br, I

Les chiffres en gras sont des groupes du tableau périodique des éléments.
Les symboles entre parenthèse sont donné pour une forme de l'élément et non pour la forme principale.
***Siderophile :** fréquement associé au fer en solution.*
***Chalcophile :** fréquement associé au soufre en solution.*
***Lithophile :** fréquement associé sillicates en solution.*

2.1.2 Réactivité : Phase solide - Phase liquide

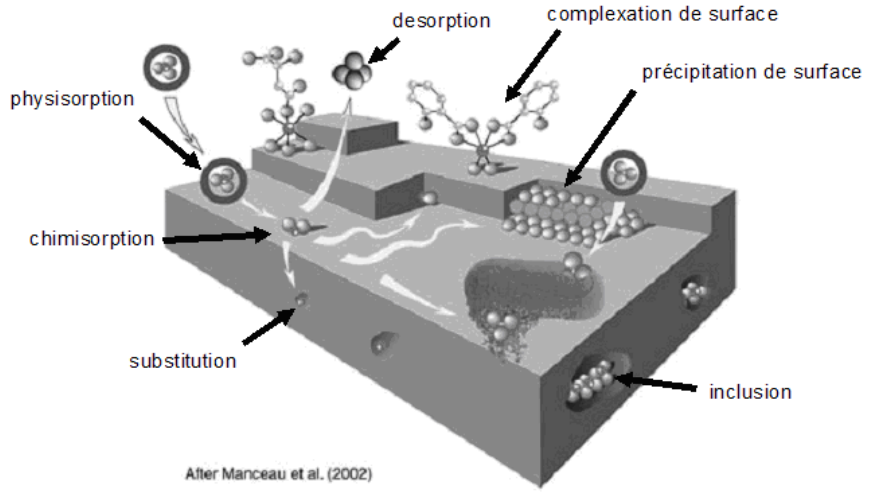


Figure 2.3 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (Manceau *et al.*, 2002).

Les ETs peuvent être transférés de la phase solide du sol à la solution de sol et vers les compartiments de l'environnement. Ils se trouvent dans 5 compartiments différents (Baize et Tercé, 2002; Kabata-Pendias Alina, 2000; Sappin-Didier, 1995; Tack, 2010) :

1. compartiment soluble, eau (solution de sol) ;
2. compartiment échangeable (ions fixés par des charges électriques dans les particules du sol) ;
3. compartiment adsorbé, chélaté ou complexé par la matière organique ;
4. compartiment des minéraux secondaires ou des oxydes métalliques insolubles ;
5. compartiments des minéraux primaires.

Pour éviter ou réduire ces transferts, nous avons besoin de comprendre précisément la spéciation et les mécanismes qui contrôlent ceux-ci des phases solides vers la solution de sol et ses compartiments. Les éléments traces peuvent être fixés par les différentes phases du sol grâce à des mécanismes tels que : l'échange ionique (ou adsorption non spécifique), l'adsorption spécifique (complexation de surface) sur les phases minérales, la complexation avec la matière organique, la

précipitation, co-précipitation et la diffusion (figure 2.3) (Adriano *et al.*, 2004; Manceau *et al.*, 2002).

Les principaux constituants des sols susceptibles de fixer les éléments traces métalliques sont les argiles, les carbonates, les (hydr)oxydes des métaux principalement ceux de fer ou de manganèse, la silice, et la matière organique.

Selon les conditions physico-chimiques du milieu un processus peut être prédominant, par rapport aux autres, mais il n'est jamais seul et il est souvent difficile pour les milieux complexes tels que les sols de déterminer quels mécanismes sont à l'origine de la fixation des ETs sur le sol (Carrillo-Gonzalez *et al.*, 2006). Ces différents mécanismes de rétention sont développés dans les paragraphes suivants.

2.1.2.0.1 Sorption

Dans la solution, les espèces chargées (ions) sont attirées à la surface de constituants chargés du sol par attraction électrostatique (si les charges sont opposées) et/ou par la formation de liaisons spécifiques. La sorption des espèces chargées est généralement regroupée en adsorption (ou rétention) spécifique et non spécifique (Hlavackova, 2005).

L'adsorption non spécifique est un processus qui équilibre la charge des ions sur les particules du sol par attraction électrostatique, alors que l'adsorption spécifique implique la formation d'une liaison chimique entre les ions et les sites de sorption à la surface du sol (Adriano *et al.*, 2004).

Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

Adsorption non spécifique

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type *force de Van der Waals*. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. La présence de charges à la surface du solide provient soit de la substitution isomorphique au sein du réseau cristallin (remplacement d'un cation trivalent par un divalent par exemple), soit l'hydratation des surfaces des oxydes, à l'origine des groupements hydroxydes (OH) de surfaces :

$$\equiv SOH^{2+} \leftrightarrows SOH + H^{+} \tag{2.1}$$

$$\equiv SOH \leftrightarrows SO + H^+ \tag{2.2}$$

$\equiv$ représente la surface du solide.

Afin de maintenir l'électroneutralité, une quantité équivalente de charges positives viennent compenser les charges négatives. La présence de ces contre-ions à la surface du solide forme une couche diffuse, qui avec la surface constituent la double couche électrique. Le cation forme avec sa sphère d'hydratation un **complexe de sphère externe**.

L'adsorption physique est généralement facilement réversible (Manceau *et al.*, 2002). La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique). Ils peuvent être mis en solution suite à un apport d'ions compétiteurs présentant de plus grandes affinités pour le sol et par l'augmentation de la force ionique (c'est-à-dire l'augmentation de la concentration des ions en solution, qui favorise l'échange ionique).

Adsorption spécifique :

Les cations et les anions adhèrent à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes et cela abouti à la formation de **complexes de sphère interne** (également appelé chimisorption). Comme les liaisons covalentes dépendent de la configuration des électrons, des groupes de surface et de l'ion complexé, il est approprié de considérer la complexation (Section 2.1.2.0.2) de sphère interne comme une adsorption spécifique (Hlavackova, 2005).

Les réactions d'adsorption spécifique font intervenir principalement les groupements OH. Ces sites de surface peuvent jouer un rôle de ligands vis-à-vis d'un cation (M^{+2}) en échangeant des protons :

$$\equiv SOH + M^{2+} \leftrightarrows \equiv SOM^+ + H^+ \tag{2.3}$$

$$2 \equiv SOH + M^{2+} \leftrightarrows (\equiv SO)^2M + 2H^+ \tag{2.4}$$

Dans le cas de l'adsorption d'un anion (A^{2-}), le mécanisme se traduit par un échange de OH^- :

$$\equiv SOH + A^{2-} \leftrightarrows \equiv SA^- + OH^- \tag{2.5}$$

$$2 \equiv SOH + A^{2-} \leftrightarrows \equiv S_2A + 2OH^- \tag{2.6}$$

Ce processus dépend fortement du pH. Les complexes formés, entre cations et sites-ligants, sont plus stables quand le pH augmente et inversement dans le cas des anions. L'adsorption spécifique se déroule en plusieurs étapes : dans un premier temps, il y a adsorption de surface puis diffusion et adsorption interne. Les (oxy)hydroxydes métalliques et les aluminosilicates amorphes sont les principaux constituants du sol qui interviennent dans les réactions d'adsorption spécifique (Hlavackova, 2005). L'adsorption spécifique par complexation de sphère interne fixe plus fortement les éléments traces métalliques sur les surfaces solides que la complexation de sphère externe, mais reste réversible.

2.1.2.0.2 Complexation

La complexation est une liaison chimique entre un ion dissous et une molécule organique (COOH par exemple) ; l'association résultante, nommée complexe, reste sous forme dissoute (Adriano *et al.*, 2004). Dans les sols, le complexant majeur est la matière organique. Les groupes de surface de ces substances se comportent comme des ligands organiques complexants. Une réaction de complexation se produit quand un cation métallique réagit avec un anion ayant une fonction de ligand. Les ligands sont des atomes possédant une paire d'électrons libres. Ce sont généralement des éléments non-métalliques, électronégatifs donneurs d'électrons comme O, N et S.

La complexation augmente la mobilité des éléments traces dans la solution de sol, car les complexes peuvent transiter dans le sol avec une faible rétention. Cette rétention est d'autant plus faible que la molécule organique est petite donc plus mobile (Atteia, 2005).

2.1.2.0.3 Précipitation - dissolution

La précipitation ou la dissolution jouent un rôle très important dans la chimie des sols, particulièrement dans la régulation des éléments majeurs comme le calcium, les carbonates et les silicates, mais également dans la rétention des ETs. La précipitation est définie comme le passage à l'état solide d'un des solutés d'une solution (un produit dissous se transforme en état solide) selon l'équilibre (Arnaud *et al.*, 2004) :

$$nM^{m+}_{(aq)} + mX^{n-}_{(aq)} \Leftrightarrow M_nX_{m(aq)} \Leftrightarrow M_nX_{m(s)} \tag{2.7}$$

$$K_s = \frac{a^n(M^{m+})_{(aq)} * a^m(X^{n-})_{(aq)}}{a(M_nX_m)_{(s)}} \tag{2.8}$$

Où K_s est le produit de solubilité de la réaction d'équilibre et a l'activité.

S'il s'agit d'une phase pure, par convention, l'activité de la phase solide est égale à 1, donc l'équation peut être simplifié :

$$K_s = a^n(M^{m+})_{(aq)} * a^m(X^{n-})_{(aq)} \tag{2.9}$$

Dans le cas où les solutions des solutés sont très diluées, les coefficients d'activité sont proches de 1 et les activités peuvent être remplacées par les concentrations. Le produit de solubilité d'une réaction donnée détermine les activités (ou les concentrations, si les solutions sont diluées) en cations et en anions pouvant être présents dans la solution. Quand la solution devient sursaturée, le produit de solubilité est dépassé et la précipitation a donc lieu (Arnaud *et al.*, 2004).
La précipitation apparaît comme le procédé prédominant d'immobilisation des métaux dans les sols alcalins, en présence d'anions tels que le sulfate, le carbonate, en particulier lorsque la concentration de l'ion métallique est élevée (Adriano *et al.*, 2004).

Dans le milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous la forme d'hydroxydes et de carbonates. La précipitation est généralement favorisée par des pH neutres ou élevés, car la concentration en solution des ions d'hydroxyde ou de carbonate augmente avec le pH. Elle est souvent associée au processus d'oxydoréduction, comme par exemple la dissolution des minerais des oxydes de fer(III) dans des conditions réductrices (Hlavackova, 2005).

2.1.3 Évaluation de la localisation des ETs pour étudier la mobilité

La mobilité des ETs dans les sols est principalement déterminée par la spéciation ou par la répartition des métaux entre les différentes phases du sol plutôt que par la concentration totale des éléments. Ainsi, la concentration totale en ETs dans les sols fournit des informations limitées et ne révèle pas la capacité du sol à retenir ou libérer ces éléments. Il est difficile de décrire précisément l'équilibre entre la solution et un système complexe comme le sol. Plusieurs approches peuvent être utilisées pour étudier ces équilibres. Les approches peuvent être classées en deux catégories : les techniques physiques et les techniques chimiques. Les méthodes physiques sont aptes à identifier les phases minérales présentes dans le sol et même directement à déterminer l'interaction des métaux avec des composants de sol isolé (tels que la diffraction des rayons X, l'EXAFS, la fluorescence, et la spectroscopie d'absorption) (Manceau *et al.*, 2000). Dans le cas des méthodes chimiques, l'élément est sorti de son contexte structural par attaques chimiques et son analyse est indirecte dans la mesure ou elle est réalisée dans la solution.

Une autre façon de déterminer la mobilité des métaux est la méthode de dilution isotopique qui a été utilisé depuis de nombreuses années pour mesurer la réactivité des différents éléments dans les sols. Celle-ci permet de mesurer le pool de métal labile, à savoir la quantité de métal dans le sol en équilibre rapide avec la solution de sol. Les variations de concentration de la solution du sol peuvent être décrites par une cinétique d'échange isotopique qui fournit une estimation satisfaisante de la fraction échangeable.

Pour isoler les phases plus homogènes, une étape de fractionnement granulométrique est possible avant les analyses chimiques ou physiques (Sivry, 2008). Dans ce cas, l'objectif est d'identifier la nature des constituants du sol et de caractériser leur réactivité envers les ETs. Les études dans lesquelles les approches physiques et chimiques ont été combinés sont généralement limités à la spéciation du Zn (Ahnstrom et Parker, 2001; Leguédois *et al.*, 2004; Roberto Terzano, 2007; Sarret *et al.*, 2004).

2.1.3.1 Méthodes chimiques

2.1.3.1.1 Extractions simples et séquentielles

La spéciation des métaux dans les sols est souvent étudiée en utilisant des procédés d'extraction simple ou séquentielle. Ces méthodes sont utilisées en faisant

l'hypothèse où il est possible de fractionner les différentes masses d'éléments traces en utilisant une ou plusieurs étapes d'extraction avec des réactifs chimiques de forces différentes, des temps de réaction, températures et pH variés (Adriano *et al.*, 2004). Bien que ces expériences fournissent des informations sur la capacité de fixation d'échantillons de sol, ils n'identifient pas l'état chimique du contaminant métallique. Il s'agit d'une approche pragmatique pour déterminer la réactivité des éléments traces dans les sols contaminés (Manceau *et al.*, 2000; Sappin-Didier, 1995). Ces méthodes ont été remises en question parce que l'espèce opérationnellement définit ne reflète pas nécessairement la nature exacte du métal.
Traditionnellement, l'extraction simple et des procédures d'extraction séquentielles sont utilisées pour la caractérisation de la phase solide, c'est à dire l'estimation de la distribution de différentes formes chimiques d'un élement entre les phases solides dans les sols.
Ces méthodes ont l'avantage d'être facile à mettre en oeuvre.

Extraction simple ou sélèctive :
L'extraction simple consiste en la mise en solution d'une espèce chimique à l'aide d'un extractant chimique.

Quatre types de solutions d'extraction sont principalement utilisés en fonction de l'objectif : l'eau déionisée (soluble), les solutions salines (échange d'ions), les acides dilués (lié au carbonate) et les complexants organiques (Tableau 2.3).

Cette méthode est couramment employée dans les sciences du sol en vue de prédire la disponibilité des ETM pour les plantes (Adriano *et al.*, 2004; Basta et Gradwohl, 2000; Frérot *et al.*, 2003; Hettiarachchi et Pierzynski, 2004; Negim *et al.*, 2012; Qiu *et al.*, 2012). Cette approche est bien établie pour les principaux éléments (Cu, Zn, Fe, Ni, Pb etc.). Elle est souvent appliquée dans des études pour étudier le comportement physico-chimique des ETM dans les sols (Ahnstrom et Parker, 2001; Boisson *et al.*, 1999; Kuo *et al.*, 2006; Roberto Terzano, 2007; Sipos *et al.*, 2005; Tóth, 2005). Plusieurs protocoles ont été développés pour ce type d'extraction pendant les dernières décennies. Les conditions expérimentales mises en œuvre pour tester la valeur prédictive des solutions d'extraction sont particulièrement variées.

Extraction séquentielle :
L'extraction séquentielle consiste à la mise en solution des espèces chimiques présentent dans un échantillon de sol sous l'action de plusieurs réactifs qui sont ajoutés successivement au même aliquote de sol.

L'un des premiers protocoles élaboré pour la détermination de la répartition des métaux dans les différentes phases d'un sédiment a été réalisé par Tessier *et al.* (1979). Cette méthode a été adaptée et appliquée à divers sols au cours de nombreuses études (Ahnstrom et Parker, 1999; Basta et Gradwohl, 2000; McGrath, 1996) et de nombreux réactifs ont été testés (Tableau 2.3).

Tableau 2.3 : Réactifs d'extraction des éléments traces du sol (Cornu et Clozel, 2000; Juste, 1988)

Réactif	**Forme supposée concernée**
Eau	**Soluble**
Chlorures de Ca, Na, Ba et Mg Nitrates de Ca, Na, Mg et NH_4	**Echangeable**
Acide oxalique dilué (différents pH) Acide acétique dilué (différents pH)	**Carbonates**
Hydroxylamine	**Formes oxydées**
Eau oxygénée Pyrophosphate de Sodium	**Matière organique**
Agents chélatants (EDTA) Agents chélatants (DTPA) Agents chélatants (EDDHA)	**Matière organique et oxydes**
Chlorohydrate d'hydroxylamine + acide acétique HCl (0.25 mol/L à 50/60 ˚C) Réactif de TAMM (oxalate d'ammonium + acide oxalique)	**Oxydes amorphes**
Hydroxylamine-HCl + acide acétique Acide acétique à 90C Reactif de TAMM sous UV	**Oxydes cristalllisés**
Acide chlorhydrique Acide nitrique Acide chlorhydrique + acide nitrique (eau régale) Acide fluorhydrique	**Fortement liée ou totale**

Ces extractants permettent d'identifier les métaux détenus dans l'une des fractions suivantes : **soluble**, **échangeable**, **lié aux sulfures et carbonates**, **lié à la matière organique** aussi appelée oxydable, **lié aux oxydes** aussi appelée réductible, et résiduelle ou **lié aux minéraux**.

Bien que ces expériences fournissent des informations sur la capacité de fixa-

tion d'échantillons de sol, ils n'identifient pas l'état chimique (spéciation) du contaminant métallique. Il s'agit d'une approche qualitative pour déterminer la spéciation des éléments traces dans les sols contaminés. Ces méthodes ont été remises en question parce que l'extraction définit ne reflète pas nécessairement la nature exacte de la quantité d'élément retenu par une phase (Cornu et Clozel, 2000).

2.1.3.1.2 Echange isotopique

Une autre façon de déterminer la mobilité des métaux est la méthode de cinétique d'échange isotopique qui a été utilisée depuis de nombreuses années pour mesurer la réactivité des différents éléments dans les sols. Cela permet de suivre, à l'aide d'un traceur radioactif ou stable, le devenir de l'élément d'un compartiment du sol à la solution de sol, à savoir la quantité de métal dans le sol en équilibre rapide (de la minute à quelques heures) avec la solution de sol (Sappin-Didier *et al.*, 2002; Sivry, 2008). Les variations de concentration de la solution du sol peuvent être décrites par une cinétique d'échange isotopique qui fournit une estimation satisfaisante de l'élément échangeable (Nolan *et al.*, 2005).

La cinétique d'échange isotopique consiste à introduire dans un système sol-solution à l'équilibre un isotope radioactif (ou stable) de l'élément que l'on cherche à caractériser et à suivre l'évolution des échanges en fonction du temps (Sivry *et al.*, 2011). Le système étant à l'état stationnaire, la diminution de la radioactivité dans la solution au cours du temps est attribuée à un échange homo-ionique entre les ions radioactifs ajoutés à la solution et les ions stables échangeables localisés sur la phase solide (Sappin-Didier *et al.*, 2002). L'hypothèse est que l'isotope et l'ion stable ont le même comportement dans le système sol-solution.

Les temps d'interaction courts définissent donc les compartiments labiles, à échanges rapides, contrairement aux temps longs qui correspondent à des échanges lents (Geebelen *et al.*, 2006). Ainsi, on peut émettre l'hypothèse que les échanges rapides correspondent à des mécanismes de sorption de type adsorption, et les échanges longs à des mécanismes de sorption de type complexation, précipitation, voir diffusion dans le réseau cristallin des minéraux (Sivry, 2008).

2.1.3.2 Méthodes physiques

2.1.3.2.1 Méthodes spectroscopiques

Les méthodes physiques sont aptes à identifier les phases minérales présentes dans le sol et même directement à déterminer l'interaction des métaux avec des composants du sol (Manceau et al. 2000).

Les caractérisations par diffractométrie (DRX) et spectroscopie incluant MEB, μPIXE, XANES, EXAFS et bien d'autres, permettent de s'affranchir des artéfacts des extractions chimiques. Elles apportent surtout des informations complémentaires sur la minéralogie des solides cristallisés (DRX, EXAFS), la répartition des éléments minéraux à l'échelle infra-millimétrique (par MEB, μfluorescence X, ou μPIXE), et sur la composition chimique à l'échelle moléculaire (RAMAN, NRA, XANES, EXAFS...) (Tableau 2.4).

A l'exception de la DRX et de la spectroscopie RAMAN, ces techniques font toutes appel à l'excitation des éléments qui composent l'échantillon par un rayonnement incident (photon X, infra-rouge, électrons, particule α, neutron...). Après excitation, l'élément réémet un rayonnement d'une énergie caractéristique pour revenir à son état normal. C'est ce spectre d'énergie qui est détecté et analysé.

Ces analyses permettent souvent de mieux comprendre le rôle de la structure du sol sur la répartition des ETs (localisation des ETs par rapport à la porosité, enrobage de grain par des précipités de surface...) et donc de mieux comprendre les transformations minéralogiques successives des matériaux. Elles ont une excellente résolution spatiale : elle peut permettre l'identification de grains de quelques μm de diamètre. Sa sensibilité est fonction de la répartition des ETs dans l'échantillon et de la nature de la matrice qui peut réabsorber certains photons émis.

Les méthodes spectroscopiques peuvent donc être un atout afin de mieux identifier les phases porteuses d'éléments traces et donc leurs disponibilité.

Tableau 2.4 : Quelques méthodes spectroscopiques d'intérêt et leurs caractéristiques

Techniques	Sigle usuel	Source d'excitation	Emission	Information
Microscopie électronique à Balayage	MEB-SEM	Electrons Primaires	Electrons (rétrodiffusés et secondaires) (Rayons X)	Contraste topographique Contraste de nombre atomique Contraste cristallin Contraste potentielle Contraste magnétique
Microscopie électronique en transmission (par balayage)	TEM (STEM)	Electrons Primaires	Electrons transmis Electrons diffracté (Rayons X)	Structure cristallographique Diagramme de diffraction Image
Microanalyse X	EPMA	Electrons primaires	Rayons X	Analyse élémentaire quantitative cartographie X Profil de concentration
Spectrométrie d'adsorption infra-rouge et Raman	IR	Photons primaires (IR, laser)	Photons transmis	Spectre d'adsorption Analyse moléculaire

2.1.4 Contamination métallique issue de l'exploitation minière

Les activités métallurgiques ont conduit depuis de très nombreuses années (quelques fois depuis de millénaires) à contaminer les sols. Ces sols représentent alors une préoccupation environnementale importante. On sait que le danger pour l'environnement est plus déterminé par la mobilité des ETs que par la concentration totale dans le sol. Comme nous l'avons vu précédemment, la mobilité des métaux est liée à la spéciation, la localisation et la réactivités des ETs (Alloway, 1995).
Les terrils se composent d'une grande variété de composés métalliques (Ghorbel Ben Abid, 2012; Sivry *et al.*, 2010) y compris le verre, des silicates, des oxydes et des sulfures.
Dans ce contexte, la libération potentielle d'ETs dépend de la stabilité des phases métallifères (Ettler *et al.*, 2004; Parsons *et al.*, 2001; Piatak *et al.*, 2004).

Seules quelques études fournissent des informations sur la composition chimique précise des phases majeures trouvées sur les sites miniers métallifères et de leur réactivité.

Étant donné que les métaux traces sont généralement présents en faibles concentrations dans le sol, la caractérisation directe de leur spéciation dans cette matrice multiphasique est difficile. Bien que cette information puisse être fournie par spectroscopie d'absorption des rayons X pour Zn (Ghorbel Ben Abid, 2012; Sivry *et al.*, 2010), la compréhension de la spéciation des ETs ainsi que leur réactivité se font essentiellement à l'aide de méthodes indirectes telles que les extractions chimiques.

Le tableau 2.5 présente les minéraux souvent rencontré sur les sites miniers. Comme nous pouvons le voir, les ETs se trouvent souvent sous formes de sulfures, de carbonates de sillicates et d'oxydes.

Tableau 2.5 : Minéraux rencontrés en sites miniers.

	Classe minéralogique				
Sites	**Carbonates**	**Silicate**	**Sulfates**	**Sulfures**	**Oxy-hydroxydes de Fe**
Jebel Ressas	Calcite (a)	Hémimorphite	Gypse	Sphalérite	Oxydes de Fe
	$CaCO_3$	$Zn_4Si_2O_7(OH)_2$ (H_2O)			en bordure de
Tunisie	Smithonite	Willémite	Barytine	Galène	Smithonite
	$ZnCO_3$	Zn_2SiO_4	$BaSO_4$		unique porteur
(1)	Cérusite		Célestine	Pyrite	d'As
	$PbCO_3$		$SrSO_4$		
	Strontianite plombifère				
	$(Sr, Pb)CO_3$				
	Hydrozincite				
Viviez		Willemite %		Pyrite	Wustite
Aveyron		Zn_2SiO_4		FeS_2	FeO
France		Melilite H1		Sphalérite	Spinel
(2)		(a)		(Zn, Fe)S	(b)
				Sulfures multimetalliques	Hematite
					Fe_2O_3
					Oxyhydroxide de Fe
					FeOOH
					Oxydes multimetalliques
					Franklinite
					$ZnFe_2O_4$

** phases pures ou associées à la calcite 1 pouvant contenir des cations secondaires,.*

% entoure les particules de quartz, H1 inclu dans particule de sphalérite

(1) Ghorbel Ben Abid (2012)

(2) Sivry et al. *(2010)*

(a) $(Ca, Na)_2(Mg, Fe^{2+}, Al, Si)_3O_7$ *(b)* $(Fe^{2+}, Zn, Mg)(Fe^{3+}, Al, Ti)_2O_4$

2.2 La zone non-saturée du sol

2.2.1 Transport dans la zone non saturée

2.2.1.1 la Zone Non Saturée (ZNS)

La zone non saturée (ZNS) comprend l'ensemble des niveaux du sous-sol et du sol situés au-dessus de la nappe. La zone non saturée des sols est un milieu poreux triphasique constitué : d'une matrice solide, d'une phase liquide et d'une phase gazeuse. Elle est située à une position centrale dans les échanges avec les autres compartiments (atmosphère, biosphère, eau souterraine).
La phase liquide est située dans les pores de la matrice et joue un rôle primordial dans le transfert des substances dans le profil du sol. En effet, la ZNS a un caractère spécifique, puisqu'elle est variablement saturée. Cela signifie que les pores du sol sont en partie remplis d'eau et en partie remplis d'air. Cette proportion eau-air varie en fonction du temps et de la profondeur, elle est exprimée par le taux de saturation, et conditionne les écoulements dans le sol.
La zone non saturée présente deux aspects spécifiques vis-à-vis des transferts d'éléments. D'une part, cette zone peut stocker l'eau et des substances dissoutes, et d'autre part, un drainage rapide en profondeur de la fraction mobile de l'eau est possible, conditionnant la réalimentation des nappes ou en fonction de sa composition la contamination des réserves en eau.

2.2.1.1.1 Les forces qui régissent les écoulements dans la zone non-saturée

De façon très schématique, il existe différents types d'eau dans les sols (Figure 2.4). Chaque type d'eau est contrôlé par une force différente et se comporte différemment dans le sol :

- **L'eau gravitaire** est l'eau qui est accessible avec des dispositifs impliquant la gravité. Elle se trouve dans les macropores et se déplace dans un sol bien drainé et alimente les nappes d'eau souterraines. Elle n'est pas considérée comme disponible pour les plantes lors de transferts rapides ;

- **L'eau capillaire** est logée dans les micropores. Elle est piégée dans le sol par les forces d'adhésion liquide-solide (attraction des molécules d'eau aux particules de sol). La quantité d'eau retenue est fonction de la taille des pores et de la porosité. Ainsi, la tension (mesurée en bar) augmente à mesure que le sol s'assèche ;

- **L'eau hygroscopique** maintenue par des forces d'adsorption, forme des films très minces autour des particules de sol et n'est pas disponible pour les plantes. Elle n'est pas présente dans les pores, mais à la surface des particules des sols.

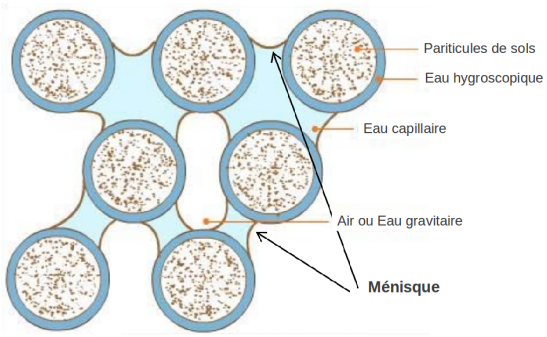


Figure 2.4 : Les types d'eau du sol.

Les transferts de ces différents types d'eaux sont contrôlés par deux forces : la gravité et le potentiel capillaire ou succion (Smith, 1983), qui définissent la direction des écoulements.

Pour décrire les forces qui régissent le déplacement de l'eau dans le sol, on utilise la notion de potentiel (Hillel, 1980). La force motrice de l'écoulement en conditions non saturée est un gradient de potentiel total, résultant de la somme des potentiels de pression capillaire et de gravité. Lorsque le potentiel est exprimé par unité de poids d'eau, le potentiel total est appelé charge hydraulique H.

Les particules de sol exercent également une force sur l'eau qui découle des phénomènes de capillarité (Atteia, 2005). Les agrégats contiennent de l'eau à une pression inférieure à la pression atmosphérique et retiennent cette eau. Cette «pression négative», est généralement convertie en **«succion»** positive (Musy et Soutter, 1991) selon l'équation 2.10. C'est cette force qui permet l'écoulement dans la zone sèche du sol, où la résistance à l'écoulement est très importante (Musy et Soutter, 1991).

$$\psi = -h = (Pa - Pw)g\ \varrho_w \tag{2.10}$$

Où ψ est la succion de l'eau (m de hauteur d'eau), h : pression de l'eau dans le sol exprimée en colonne d'eau équivalente (m de hauteur d'eau), Pa est la pression atmosphérique (Pa), Pw est la pression de l'eau dans le sol (Pa), g le champ de pesanteur ($m\ s^{-2}$), et ϱ_w la masse volumique de l'eau ($kg\ m^{-3}$).

Il existe des taux d'humidité à connaître. La "capacité au champ" (appelée aussi capacité de rétention en eau du sol), *cc*, correspond à la teneur en eau du sol après que l'excédent d'eau ait été drainé et que l'écoulement vers le bas soit pratiquement nul. La capacité au champ correspond à la transition de la phase de drainage rapide à la phase de drainage lent (Atteia, 2005; Musy et Soutter, 1991).

De la même manière, le point de flétrissement correspond à la teneur en eau du sol en-deçà duquel la force de capillarité dépasse celle que la plante peut générer pour extraire l'eau nécessaire à sa croissance (Musy et Soutter (1991), *pf*). Le domaine de teneur en eau exploitable par les plantes, entre θ_{cc} et θ_{pf}, est la "réserve utile" (RU, Atteia (2005)).

2.2.1.2 Transport d'ETM dans la zone non saturée

L'eau pénètre dans le sol par infiltration (à partir d'un événement de précipitation) (Figure 2.5) et traverse le sol via le drainage par gravité (Figure 2.6). Par la suite l'eau infiltrée dans le sol est redistribuée. Cela comprend la quantité d'eau exfiltrée (par évapotranspiration de la couche supérieure du sol), la remontée capillaire (mouvement vers le haut de la zone saturée vers la zone non saturée par capillarité ou succion), et les transferts latéraux (Musy et Soutter, 1991).

Au cours d'une période de pluie, des quantités d'eau importantes s'accumulent dans les horizons superficiels des sols (Figure 2.6 droite). Ceci conduit rapidement à un potentiel de succion faible, proche de 0, en surface. Le sol étant saturé en surface et sec juste en dessous, la différence de potentiel conduit à un flux d'eau descendant. Au cours des premières heures, le front d'humidité est très marqué et se déplace rapidement. Au fur et à mesure de l'infiltration le gradient de potentiel diminue et l'eau descend plus lentement (Atteia, 2005).
Le transport de polluants est conditionné par cette dynamique épisodique et hétérogène (Figure 2.6). Une descente rapide de polluants vers la nappe est possible au cours des périodes d'infiltration ; alors que durant la majeure partie de l'année les polluants seront stockés dans les premiers horizons de sols et leurs dynamiques seront liées à la chimie du milieu plutôt qu'aux écoulements.

2.2.1.2.1 Flux d'eau

Il est souvent nécessaire d'estimer le déplacement (flux) de l'eau et de solutés qui va se produire au cours d'une période donnée.

Le flux d'eau est défini comme une masse d'eau se déplaçant à travers une unité de surface de section transversale du sol pour une période de temps (Klute

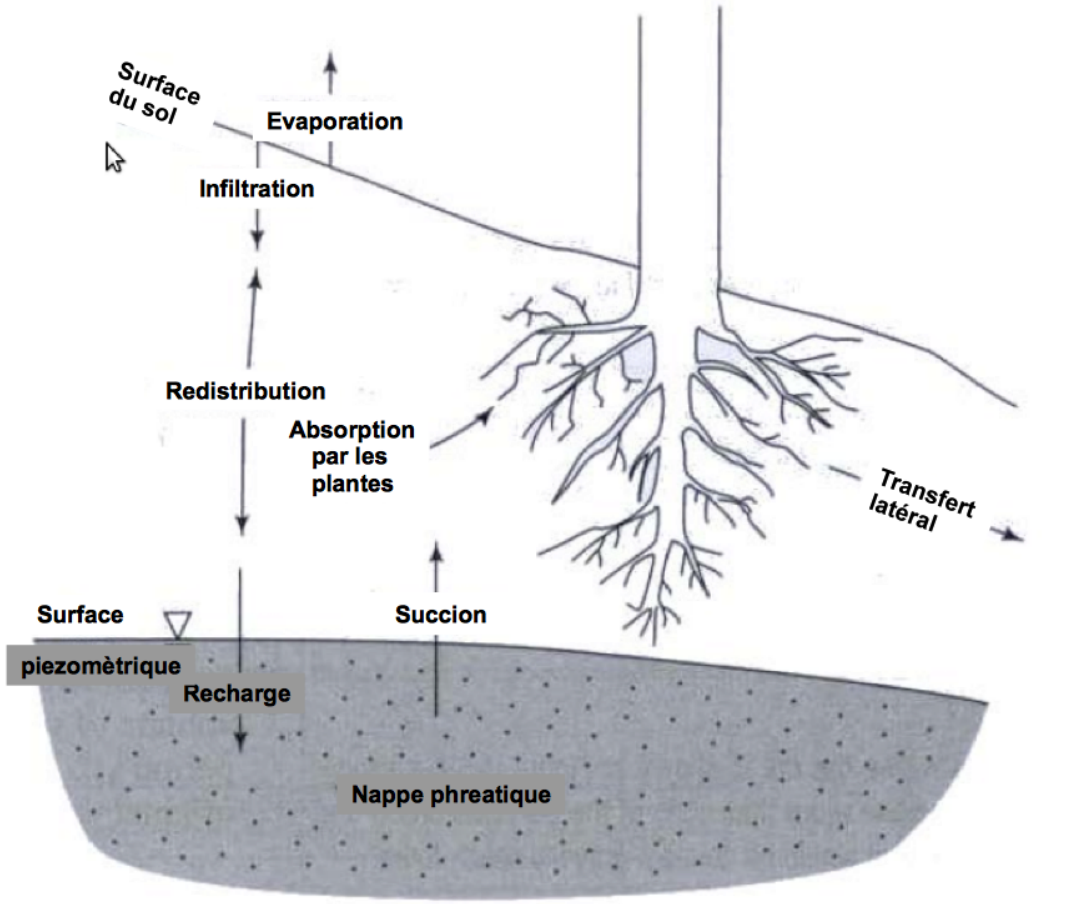


Figure 2.5 : Représentation schématique des transfert d'eau dans le sol (Dingman, 2002).

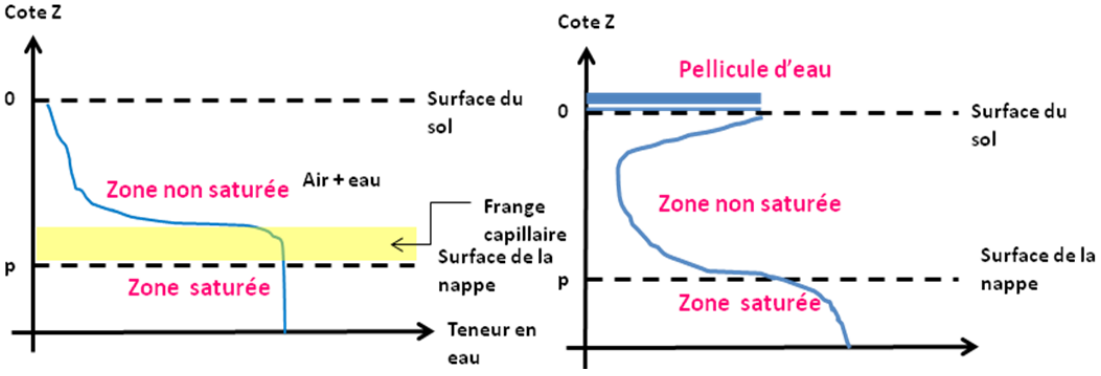


Figure 2.6 : Schéma représentant le profil de teneur en eau dans un sol. A l'équilibre à gauche et lors d'une pluie a droite.

et Wagenet, 1986).

Les écoulements dans un sol saturé sont dominés par les gradients de potentiel

capillaire (Smith, 1983). La succion de l'eau est donc une variable fondamentale pour le transfert de l'eau en zone non-saturée car le flux d'eau traversant le sol est lié à la succion par l'équation 2.11 (loi de Darcy pour un écoulement unidimensionnel).

$$q_w = -K\frac{dH}{dz} = K(1 + \frac{d\psi}{dz}) \tag{2.11}$$

Où q_w est le flux d'eau dans le sol ($m\ s^{-1}$), H est la charge hydraulique (m), K est le facteur de proportionnalité appelé la conductivité hydraulique ($m\ s^{-1}$) , et z est la profondeur (m).

Or la conductivité hydraulique du sol et la succion de l'eau dépendent de la teneur en eau, si bien que le flux d'eau en dépend également. Donc quand l'écoulement n'est pas constant dans l'espace et dans le temps, l'équation 2.11 est combinée avec l'équation de conservation de la masse pour devenir l'équation de Richards 2.12.

$$\frac{\delta\theta}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta z}(K(\theta)\frac{\delta H}{\delta z}) \tag{2.12}$$

Où θ est la teneur en eau volumétrique ($m^3\ m^{-3}$), $K(\theta)$ représente désormais la dépendance de la conductivité hydraulique sur la teneur en eau, et t est le temps.

Le flux (équation 2.13) d'eau à une profondeur z pendant un écoulement non-continu peut être généralisé par :

$$q_w(z) = q_w(z_0) - \frac{1}{\Delta t}\int_{z_0}^{z} \Delta\theta dz \tag{2.13}$$

Où q_w flux volumique de l'eau ($m\ s^{-1}$) et il est supposé qu'aucune source d'eau n'existe dans l'intervalle Δz et sans évapotranspiration.

Cette équation étant difficile à résoudre, il en a résulté différents types d'approches pour estimer ce flux, détaillées dans le paragraphe 2.2.1.3.

2.2.1.2.2 Flux de soluté

Comme l'irrigation et l'eau de pluie s'infiltrent et conduisent à une redistribution de l'eau dans le profil de sol, les solutés peuvent être déplacés à de grandes profondeurs. De même, la remontée du niveau de la nappe phréatique peut transporter des matières dissoutes vers le haut, où ils peuvent influencer les propriétés du sol ou l'alimentation hydrique de la plante. La quantité de soluté se déplaçant est

influencée par des processus physiques et chimiques liés à la fois à l'eau et au soluté.

Une grande variété de mécanismes doit être prise en compte dans la prévision des flux de soluté. L'approche proposée par van Genuchten (1980) consiste à inclure les flux d'eau transitoires aux descriptions des phénomènes (convection-dispersion) qui agissent sur le transport. Les équations découlant de ce travail sont appelés déplacement miscible, dispersion-convection, ou équations de transport de soluté.

La théorie du déplacement miscible suppose qu'un soluté étant transporté à travers un volume de sol est soumis à des processus de mélange dans les pores du sol. Il y a deux processus : (i) le premier est de nature chimique, résultant de la diffusion de solutés en réponse aux gradients de concentration existant dans la solution du sol ; (ii) l'autre est de nature physique résultant de variations de la vitesse d'écoulement de l'eau au sein de chacun des pores. Ce dernier phénomène est souvent appelé dispersion hydrodynamique. Ces deux processus de mélange se déroulent simultanément au cours de l'écoulement de soluté en réponse au mouvement de l'eau du sol. Dans les équations, le sol est supposé homogène et isotrope. Le cas le plus simple comprend un écoulement en régime permanent de l'eau dans un petit volume élémentaire de sol dans la direction z à une dimension. La teneur en eau est également constante avec z. Considérant un soluté qui n'interagit pas avec la matrice de sol, pour lequel la diffusion et la dispersion du débit massique sont les deux mécanismes de transport, et la conservation de la masse au cours de la distance et du temps de transport, le flux de soluté (équation 2.14) peut être représenté comme :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D_{ap}\frac{\delta^2 C}{\delta^2 z} - V_0\frac{\delta C}{\delta z} \tag{2.14}$$

Où C est la concentration ($kg\ m^{-3}$), D_{ap} le coefficient de dispersion apparent($m^3\ s^{-1}$), V_0 la vitesse de l'eau des pores ($m\ s^{-1}$) égale au flux de Darcy q ($m\ s^{-1}$), divisé par la teneur volumique en eau θ ($m^3\ m^{-3}$), z la distance (m), et t le temps (s). Lorsque le débit d'eau est transitoire, 2.14 l'équation doit être révisée pour tenir compte de l'évolution des teneurs en eau et le flux de l'eau (équation 2.15), à savoir :

$$\frac{\delta(\theta c)}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta z}(\theta D\frac{\delta c}{\delta z}) - \frac{\delta}{\delta z}(q_w c) \tag{2.15}$$

Où θ est la teneur en eau volumètrique ($m^3\ m^{-3}$) et q_w est le flux d'eau.

2.2.1.2.3 Variabilité spatiale et temporelle des écoulements

La compréhension des transferts d'eau et de solutés dans la zone non saturée d'un sol est complexe, car ceux-ci sont gouvernés par des mécanismes hydrodynamiques et chimiques intervenant à des échelles spatiales et temporelles différentes (Paragraphes 2.2.1.2.1 et 2.2.1.2.2).

Plusieurs études expérimentales ont montré que le transport de l'eau et des solutés dans les sols pouvait être très hétérogène (Flury et Flühler, 1994). La variabilité spatiale des propriétés hydrauliques a une influence considérable sur le transport et l'écoulement au travers d'une matrice poreuse. Wildenschild et Jensen (1999) ont démontré que les propriétés hydrauliques du sol dans la zone non saturée, étaient dépendantes (i) de la teneur en eau dans les différents horizons ; (ii) de la succion ; (iii) du débit d'eau traversant le sol. En effet, des études de traçage coloré ont montré que la tortuosité des flux et des écoulements préférentiels étaient d'autant plus hétérogène que la quantité d'eau était faible. Ainsi l'augmentation de la succion semble augmenter la tortuosité du trajet, à faible saturation en eau. On peut donc dire que dans les conditions naturelles, l'écoulement est transitoire et que les flux d'eau varient rapidement et sur de courtes distances.

De plus, les propriétés intrinsèques des métaux entrent aussi en jeu lors de l'écoulement du soluté dans le sol (Paragraphe 2.1.2). Le vecteur principal de la migration des ETs est principalement le transfert convectif (massique) et le transfert réel dépend tant des facteurs internes à l'élément (propriétés chimiques de l'élément, de sa capacité à s'adsorber ou à se solubiliser), que des facteurs externes (propriétés physico-chimiques du sol). La distribution des ETs dans les sols est contrôlée par différents facteurs : (i) les propriétés physico-chimiques (pH, Eh,...) des solutions drainantes ; et (ii) le coefficient de partage de l'élément entre la phase liquide et la phase solide du sol (Gruzdkov *et al.*, 2009).

2.2.1.3 Les méthodes de mesure des flux existantes

Différentes méthodes sont utilisées pour mesurer ces flux.

2.2.1.3.1 Mesure/Estimation des flux d'eau

- **Mesure directe :** Le flux volumétrique de l'eau est mesuré par l'interception de écoulement de l'eau du sol avec un appareil mesurant de flux d'eau

$in - situ$. La conductance de l'appareil de mesure et la perte de charge hydraulique à travers l'appareil de mesure sont utilisées pour calculer les flux d'eau. L'appareil de mesure se compose de deux minces plaques filtrantes situées dans la partie supérieure et inférieure d'une chambre cylindrique. Ces systèmes perturbent le sol lors de l'installation et perturbent l'écoulement d'eau, mais fournissent des mesures de flux d'eau raisonnables s'ils sont correctement utilisés (Klute et Wagenet, 1986). C'est systèmes sont des plaques lysimètriques.

- **Estimation par les principes de continuité :** Cette méthode utilise la mesure de la teneur en eau en fonction de la profondeur et du temps dans le profil pour calculer le flux à partir de l'équation de continuité de l'eau du sol (Equation 2.16). Les relations eau-volume-temps-profondeur sont mesurées et l'équation 2.13 est appliquée pour estimer le flux à la profondeur z (Klute et Wagenet, 1986).

  L'équation de continuité pour l'eau dans le sol peut être intégrée par rapport au temps sur un intervalle de temps delta t arbitraire, et par rapport à une profondeur arbitraire du profil du sol :

$$P + I = ET + R + \Delta\theta + D \tag{2.16}$$

  Où P est la précipitation (L), I l'infiltration (L), ET l'évapotranspiration (L), R le ruissellement (L) , $\Delta\theta$ la variation de la teneur en eau et D le drainage (L). Cette approche peut poser problème lorsque les flux sont descendant et qu'il y a également un prélèvement racinaire ou lorsque les flux sont importants et que le $\Delta\theta$ est faible (cas des sols sableux).

- **Prédiction avec des modèles numériques :** Des solutions de l'équation 2.12 ont été utilisées pour créer des modèles. Ces modèles supposent généralement une relation unique entre K (K conductivité hydraulique), θ (teneur en eau) et la succion pour calculer Qw dans des conditions transitoires. Ces modèles ont été étendus à la description de mouvement soluté à travers l'utilisation de l'équation de transport dispersif-convectif (Klute et Wagenet, 1986). Toutefois, cette méthode est rarement applicable sur le terrain car il est difficile de mesurer précisément les variations de teneur en eau, notamment sur des sols sableux ou le flux d'eau est très rapide.

2.2.1.3.2 Mesure/Estimation des flux de solutés

- **Méthode de concentration moyenne :** Les concentrations en soluté peuvent être mesurées directement sur le terrain, soit sur des échantillons de sol frais (par centrifugation ou extraction chimique) ou avec des dispositifs d'extraction in situ (céramiques poreuses ou Rhizons®). Ces concentrations sont des représentations instantanées de présence soluté dans le profil et doivent être combinées avec le flux d'eau traversant le sol. On suppose que le flux de convection, qui est le produit du flux d'eau du sol et de la concentration du soluté, est la composante dominante du flux de soluté. Les valeurs du flux d'eau du sol et de la concentration des solutés utilisées sont des valeurs moyennes pour l'intervalle de temps sélectionné. (Equation 2.17). Cette méthode ne permet pas d'estimer les flux de façon précise car elle ne tient pas compte des variations des flux d'eau ou des écoulements préférentiels (Seyfried et Rao, 1987).

$$q_s = (q_w)\frac{(c_j + c_{j+1})}{2} \tag{2.17}$$

  Où θ est la teneur en eau volumètrique ($m^3\ m^{-3}$), q_w est le flux d'eau ($m\ s^{-1}$), q_s le flux de soluté ($kg\ m^{-2}\ s^{-1}$) et c_j et c_{j+1} les concentrations aux jours j et j+1 ($kg\ m^{-3}$).

- **Simulation :** Le déplacement du soluté, dans des conditions transitoires est prédit à partir d'une solution analytique approchée de l'équation de déplacement miscible (Equation 2.14). Le flux soluté est calculé par l'équation 2.17. Cette méthode est similaire à la précédente, en ce que le flux convectif est considéré comme étant le processus de transport principal. Toutefois, dans ce cas, une solution analytique qui considère la diffusion dispersion est utilisée pour estimer les concentrations de solutés, les paramètres sont déterminés par ajustement aux mesures.

2.2.1.3.3 Les dispositifs de prélèvements de la solution de sol

La collecte de la solution de sol est une étape cruciale, le mode de prélèvement ayant une influence sur la composition de la solution (Duquette, 2010; Jego, 2008).

Plusieurs dispositifs peuvent être mis en œuvre :

- Au laboratoire, la solution de sol peut être extraite par centrifugation, par bougies poreuses ou Rhizons® si le sol a été stocké hermétiquement (Duquette, 2010; Geibe *et al.*, 2006).

- Sur le terrain, des lysimètres avec tension ou sans tension (plaques lysimétriques) ainsi que les bougies poreuses ou les Rhizons® sont utilisés. Ce sont des méthodes non-destructives qui permettent des suivis temporels (Meissner *et al.*, 2010).

Ces différents moyens de collecte permettent d'accéder à des solutions de sol liées au sol par des potentiels matriciels différents.

Les préleveurs :
Au laboratoire, la solution de sol peut être extraite du sol frais par **centrifugation**. Des pots à double fond doivent être utilisés afin de séparer les phases durant la centrifugation. C'est une méthode destructive, mais qui permet l'extraction de la solution de sol d'un horizon précis. La centrifugation permet d'extraire la solution de sol retenue par le sol à des potentiels matriciels élevés. L'eau contenue dans des pores fins du sol est extraite. Elle est caractérisée par un temps de séjour important dans le sol et sa composition reflète l'équilibre avec les phases solides du sol (Jego, 2008). Mais la centrifugation, du fait de l'extraction à des potentielles élevés, extrait la totalité de l'eau capillaire et gravitaire, ce qui n'est pas représentatif de la solution mobile (Geibe *et al.*, 2006).

L'eau extraite par **bougies poreuses** correspond à une eau retenue à un plus faible potentiel matriciel (de l'ordre de $-0,175\ 10^4$ à $-2,1\ 10^4$ Pa (Klute et Wagenet, 1986). Cette solution circule dans des pores plus larges et à un temps de résidence plus court dans le sol. Sa composition est plus adaptée à l'étude des déplacements de soluté dans le profil de sol. Elle correspond à l'eau drainée dans le sol et sa composition peut être utilisée pour l'étude des flux d'éléments dans le sol. Cependant les bougies poreuses du fait de leur forte capacité d'échange ne sont pas adaptées à l'extraction de solution de sol en vue de l'analyse des ETs (Rais *et al.*, 2006). Il existe des bougies poreuses spécifiques à l'étude des ETs (fonction de la composition de la bougie). Cependant Rais *et al.* (2006) ont constaté une adsorption de Pb et Cu par les bougies pour des pH supérieure à 5. Cette même étude montre que le Nylon limite ces risques, mais qu'il est moins inerte vis-à-vis de la matière organique. Aucune étude de comparaison de bougies poreuses pour l'analyse d'éléments traces $in-situ$ n'est disponible à l'exception de (Geibe *et al.*, 2006) pour Cd et Pb, et qui utilisent des micro-bougies.

Enfin, les **Rhizons®** font partie des micro-techniques pour prélever la solution de sol, en laboratoire comme sur le terrain (Duquette, 2010). Ils extraient l'eau du sol sur une faible surface de prélèvement par rapport aux dispositifs de succion traditionnels et permettent de prélever des échantillons dans un ou plusieurs

horizons spécifiques (Geibe *et al.*, 2006). Contrairement aux bougies poreuses, il a été montré (Rais *et al.*, 2006) que les Rhizons® n'adsorbaient pas Zn, Cd et Pb, mais que, à l'opposé, le Cu était fortement adsorbé quelle que soient les conditions (Beesley *et al.*, 2010; Di Bonito, 2005; Moreno-Jiménez *et al.*, 2011; Rais *et al.*, 2006). Toutefois, ces derniers résultats proviennent de tests en solution, alors que le comportement réactif des Rhizons® pourrait être variable dans les sols. Enfin, Les expériences en solution et les expériences en sols de Duquette (2010) ont montré que les microlysimètres ont la capacité de préserver la composition chimique de la solution de sol.

Toutefois, les bougies poreuses et les Rhizons® donnent des concentrations représentatives d'un très petit volume de sol, et ne tiennent donc pas compte de l'hétérogénéité structurale et texturale à travers un profil de sol et par conséquent à l'échelle du mètre carré ou plus (Armstrong *et al.*, 1999). De plus, lors d'écoulements rapides la portion de solution gravitaire prélevée par ces préleveurs est très faible.

Lysimètre :

De nombreux types de lysimètres sont utilisés dans les milieux agricoles et naturels. Ils permettent d'avoir un bon aperçu du comportement des contaminants sur de longues périodes (plusieurs années). Leur principal avantage réside dans le fait qu'ils permettent de quantifier exactement la migration des polluants telle qu'elle va se dérouler dans un sol pollué (par exemple).
Il existe deux types principaux de lysimètres :

- les lysimètres sans tension ou zéro-tension, par définition n'ont pas de dépression appliquée, et échantillonnent l'eau gravitaire transitant lorsque le sol est saturé ou pendant un écoulement dans les macropores du sol (qui se produit entre 0,01 et 0,03 MPa) (Keller *et al.*, 2002; Ruttens *et al.*, 2006). Si ils sont peu profonds, ceci peu conduire à une portion importante du lysimètre restant saturé.

- les lysimètres avec tension possèdent un dispositif d'aspiration (ex : Rhizons®, bougie poreuses) de l'eau en bas de profil et appliquent sur l'échantillon une succion proche de celle naturellement présente dans les sols. Ils permettent donc de collecter les deux composantes de l'écoulement (gravitationaire et matrielle). Quand la dépression au sein du sol est inférieure à celle appliquée par l'échantillonneur, un gradient de pression pousse la solution de sol vers l'échantillonneur.

Haines *et al.* (1982) ont comparé les volumes d'eau collectés par des lysimètres sans tension avec des lysimètres avec tension. Ils ont constaté qu'au niveau de la litière du sol le lysimètre sans tension permettait de récolter 7 fois plus de solution que le lysimètre avec tension. Dans les horizons plus profonds, les lysimètres sans tension récoltent 50% de solution en moins par rapport au lysimètre avec tension. De nombreux auteurs ont constaté que les concentrations en ETs, nitrates et sulfates, étaient significativement différentes dans les solutions de sol prélevées par des lysimètres avec tension de celles recueillies avec des lysimètres sans tension. D'une manière générale les solutions prélevées par les lysimètres avec tension sont plus concentrées (Geibe *et al.*, 2006; Hendershot et Courchesne, 1991; Reynolds *et al.*, 2004; Watmough *et al.*, 2013)). Comme l'écoulement se fait dans les macropores et les micropores (Di Bonito, 2005), les lysimètres sans tension ne sont pas adaptés pour évaluer les flux d'éléments totaux vers les eaux souterraines parce qu'ils ne collectent pas 100 % du flux de l'eau (Zhu *et al.*, 2002).
Il existe des limites liées à la variabilité spatiale et temporelle du terrain. Keller et Vedy (1991) ont observé des variations relatives au cours du temps des volumes collectés entre deux lysimètres. Le transfert d'eau et de ses solutés est largement influencé par l'anisotropie du terrain. Il existe des écoulements préférentiels influençant à la fois la quantité et la qualité des solutions récoltées. Ces écoulements, changeant au cours du temps, peuvent expliquer l'arrêt du fonctionnement ou la mise en route soudaine d'un lysimètre ainsi que les variations relatives de volume. Ceci a des conséquences sur la validité des bilans calculés à partir d'une hypothèse d'homogénéité et d'écoulement réguliers (Keller et Vedy, 1991).

Quelques d'études lysimètriques portent sur l'immobilisation des ETs dans les sols pour examiner les capacités des amendements à diminuer la quantité d'ETs drainés vers les eaux souterraines (Ruttens *et al.*, 2006).

Colonnes de laboratoire

La colonne de sol permet d'étudier la migration des polluants dans le sol et les eaux de percolation dans des conditions naturelles (conditions dynamiques) mais toutefois sous conditions contrôlées (temps, pluviométrie, humidité...) (Landry, 2004). Les expériences en colonne fournissent des informations que l'on ne peut pas obtenir par des expériences en batch, et sont généralement considérées comme une simulation plus représentative des conditions de terrain (Plassard, 2000; Richards, 2000).

Les colonnes peuvent contenir du sol remanié ou non. Les colonnes de sol non remanié, permettent une étude des flux d'eau et de solutés plus réaliste que des

colonnes de sol remanié (Lewis et Sjöstrom, 2010; Richards, 2000), mais nécessitent un prélèvement du sol particulier. Une colonne de sol non remanié préserve la structure, l'organisation et les caractéristiques filtrantes du sol (Landry, 2004) (16% à 22% de l'eau dans les colonnes est immobile).

Plusieures études ont constaté que l'écoulement préférentiel de l'eau dans des sols est causé principalement par la variabilité des tailles, des formes, de la connectivité et les distributions des pores du sol (Corwin, 2000; Flury, 1996). Pour obtenir un flux de façon précise, il est donc nécessaire d'étudier les transferts sur un sol non remanié où la majorité des horizons ainsi que leurs connections entre eux sont respectées (Bowman, 1994).

Les expériences en colonnes de laboratoire ont certains avantages vis-à-vis des expériences de terrain. Il devient possible de : (i) étudier la migration des polluants dans les sols sous conditions contrôlées mais proche des conditions naturelles ; (ii) tester des conditions d'infiltrations accélérées ; (iii) maintenir des condition constantes ; (iiii) étudier la migration des métaux avec ou sans autres polluants et à des concentrations contrôlées (Gruzdkov *et al.*, 2009).

Peu d'études d'immobilisation des éléments traces en colonnes de laboratoire sont menées actuellement. L'étude d'Álvarez Ayuso et Garcia Sánchez (2003) a montré une réductions de la lixiviation de Zn (52%), Cd (59%), Cu (59%) et Pb (50%) après l'application de Palygorskite (argile de type alumono-phyllosilicate) à un sol contaminé par des métaux. Oste *et al.* (2001), ont eux, montré une augmentation de la lixiviation de ETs en colonne avec cet amendement.

Plusieurs études ont montré que l'utilisation de colonnes de laboratoire et de lysimètres délivrent plus (par rapport à une extraction) d'information sur la lixiviation des ETs comme le relargage d'ETs via la matière organique soluble (filtrée lors d'expérience en batch) (Oste *et al.*, 2001; Ruttens *et al.*, 2006). Le suivi de la lixiviation avec ces dispositifs permet également de délivrer des informations sur l'efficacité à long-terme d'amendements pour l'immobilisation $in-situ$ (Hartley *et al.*, 2004; Ruttens *et al.*, 2006).

2.2.1.4 Lixiviation réglementaire

L'objectif des tests de lixiviation est de déterminer les concentrations en éléments en solution lorsque l'eau est placée en contact avec le solide. Il existe deux catégories principales d'essais de lixiviation, les essais statiques (essais en batch ou extraction simple) et les essais dynamiques (essais en colonne).

Dans la réglementation Française l'analyse de la lixiviation est basée sur les techniques d'extractions simples. La lixiviation correspond à la dissolution et au mouvement de substances dissoutes causées par le mouvement et la qualité de l'eau ou d'autres liquides dans le sol.

En France, il existe une norme donnant des indications sur l'utilisation appropriée des essais de lixiviation appliqués à des sols : **Qualité du sol – Lignes directrices relatives aux modes opératoires de lixiviation en vue d'essais chimiques et écotoxicologiques ultérieurs des sols et matériaux du sol (NF ISO 18772 2008)**. Ce texte s'appuie, entre autres, sur trois spécifications techniques normatives internationales :

- **ISO/TS 21268-1** : Essai en bâchée avec rapport liquide/solide de 2 l/kg de matière sèche (XP CEN ISO/TS 21268-1 2009) ;
- **ISO/TS 21268-2** : Essai en bâchée avec rapport liquide/solide de 10 l/kg de matière sèche (XP CEN ISO/TS 21268-1 :2007) ;
- **ISO/TS 21268-3** : Essai de percolation à écoulement ascendant (XP CEN ISO/TS 21268-3 2009).

2.2.1.4.1 Essai en batch :

Les essais en batch ou bachée consistent à mettre en contact le solide contenant le polluant à étudier avec la solution d'extraction ($CaCl_2$), et à agiter cette suspension jusqu'à obtenir un équilibre entre la phase aqueuse et la phase solide (imposé à 24h dans la norme). Ces expériences permettent d'évaluer les mécanismes de rétention (et donc le transport) des ETs dans les sols. De nombreuses études ont été effectuées pour quantifier la rétention des ETs dans les sols selon ce principe (Chowdhury et Mulligan, 2011; Dong *et al.*, 2011; Plassard, 2000). L'objectif est d'apporter des informations complémentaires quant à l'évolution naturelle du système "sol–ion métallique " dans le temps, du point de vue de la capacité de rétention du sol envers les ETs, du partitionnement des ETs dans le sol et de leur spéciation (Fevrier, 2001; Plassard, 2000). Les expérimentations en batch sont simples et rapides. Mais ne considèrent pas les cinétiques réelles de réactions du métal avec le sol et ne peuvent pas refléter les paramètres hydrauliques comme les écoulements préférentiels. De plus, les essais en batch sont sujets aux artefacts car ils remobilisent les particules fines (fractions coloïdales), ce qui conduit à des difficultés de séparations entre les phases solide et liquide. Une filtration peut retenir le composé ciblé dans le matériau de filtration et une centrifugation augmente le risque de contaminations croisées (Grathwohl et Susset, 2009).

2.2.1.4.2 Essai en colonne à percolation ascendante :

La norme sur les essais de percolation à écoulement ascendant est un essai destiné à déterminer le comportement de la lixiviation des constituants inorganiques et organiques issus de substrats, placés dans une colonne, où ils sont soumis à une percolation par une solution d'extraction (eau didtillée ou $CaCl_2$). L'essai est réalisé sur une colonne de 30 cm de hauteur et de 5 ou 10 cm de diamètre interne. Aujourd'hui, les tests de percolation ascendants sont préférés aux tests en batch car ils sont capables de simuler l'écoulement d'eau à travers le sol de façon plus proche des conditions naturelles. Ils permettent surtout de suivre le comportement de la lixiviation sur des périodes de temps prolongées, comme l'ont fait Brown *et al.* (2005) ou Roussat *et al.* (2008).

En règle générale, tous les tests de lixiviation ont pour but de déterminer les concentrations de contaminants qui peuvent être attendus dans l'eau, qui est en contact avec le matériau solide. La concentration dépend du temps de contact de l'eau avec le solide, et donc des processus de transfert de masse d'eau au sein du solide (Grathwohl, 2003). Après un temps de contact suffisant, un équilibre est atteint entre l'eau et le solide (le taux de transfert de masse nette est égal au flux sortant). La concentration d'équilibre est aussi influencée par d'autres facteurs comme le pH de l'eau et les conditions redox. Ainsi, la concentration à l'équilibre peut être influencée par le rapport entre l'eau et les matières solides (généralement appelé ratio liquide/solide, L/S (Grathwohl et Susset, 2009).

Initialement, des gradients de concentration, entre la phase solide et la phase aqueuse sont très importants, et ainsi, les concentrations élevées sont fréquemment observées au début des essais en colonnes. Une fois cette concentration atteinte, les concentrations peuvent diminuer car les éléments dissous peuvent être réadsorbés ou précipités sous une autre forme lorsque les concentrations sont élevées.

Généralement, dans les différents tests de lixiviation (percolation et batch) différents volumes d'eau sont mis en contact avec les matières solides pour des intervalles de temps différents. Jusqu'à présent les concentrations étaient tracées en fonction du temps mais pour rendre possible une comparaison entre différentes échelles Grathwohl et Susset (2009) ont généralisé le ratio liquide-solide (L/S). Cela facilite la comparaison des données à partir de différents types de tests de lixiviation (par exemple essais en batch et colonne) et des tests à différentes échelles (colonnes de dimensions différentes, y compris lysimètres).

Contrairement à la France, un décret allemand (The German Soil Protection

Ordinance BBodschV, 1999) exige que les tests de lixiviation des contaminants organiques soient menés sur des colonnes de laboratoire. Durant ces dix dernières années, un projet allemand a montré que les tests en colonne de laboratoire étaient appropriés tant pour les contaminants organiques que pour les inorganiques (Grathwohl et Susset, 2009; Susset et Grathwohl, 2008, 2011). D'autres méthodes non normées peuvent permettre de quantifier les métaux labiles. Il s'agit des expériences en colonnes à grande échelle (de hauteur supérieure à 40 cm) et des lysimètres.

2.2.2 Intérêts de la simulation pour décrire le transfert et la mobilité des ETM

La modélisation géochimique permet de déterminer les mécanismes géochimiques prépondérants qui régissent le comportement des ETs dans les sols. La confrontation de ces simulations avec les observations permet de mettre en évidence la prédominance d'un processus géochimique sur un autre. La modélisation géochimique peut être couplée à la modélisation hydrodynamique afin de caractériser le transport réactif des ETs.

2.2.2.1 Modélisation géochimique

Le logiciel PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) est conçu pour calculer les transferts de masse entre phases solide et liquide (précipitation/dissolution, échanges ioniques et réaction d'oxydo-réduction). Ces réactions hétérogènes peuvent être formalisées selon les lois d'équilibre de réversibilité des réactions. Il peut être introduit une cinétique de dissolution des phases solides.

PHREEQC permet de réaliser des équilibres thermodynamiques existant entre espèces dissoutes et des minéraux associés. Il peut être utilisé pour calculer des indices de saturation d'un éléments dissous vis-à-vis d'un minéral.

Des réactions de complexations de surface peuvent également être modélisées. Le modèle de la double couche permet de déterminer la spéciation d'un élément à la surface d'un solide.

2.2.2.2 Modélisation du transport

De par son rôle de transferts d'eau et de solutés, la zone non saturée a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux qui ont permis de déterminer les différents paramètres caractéristiques utilisés dans les modèles numériques. Les modèles physiques des transferts d'eau à travers cette zone reposent sur la résolution de l'équation de Richards (Equation 2.12), tandis que ceux des transferts de solutés reposent sur l'équation de convection-dispersion (Equation 2.14). Mais résoudre ces équations lorsqu'on travaille à grande échelle peut être coûteux en temps. Des équations simplifiées peuvent donc être utilisées pour réduire le temps de calcul.

Un grand nombre de modèles numériques, libres d'accés permettent d'évaluer l'écoulement d'eau et les processus de transport des solutés dans la zone non saturée comme :

- MACRO : $http://bgf.mv.slu.se/ShowPage.cfm?OrgenhetSida_ID = 5658$;

- SWAP : $http://www.swap.alterra.nl/$;
- $HYDRUS-1D$: $http://www.pc-progress.com/$.

Le logitiel PHREEQC fournit une méthode numérique qui est capable de simuler un transport mono-dimensionel d'un élément à travers un colonne divisée en cellules. La colonne est donc représentée comme une succession de réacteurs (batch). Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la solution est transportée dans la cellule suivante et ainsi de suite.

A l'heure actuelle, les logiciels HYDRUS-1D et 2D sont couramment appliqués pour les études concernant la modélisation de transport d'eau et de solutés dans la zone saturée et non saturée. La version 1D de ce logiciel est gratuite. Ces deux logiciels utilisent la méthode des éléments finis afin de résoudre l'équation de Richards pour l'écoulement d'eau et l'équation de convection-dispersion pour le transport des solutés (Šimůnek et van Genuchten, 2008). De plus, ces logiciels ont implémenté la méthode d'optimisation de Levenberg-Marquardt afin d'estimer les paramètres hydrauliques du sol ainsi que les paramètres de transport de solutés.

HYDRUS-1D a été récemment couplé avec le logiciel PHREEQC afin de créer un nouveau code nommé HP1 Jacques et Šimůnek (2005). Le logiciel HP1 permet aux utilisateurs de simuler le transport multiconstituant et il rend compte de l'interaction entre les composés et des différents processus biochimiques (Šimůnek et van Genuchten, 2008). Dans la littérature, le logiciel HYDRUS est utilisé pour simuler le transport d'eau ou de solutés réactifs et non-réactifs.

2.2.2.2.1 Le modèle PHT3D Le modèle PHT3D permet la simulation du transport réactifs multiéléments 3D en zone saturée. Celui-ci est la combinaison entre MT3DMS et le modèle géochimique Phreeqc-2 (Parkhurst et Appelo, 1999). Des problèmes géochimiques complexes peuvent être simulés, en particulier le transport et les réactions incluant les ions majeurs, le pH, le potentiel d'oxydoréduction et les interactions entre l'eau et la matrice solide. Plusieurs modelés de cinétiques de réactions peuvent être utilisés avec Phreeqc-2.

2.2.2.3 Modélisation en relation avec des expériences

Michel *et al.* (2007) ont comparé une étude en colonne de sol non remanié et saturée avec les résultats de simulations du transport de Cd et Ni dans PHREEQC. La précision de la prédiction du modèle semble être dépendante de la composition minérale du sol. L'isotherme de Freundlich était le meilleur modèle empirique

testé pour décrire et prédire le comportement Cd et Ni, bien que ce modèle soit empirique et son applicabilité limitée aux conditions expérimentales choisies.

Seuntjens *et al.* (2001) ont comparé une étude en colonne de laboratoire saturée avec des modèles de sorption du cadmium décrit à l'aide des isothermes de Freundlich, et le transport décrit comme un processus de convection et de dispersion. Cela leur a permis de mettre en évidence une faible diffusion entre l'eau mobile et immobile (16% à 22% de l'eau dans les colonnes est immobile).

2.3 Réhabilitation des sites contaminés par les ETM

L'objectif de la réhabilitation des sols pollués est de rendre un site apte à un usage donné. La réhabilitation peut donc consister à extraire ou inerter le contaminant dans le sol ou maîtriser les impacts de ces pollutions s'il n'est pas possible de les supprimer.
Le choix de la méthode est généralement basé sur la nature des contaminants, le type de sol, et les caractéristiques des sites contaminés (Kabata-Pendias, 2010). Contrairement à de nombreux autres polluants du sol, les ETs ne peuvent pas être éliminés ou dégradés par décomposition-minéralisation. Ils sont donc persistants, indépendamment de la forme sous laquelle ils sont présents dans les sols.

2.3.1 Les techniques de réhabilitation

De nos jours, de nombreuses méthodes ont été développées et utilisées sur le terrain. Les techniques de réhabilitation peuvent être classées en 4 catégories : (1) Biologique (2) Chimique, (3) Physique et (4) Thermique/Electrique. Ces techniques peuvent être appliquées *in-situ* ou *ex-situ*.

Elles peuvent être appliquées : hors-site, sur-site et in-situ. Les deux premières nécessitent en général l'excavation de la terre à traiter, la dernière se fait sur place en installant sur le site le procédé de dépollution. En raison de la complexité des sols et la présence de contaminants multiples, un faible nombre de ces techniques ont été appliquées avec succès et certaines d'entre elles sont assez coûteuses (Kabata-Pendias, 2010). Les techniques de réhabilitation les plus couramment utilisées (méthodes *in-situ* et *ex-situ*) sont l'**Excavation**, suivi d'un traitemement ex-situ ou da le mise en décharge ; et le **Traitement in situ** (tableau 2.6).

L'excavation est une méthode simple rapide est définitive. Elle consiste à retirer les terres polluées du site et de les expédier en centre de traitement, les incénérer (cimenterie) ou les déposer en décharge suivant la concentration et les types de polluants qu'elles contiennent (Mench *et al.*, 2006). Les coûts sont proportionnels au volume traité et peuvent rapidement devenir prohibitifs. Cette technique s'applique à tous les types de polluants, sous réserve d'acceptation par les centres de traitement ou de mise en décharge. Cette technique permet de traiter principalement la zone non saturée en eau du sol.

Si ces terres excavées ne sont pas mises en décharge, elles peuvent être traitées

hors site ou sur site (ADEME, 2012). Les traitements hors site ou sur site sont les mêmes (tableau 2.6). Parmi les techniques de traitement on compte :

1. Le confinement, qui consiste à isoler la source de pollution pour empêcher la migration des substances polluantes. Cela nécessite la mise en place de barrières étanches naturelles (argile) ou synthétiques. Il s'agit essentiellement d'une technique d'attente, en cas d'urgence, avant une dépollution ultérieure.

2. La stabilisation et solidification. Cette technique consiste à fixer les substances polluantes sur le site avec des réactifs ou composés (polymérisation, vitrification, ciments, ...) pour assurer la stabilité mécanique des produits traités ou leur immobilisation dans le sol. Cette technique s'applique à des résiduels plus ou moins visqueux et les sols contaminés par des substances minérales et éventuellement organiques.

3. Le traitement thermique sur site : les sols pollués sont chauffés afin de provoquer une désorption thermique, cela permet d'extraire les différents gaz qui seront ensuite incinérés. Cette technique s'applique aux polluants organiques.

4. L'éxtraction des substances polluantes par lavage de sols : consiste déplacer les contaminants dans une phase liquide pour un traitement ultérieur. Cette méthode s'applique aux sols contaminés par des substances minérales (quelquefois composés organiques).

D'autres traitements ne nécessitent pas l'excavation du sol. Ce sont les traitement in situ. Ces techniques sont généralement utilisées quand les surfaces contaminées sont étendues. Les coûts sont généralement plus faibles, que les traitements qui impliquent l'excavation suivie de la mise en décharge ou le traitement.

Les techniques de traitement in-situ sont :

1. La phytoremédiation avec par exemple la phytoextraction : consiste à extraire des contaminants contenus dans le sol par des plantes capables d'extraire des quantités importantes de contaminants et produisant une biomasse importante. Cette méthode est applicable aux polluants minéraux et aux composés organiques.

2. L'immobilisation : consiste à apporter au sol des phases sorbantes ou des phases modifiant les propriétés de sorption du sol.

Ces techniques, excavations, suivi ou non de traitement, sont les plus utilisées. En revanche, l'immobilisation (tableau 2.6) in-situ des éléments traces (ETs) par un amendement est, bien que peu utilisée, une méthode prometteuse (Geebelen *et al.*, 2006; Kumpiene *et al.*, 2008; Ruttens *et al.*, 2010).

Tableau 2.6 : Taux d'utilisation des différentes techniques de traitement et de gestion des sols pollués en 2010. Les chiffres tiennent compte de l'excavation de sol lors de construction (ADEME, 2012).

Excavation		
Traitement hors site **1 772 440 tonnes**	**Traitement sur site** **653 900 tonnes**	**Traitement in situ** **846 400 tonnes**
- Installation de stockage de déchets inertes (867 800 tonnes) - Installation de stockage de déchets dangereux (241 200 tonnes) - Installation de stockage de déchets non dangereux (63 800 tonnes) - Installation de traitements biologiques (434 000 tonnes) - Installation de désorption thermique (62 600 tonnes) - Installation de stabilisation physico-chimique (33 300 tonnes) - Installation de lavage de terre (7 800 tonnes) - Incinérateur (17 600 tonnes) - Cimenterie (44 300 tonnes)	- stabilisation physico-chimique (370 900 tonnes) - traitements biologiques et ventilation forcée des sols (197 600 tonnes) - confinement (69 000 tonnes) - désorption thermique (3 500 tonnes) - lavage de terre (12 000 tonnes)	- ventilation forcée des sols et - traitements biologiques (645 100 tonnes) - oxydation chimique (115 700 tonnes) - confinement (77 600 tonnes) - stabilisation physico-chimique (8 000 tonnes) - lavage de terre (nd) - phytoextraction (nd) - phytostabilisation (nd)

2.3.2 Immobilisation

L'immobilisation in-situ, a été initialement décrite pour les eaux contaminées par des métaux en utilisant différents sorbants (Guo *et al.*, 2006). Dans les années 1950 à 1970, les scientifiques se sont rendus compte que la teneur totale n'était pas suffisante pour évaluer une contamination métallique (Kabata-Pendias, 2010). Aussi, la prise de consciente croissante de la forte dépendance entre la toxicité des métaux et leurs formes chimiques (spéciation) a conduit à un intérêt croissant pour l'immobilisation (Guo *et al.*, 2006). L'immobilisation in-situ couvre une large série de techniques et consiste à réduire la fraction labile des ETs (la fraction qui peut être facilement libérée dans la solution de sol) en ajoutant un agent de liaison au sol (amendement) (Kumpiene *et al.*, 2008), tout en laissant la structure du sol intacte (Panfili *et al.*, 2006). Cette technique consiste à modifier l'état chimique des ETs en apportant dans les horizons de surface du sol des phases minérales ou organiques capable d'adsorber, complexer ou co-précipiter les ETs $in-situ$. Cette technique est également appelée stabilisation chimique ou atténuation naturelle assistée.

Elle ne permet pas d'éliminer les contaminants du sol, mais elle permet de diminuer fortement leurs transferts dans les différents compartiments de l'environnement (solution du sol, nappes, organismes vivants et notamment les plantes, ...). Ainsi, l'immobilisation des ETs présente un meilleur bilan environnemental pour la stabilisation des grandes surfaces (ex : activités minières et agricoles) que d'excaver plusieurs milliers de tonnes et de les déplacer sur de longues distances (déplacement du problème) et en les remplaçant avec de la terre propre. Dans de telles situations, l'immobilisation peut offrir une solution plus durable et plus rentable.

Les études d'immobilisation étant souvent dèstinées à limiter la contamination des plantes, une attention limitée a été accordée à la lixiviation des ETs vers les eaux souterraines (González-Núñez *et al.*, 2012; Hartley *et al.*, 2004; Houben *et al.*, 2011; Oste *et al.*, 2001; Ruttens *et al.*, 2006; Álvarez Ayuso et Garcia Sánchez, 2003). Pourtant une réduction de la lixiviation des ETs pourrait jouer un rôle significatif dans la protection des eaux souterraines et la réduction de la dispersion des ETs (Ruttens *et al.*, 2006).

Dans les inconvénients référencés, il faut noter que l'apport de ces amendements au sol peut également immobiliser les éléments essentiels aux organismes vivants. Ils peuvent aussi modifier les propriétés physiques des sols, et donc jouer sur les transferts en solution.

Tableau 2.7 : Amendements minéraux et organiques couramment utilisés pour l'immobilisation des élements traces. **Références :** 1 Kumpiene *et al.* (2008) ; 2 Lindsay *et al.* (2011) ; 3 Ruttens *et al.* (2010) ; 4 Geebelen *et al.* (2006) ; 5, 12 Sappin-Didier (1995) ; 6 Shi *et al.* (2009) ; 7 Wang *et al.* (2009) ; 8 Geebelen *et al.* (2006) ; 9 Donatello *et al.* (2012) ; 10 Mench *et al.* (2006) ; 11 Lenoble (2003) ; 13 Kumpiene *et al.* (2008) ; 14, 17 Kumpiene (2010) ; 15 Kumpiene *et al.* (2006) ; 16 Ruttens *et al.* (2010) ; 18 Oliva *et al.* (2012) ; 19 Sneddon *et al.* (2006) ; 20 Montinaro *et al.* (2008) ; 21 Boisson *et al.* (1999) ; 22 Basta (2004).

	Matériel	**Élements traces**	**Type de fixation**	**Avantages**	**Inconvénients**	**Références**
Amendements Organiques	Compost Boues de STEP	As (controversé), Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr	Complexation avec la matière organique	Améliore la qualité du sol	Apport d'ETs par les amendements organiques (boues, compost)	[1] [2]
Chaulage		Cd, Cu Ni, Pb, Zn, Cr, Hg	Précipitation sous forme de carbonates	Effect alcalin Augmente la mobilité des anions	Mécanisme réversible	[3] [4]
Aluminosilicates	Béringites	Zn, Cd	Adsorption Coprecipitation Séquestration	Forte capacité d'immobilisation	Mécanisme réversible	[5]
	Zéolites	Zn, Pb, As, Cu, Sb, Co, Ti, Cd	Adsorption	Pouvoir alcalin Augmente la CEC	Forte séléctivité de ETs	[6] [7]
	Cendres	Cations	Précipitation des ETs par augmentation du pH Augmentation de la surface spécifique	Forte capacité d'immobilisation	Déchet	[8] [9] [10]

Suite à la page suivante

Tableau 2.7 – Suite de la page précédente

	Matériel	Élements traces	Type de fixation	Avantages	Inconvénients	Références
			des sols			
	Argiles pontées	As, Ni	Substitution dans le réseau cristallin	Augmente la CEC		[11]
Oxydes et Oxyhydroxydes de Fe	grenaille d'acier	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Sorption sur les surfaces d'échanges des oxydes Coprécipitation de minéraux secondaire	Forte réactivité de surface		[12] [13] [14] [15] [16]
Oxydes et Oxyhydroxydes de Al et Mn		As, Pb, Cd, Zn, Cr	Adsorption spécifique Complexes de sphères internes			[17]
Phosphates	Hydroxyapatite	Zn, Pb, Cu, Cd, As	Adsorption Complexation de surface	Très soluble Forte fixation	Concentré peut augmenter la mobilité de As et relarguer P Acidifie les sols	[18] [19] [20] [21]
	Roches Phosphatées	Zn, Pb, Cu, Cd,	Adsorption Complexation	Coprécipitation		[22]

2.3.2.1 Amendements

Les amendements potentiels, tels que l'hydroxyapatite, le divergan et la grenaille d'acier, ont déjà été étudiés dans la littérature.

2.3.2.1.1 Grenaille d'acier

La grenaille d'acier est constituée de petites particules angulaires de granulométrie moyenne de 0,35 mm. L'acier est coulé et obtenu par concassage. La grenaille d'acier est réservée dans l'industrie aux travaux de nettoyage et de préparation de surface (dessablage de surface métallique, sciage du granite...). La grenaille d'acier est un produit commercialement disponible.
Les particules sont composées à 97% de fer métallique ($\alpha - Fe$) et 3% d'impuretés. La grenaille d'acier s'oxyde dans le sol pour former entre autre des (hydr)oxydes de fer comme la goethite (polymorphe α du composé $FeO(OH)$), la lépidocrocite (polymorphe γ du composé $FeO(OH)$) et la maghémite (Fe_2O_3) (Sappin-Didier, 1995) et des oxydes de manganèse (Boisson *et al.*, 1999).

La grenaille d'acier a fait l'objet de plusieurs études d'immobilisation des métaux (Boisson *et al.*, 1998, 1999; Ruttens *et al.*, 2006; Sappin-Didier *et al.*, 1997). Sappin-Didier (1995) et a démontré l'importance de l'oxydation de la grenaille d'acier et la formation d' (hydr)oxydes $in - situ$ dans le processus d'immobilisation (Figure 2.7). Quelques hypothèses pouvant expliquer l'immobilisation des métaux par la grenaille d'acier sont proposées :

- La co-précipitation des métaux dans les oxydes de fer formés in-situ est un processus plausible ;
- L'adsorption sur les oxydes de Fe et Mn néoformés.

Pour l'arsenic, l'extractabilité est généralement fortement corrélée avec le taux de fer dans le sol. Cependant, la première hypothèse pour expliquer l'immobilisation des métaux par la grenaille d'acier ne peut pas s'appliquer à As. Les oxyanions de l'As ne co-précipitent pas avec les oxydes de fer. En revanche, la formation d'oxydes de Fe et Mn à partir de la grenaille d'acier pourrait jouer un rôle (Kumpiene *et al.*, 2008). Les deux réactions possibles entre des oxydes de Mn et As sont : i) fixation de l'As sur des sites réactifs des oxydes de Mn et ii) oxydation de As^{III} en As^{V}.
La stabilité des ETs immobilisés par des oxydes métalliques dépend du pH du sol et des conditions redox. L'augmentation de l'acidité du sol accélère la dissolution des oxydes de Fe.

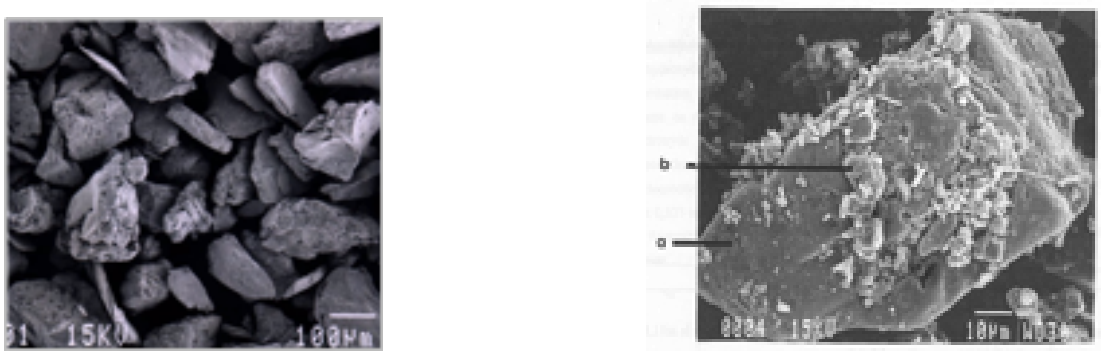


Figure 2.7 : Image MEB de la grenaille d'acier (gauche) et de la grenaille d'acier oxydée (droite ; a : quartz, b : oxyde de Fe) (images Sappin-Didier (1995))

2.3.2.1.2 Hydroxyapatite

L'application des matières contenant du phosphore pour l'immobilisation des contaminants dans les sols est basée sur la tendance des phosphates à précipiter, en formant des phases solides stables. Diverses sources de phosphate ont été testées pour immobiliser des Ets dans les sols (Kumpiene *et al.*, 2008). Les phosphates sont à utiliser avec précaution car pour certains leur ajout peut conduire à une acidification du sol ou à un relargage de As et Cd (Mench *et al.*, 2003).

L'hydroxyapatite (HA) est une espèce minérale de la famille des phosphates, de formule $Ca_5(PO_4)_3(OH)$.

De nombreuses études ont utilisé l'hydroxyapatite (HA) comme amendement minéral pour l'immobilisation de métaux tels que Cd, Zn, Pb et Mn (Arnich *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2007; Domínguez *et al.*, 2008; Keller *et al.*, 2005; Oliva *et al.*, 2012; Ryan *et al.*, 2001; Waterlot *et al.*, 2011) de l'As (Boisson *et al.*, 1999; Seaman *et al.*, 2001) ou des éléments radioactifs tels que Cs, I (Carpena *et al.*, 1997; Carpéna *et al.*, 2001). Boisson *et al.* (1999) a évalué l'utilisation possible d'hydroxyapatite (HA) en tant qu'additif au sol pour la réhabilitation $in-situ$. Trois différentes concentrations d'HA (0,5%, 1% et 5% (w / w)) ont été appliquées à un sol contaminé par différents métaux (Zn, Pb, Cu, Cd). Leur étude a montré que les teneurs en ETs échangeables diminuent avec l'augmentation de la quantité d'HA. Toutefois, les concentrations en oligo-éléments essentiels ont également diminué.

Oliva *et al.* (2011) ont testé l'efficacité d'une hydroxyapatite biogénique dérivée d'arêtes de poisson dans de l'eau contaminée (absence de substrat). Dans cette

étude, l'apatite est utilisée pour éliminer Zn^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+} et Fe^{2+}. L'apport d'HA conduit à une augmentation du pH. Les ETs ont été précipités sous forme de : **hopeite :** $Zn_3(PO_4)_2\,4H_2O$, **pyromorfite :** $Pb_5(PO_4)_3\,OH$, **metaswitzerite :** $Mn_3(PO_4)_2\,4H_2O$ et de fer : $Fe_3(PO_4)_2\,8H_2O$. Ainsi, les concentrations de métaux dans l'eau ont été réduites de minimum 90%.
Montinaro *et al.* (2008) ont montré que le principal inconvénient de cette technologie est que l'utilisation de pourcentages élevés de HA ($> 5\%$) peut générer des effets phytotoxiques et modifier les propriétés intrinsèques des sols. Les résultats expérimentaux montrent que l'efficacité de l'immobilisation du Pb^{2+} est accrue par un mélange mécanique. De cette façon, l'efficacité d'immobilisation peut être obtenue en utilisant des pourcentages inférieurs de HA (3%).
Dans les sols amendés par de l'hydroxyapatite, le principal mécanisme d'immobilisation de Pb est la dissolution de HA suivi d'une précipitation d'hydroxypyromorphite très stable (Laperche et Traina, 1998; Ryan *et al.*, 2001) (Figure 2.8).
Toutefois, l'efficacité de l'hydroxyapatite peut être diminuée en présence de composés organiques solubles qui risquent d'augmenter la solubilité des éléments traces par complexation (Kumpiene, 2010). Lors d'expériences en batch, Seaman *et al.* (2001) ont constaté une augmentation de la solubilité de Cr et As, ce qui suggère que l'augmentation de pH due à l'ajout d'hydroxyapatite et de la compétition avec PO_4, pouvait diminuer la sorption ces oxyanions.

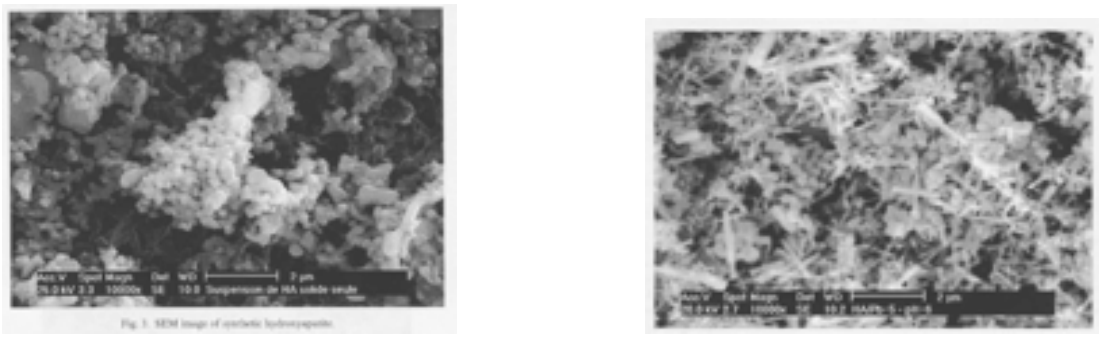


Figure 2.8 : Image MEB d'une hydroxyapatite (gauche) et de la Pyromorphite (droite) (Arnich *et al.*, 2003)

2.3.2.2 Divergan

Le divergan (Div) est une poudre de polyvinylpyrrolidone réticulée (PVPP), fabriquée selon un procédé breveté de polymérisation (BASF). Le divergan est utilisé pour diminuer la turbidité et stabiliser le goût de la bière.

Hanauer *et al.* (2012) ont réalisé une étude cinétique en batch avec le divergan sur 12 mois à 2% (w/w) et 6%. Leur expérience a révélé que Div est un excellent

adsorbant pour Cd, Cu et Zn dans l'eau et dans le sol avec plusieurs qualités : (i) grande capacité d'adsorption, (ii) insolubilité dans l'eau et dans l'eau régale, (iii) une concentration de 2% est suffisante pour une application in situ et (iiii) enfin que le Div n'est pas facilement décomposé dans le sol. Les concentrations en Cd, Cu et Zn dans le sol traité avec le Div ont considérablement été réduites.

2.4 Aspect réglementaire

Un site pollué est un site qui, du fait d'anciens dépôts de déchets ou d'infiltration de substances polluantes, présente une pollution susceptible de provoquer une nuisance ou un risque pérenne pour les personnes ou pour l'environnement (CGDD-SOeS, 2013).

En France, le sol ne bénéficie pas encore d'un cadre juridique spécifique, ni de valeurs seuils pour les ETs définissant une pollution. De par l'origine industrielle de la pollution, la législation relative aux installations classées est la réglementation la plus souvent utilisée pour traiter les questions soulevées par ces sites. Elle constitue le cadre juridique des actions permettant la prévention des risques industriels, la prévention de la pollution des eaux, la réduction des rejets atmosphériques, la réduction de la production des déchets. Le cadre légal est fait d'un ensemble de dispositions législatives parmi lesquelles plusieurs lois constituent les piliers du système législatif dans ce domaine (figure 2.9) :

- la **loi n° 75-633 du 15 juillet 1975** relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux ;
- la **loi n° 76-663 du 19 juillet 1976** relative aux ICPE, modifiée par la loi n° 92-646 du 13 juillet 1992 relative à l'élimination des déchets et aux installations classées pour la protection de l'environnement ;
- la **loi sur l'eau n° 92-3 du 3 janvier 1992** qui instaure l'obligation de prévention pour éviter la pollution des eaux superficielles ou souterraines ;
- la **loi n° 95-101 du 2 février 1995** sur le renforcement de la protection de la nature, qui instaure le principe de précaution ;
- la **loi constitutionnelle n° 2005-205 du 1er mars 2005** relative à la Charte de l'Environnement : "toute personne doit [...] prévenir les atteintes qu'elle est susceptible de porter à l'environnement ou, à défaut, en limiter les conséquences",et aussi "contribuer à la réparation des dommages qu'elle cause à l'environnement".

Au niveau Européen, la Commission des Communautés Européennes a proposé, le 22 septembre 2006, une directive définissant un cadre pour la protection des sols et modifiant la **directive 2004/35/CE**. Cette directive prévoit des mesures de prévention des processus de contamination des sols et entre autre, la remise en état et l'assainissement des sols contaminés de manière à leur restituer un niveau de fonctionnalité compatible au moins avec leur utilisation future.

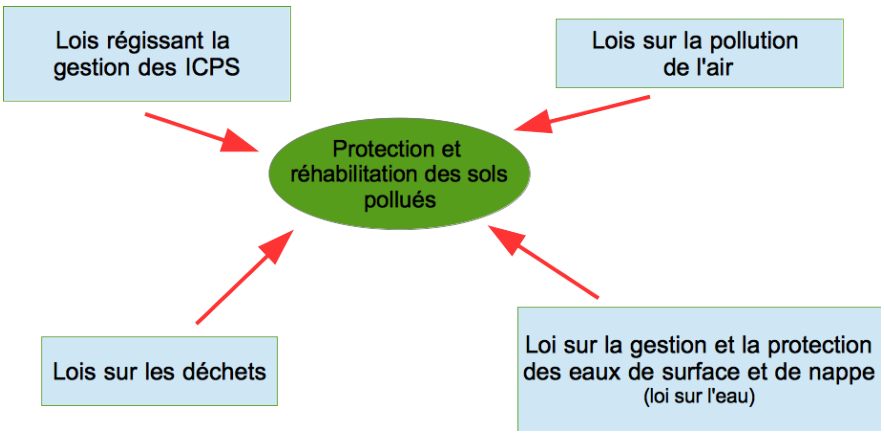


Figure 2.9 : Schéma représentant les lois applicables aux sols pollués.

Cette directive n'a pas été ratifiée et est donc encore en discussion.
L'application de ces circulaires présente certaines limites. En effet, un site peut être identifié comme compatible avec les usages prévus. Mais les terres qui en sont excavées dès les premiers terrassements peuvent présenter des traces de pollution qui les "transforment" en déchets dès qu'elles sortent du site. En France, l'arrêté ministériel du 15 mars 2006 qui retranscrit en droit français la directive européenne sur les décharges fixe les critères définissant le caractère inerte/non inerte des terres excavées et donc les filières possibles de réutilisation, valorisation ou d'évacuation. Les valeurs seuils pour les éléments traces sont présentées en Annexes A.

Depuis 1993, une politique spécifique de prise en compte des sites pollués a été développée (Ministère du Développement Durable) selon les 5 principes suivants :

- Prévenir les pollutions futures ;
- Connaître, surveiller et maitriser les impacts ;
- Mettre en sécurité un site ;
- Traiter et réhabiliter en fonction de l'usage puis pérenniser cet usage ;
- Garder la mémoire, impliquer l'ensemble des acteurs.

Consciente de cette problématique, la France s'est attachée, dès le début des années 1990 à cerner des enjeux par une succession d'inventaires de sites qui a donné naissance à :

- BASIAS : est une base de données qui fait l'inventaire historique des sites industriels et activités de services (http ://basias.brgm.fr) ;

- BASOL : est une base de donnée répertoriant les sites pollués et potentiellement pollués qui appellent une action administrative (http ://basol.developpement-durable.gouv.fr).

Chapitre 3

Substrats, amendements et colonnes de laboratoire

3.1 Substrats et sols

Nous avons utilisé quatre types de substrats pour nos essais. Pour les études d'estimation des flux, nous avons utilisé un substrat artificiel et des cendres de centrales thermiques. Pour les essais d'immobilisation des Ets, nous avons utilisé deux substrats provenant d'anciennes mines. Une brève description des substrats ainsi que leur caractéristiques physico-chimiques sont données dans ce chapitre.

3.1.1 Substrats artificiels

Les substrats ont été préparés avec du sable de Fontainebleau, type "Ga 39", composé à 98% de silice et dont la conductivité hydraulique à saturation dans la colonne est $K = 2.6\ 10^{-5} m\ s^{-1}$. Le sable a été lavé avec de l'acide nitrique, rincé à l'eau ultra pure et séché à l'étuve à $60°C$, pendant 24 h avant l'expérience. Deux substrats ont été préparés, un avec du sable de Fontainebleau pur et l'autre avec 95% de sable et 5% de kaolinite (Merck). Ces substrats ont été enrichis avec des minéraux métalliques. Les minéraux métalliques $Cr_2K_2O_7$, $ZnCO_3$, Cr_2O_3, As_2S_2, ont été ajoutés au sable ou au mélange de 95% de ce même sable et de 5% d'argile, dans les mêmes proportions (Tableau 3.1).

Ces métaux ont été choisis car ils peuvent libérer des formes très mobiles et donc présenter un risque de contamination des eaux souterraines. Les formes de As et Zn ont été choisies pour fournir une solubilité (solubilité standard à pH 7) de quelques $mg\ l^{-1}$, afin d'assurer une libération continue. Pour Cr, ce type de solubilité n'a pas été trouvé, nous avons donc choisi une forme soluble

($Cr_2K_2O_7$) et une forme faiblement soluble (Cr_2O_3) de manière à fournir une libération progressive.

Tableau 3.1 : Caractéristiques physico-chimiques et concentrations totales en éléments des substrats artificiels

	Sable	**Sable + Argile**
Sable	100%	95%
Argile	0	5%
pH_{H_2O}	7.6	7.7
Concentration totale des éléments		
Zn($ZnCO_3$) ($g\ kg^{-1}$ sol sec)		5.25
As (As_2S_2) ($g\ kg^{-1}$ sol sec)		1.42
Cr ($Cr_2K_2O_7$) ($g\ kg^{-1}$ sol sec)		3.54
Cr (Cr_2O_2) ($g\ kg^{-1}$ sol sec)		7.7
Cr total ($g\ kg^{-1}$ sol sec)		11.24

3.1.2 Cendres

Nous avons utilisé pour des essais de lixiviation des cendres de centrales thermique à charbon. Nous avons utilisé des cendres silico-alumineuses dont la composition est présentée dans le tableau 3.2. Les cendres silico-alumineuses sont les résidus de la combustion d'une matière fossile dans des centrales thermiques utilisée pour produire de l'électricité. Ces co-produits sont présents en France dans les anciens bassins houillers (essentiellement, Nord-Pas-de-Calais, Lorraine et Provence). Elles sont enregistrées sous le $n°100102$ de la liste européenne des déchets (liste verte), et ne rentrent pas dans la catégorie des déchets dangereux. Les cendres silico-alumineuses sont utilisées sous forme de matériaux de terrassement ou de granulats dans les structures routières et comme liant pouzzolanique. Les cendres volantes sèches non valorisées dans les ciments et bétons sont humidifiées et mises en stock.

Des analyses réalisées en diffraction des rayons X (DRX) ont montré la présence de phases cristallines inertes comme le quartz (SiO_2 quantité moyenne) et la mullite (silicate d'aluminium $Al_2O_3.2SiO_2$) (très forte quantité) (figure 3.1). Deux types de mullite (classique et chromienne) ont été identifiés aisément malgré

leur appartenance à la famille des argiles. Leur minéralogie néosilicaté constitue le motif cristallin de base. La mullite classique pure, et la mullite chromienne sont légèrement différentes en structure. La diffraction aux rayons X a montré également la présence de phosphates d'aluminium. Même si généralement la majeur partie des phosphates se volatilise durant la combustion, nous en avons retrouvé dans l'analyse aux DRX, les pics sont aisément reconnaissables car disposant d'un même nombre de raies que la base de données.

Tableau 3.2 : Caractéristiques physico-chimique et concentrations totales en éléments des cendres

Paramètres	**Cendres**
pH_{H_2O}	11
Potentiel redox (mV)	-82
Matière organique à 500 C ($mg\ kg^{-1}$)	2
Carbone organique total ($mg\ kg^{-1}$)	15 500
Densité ($g\ cm^3$)	1,3
Concentration totale des éléments	
As ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	24.2
Cd ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	<0.40
Cr ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	18.0
Cu ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	19.4
Ni ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	10.8
Pb ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	7.15
Zn ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	17.6

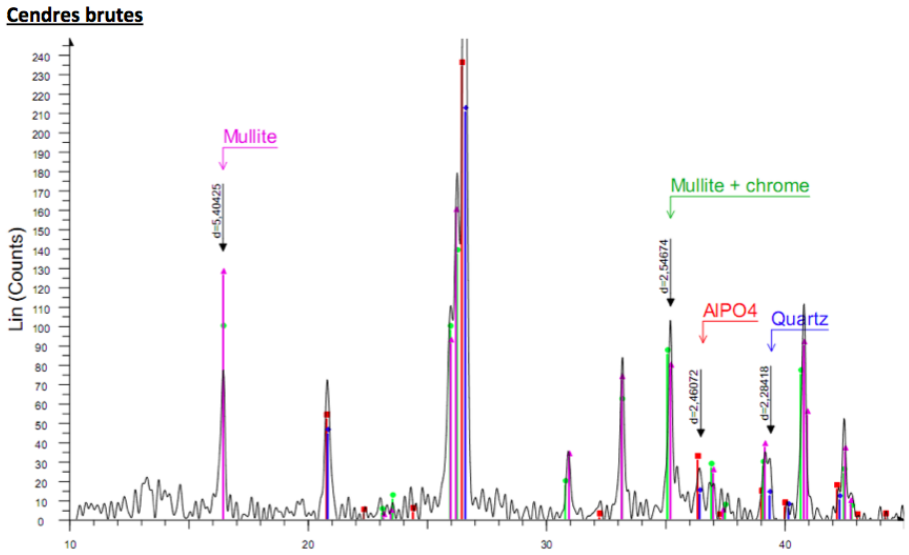


Figure 3.1 : Diffractogramme des cendres brut

3.1.3 Sol naturel

Les cendres ont été déposées sur un sol sableux prélevé dans le champs expérimental de l'ENSEGID. Les caractéristiques du sol sont résumées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Caractéristiques du sol naturel

Échantillon	pH	Teneur en eau à saturation	Densité apparente	Porosité n
20 cm	7.10	0.366	1485	0.45
40 cm	6.85	0.154	1748	0.34
60 cm	5.90	0.200	1673	0.37
80 cm	5.80	0.168	1664	0.37

3.1.4 Sols pollués

3.1.4.1 Jales (Portugal)

Le site de Jales est une ancienne mine d'or qui a été exploitée entre 1933 et 1993 comme mine souterraine. Le site minier de Jales est situé au Nord Est du Portugal (418N , 708W). Au cours des 60 dernières années, 25 tonnes d'or et 100 tonnes d'argent ont été récupérées. Sur le site (14,4 ha), 320 000 m^3 de résidus miniers sont présents (Bleeker *et al.*, 2002). Les terrils contiennent de grandes quantités

de métaux et métalloïdes. Des analyses antérieures ont révélé des concentrations importantes en Cd, As et Pb. Le sol est pauvre en C et N organiques (Tableau 3.4). Le terril de Jales contient du quartz, de la pyrite (FeS_2) , de l'arsénopyrite (FeS_2FeAs), de la pyrite de cuivre ($CuFeS$), de la galène (PbS), de l'anglésite ($ZnSO_4$) et des sels de soufre, de l'argent et de l'or (Boisson-Gruppen, 1999) .

Plusieurs études d'immobilisation des ETs et de stabilisation ont été menée sur le terril de Jales (Bleeker *et al.*, 2002; Boisson *et al.*, 1998, 1999; Mench *et al.*, 2003).

Tableau 3.4 : Caractéristiques physico-chimiques et concentrations totales en éléments des terrils Jales et Saint Laurent le minier.

	Jales Boisson *et al.* (1999)	**Saint Laurent le minier** (données EAUGEO/TESORA)
Sable ($g\ kg^{-1}$ sol sec)	826	
Limons ($g\ kg^{-1}$ sol sec)	128	
Argiles ($g\ kg^{-1}$ sol sec)	36	
$CaCO_3$ ($g\ kg^{-1}$ sol sec)	<1	
C Organique ($g\ kg^{-1}$ sol sec)	1.43	
N Organique ($g\ kg^{-1}$ sol sec)	0.24	0.27
CEC ($cmol\ kg^{-1}$ sol sec)	1.3	1.3
pH_{H_2O}	4.1	7.7
Concentration totale des éléments		
As ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	1823.0	690
Cd ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	4.09	970
Cr ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)		11
Cu ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	19.4	
Ni ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	<2	
Pb ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	271.3	37000
Zn ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	204.0	140000

3.1.4.2 Saint Laurent le Minier (France, Gard)

La commune de Saint-Laurent-le-Minier dans le Gard (30) a été le siège d'une importante activité minière depuis l'Antiquité. Cette mine d'extraction de Zn et Pb a cessé son activité en 1995. En mars 2004, lors du projet de création d'un

terrain de camping à Saint-Laurent-le-Minier, les études de sols commandées par le propriétaire privé ont mis en évidence la pollution du site par des éléments traces comme As Sb, Cd et Pb sur certains points où les investigations ont été menées.
Ces études ont également mis en évidence l'existence d'une contamination de la chaîne alimentaire ; des concentrations en plomb et cadmium jusqu'à dix fois supérieures à la norme (of the European Union, 2006) ont été retrouvées dans certains légumes cultivés sur place. Les analyses d'une source d'eau privée ont également fait apparaître une légère contamination des eaux souterraines.
Les échantillons ont été récoltés dans les 20-30 premiers centimètres d'un bassin de décantation des résidus de traitement par flottation des minerais (figure 3.2 droite). Les échantillons ont été séchés et conservés à l'abri de la lumière et de l'humidité. Comme les résidus sont des particules inférieures à 2mm, il n'a pas été nécessaire des tamiser les échantillons. Les coordonnées du point de prélèvement sont : Longitude : 43° 39' 59.1" E ; Latitude : 43° 55' 57.5" N ; Altitude voisine de 165 m (figure 3.2 gauche).

Le minerai d'extraction est en partie une dolomite.

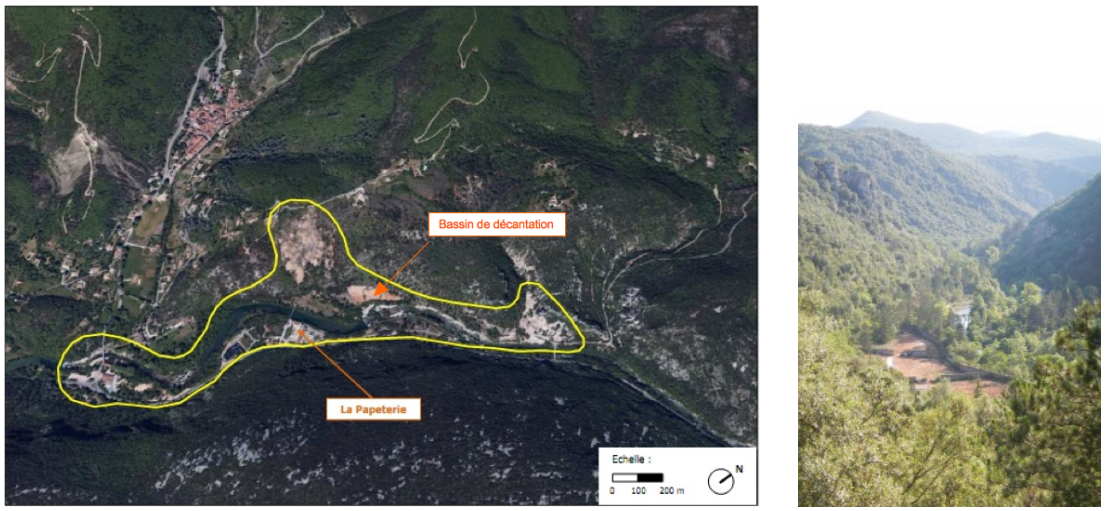


Figure 3.2 : Vue aérienne de Saint Laurent le minier (gauche) et photo du bassin de décantation (droite)

Le site de Saint-Laurent-le-Minier a fait l'objet de plusieurs études sur la faune et la flore s'étant développée sur les terrils (Escarré *et al.*, 2000; Frérot *et al.*, 2003; Robinson *et al.*, 1998).

3.1.4.2.1 Procédés de traitements utilisés sur le minerai (Violi, 2014)

De 1891 à 1934, les minerais sulfurés ont été traités par grillage dans des fours

à charbon. Les gaz de grillage qui accompagnent ces opérations présentent des teneurs élevées en anhydride sulfureux, entraînant la destruction de la végétation avoisinante.

La séparation des différents métaux a été réalisée par flotation. La liste des réactifs que nous donnons ici n'est pas exhaustive. Les quantités sont exprimées par tonne de minerai traité :

- Cyanure de sodium : 260 g
- Sulfate de zinc : 780 g
- Amy-xanthate : 200 g
- Huile pin : 10 g
- sulfate de cuivre
- CaO : 2.5 kg
- Butyl-xanthate
- Alcool héxylique : 14 g

Outre la flottation, on a recours également à deux autres procédés de séparation : la lixiviation et l'amalgamation. L'amalgamation, a été utilisé pour extraire l'or du minerai aurifère. On applique la méthode de séparation par gravimétrie, puis on fait réagir le concentré obtenu avec du mercure, qui s'amalgame avec l'or. Les opérations de lixiviation nécessite le recours a un très grand nombre de produits chimiques : cyanures, chaux, nitrates de plomb, acide sulfurique, sulfate de zinc, etc.

Les matériaux résiduels dont on a extrait les matières premières peuvent donc comporter des traces de réactifs, de produits chimiques de lessivages qui se retrouvent ainsi dans les bassins de stockage des stériles.

3.2 Amendements immobilisant les ETs

Le choix des amendements a été basé, d'une part, sur les connaissances de l'influence des immobilisants sur la spéciation des éléments traces dans les sols, et d'autre part, sur des études antérieures. En effet, les amendements étudiés ont déjà été testés dans la bibliographie. Trois amendements ont été sélectionnés : l'hydroxyapatite, du divergan et de la grenaille d'acier pour les études de lixiviation et en batch et en colonnes de sol (chapitre 6, page 145).

3.2.1 Grenaille d'acier

La grenaille d'acier est constituée de petites particules angulaires de granulométrie moyenne de 0,35 mm.
Les particules sont composées à 97% de fer métallique ($\alpha - Fe$) et 3% d'impuretés (tableau 3.5).

Tableau 3.5 : Composition chimique moyenne de la grenaille d'acier (Sappin-Didier, 1995).

Elément	Quantité %	Elément	Quantité %
Fe	Complément à 100%	**Zn**	0.007 à 0.015
C	0.8 à 1.2	**Sn**	0.006 à 0.012
Si	0.8 à 1.2	**Cu**	0.1 à 0.3
Mn	0.6 à 0.1	**Pb**	0.001 à 0.002
Al	0.06 0 0.1	**Mo**	< 0.02
S	0.015 à 0.025	**W**	< 0.001
P	0.020 à 0.035	**B**	< 0.001
Cr	0.2 à 0.5	**Cd**	< 0.001
Ni	0.08 à 0.15	**Sb**	< 0.0008
As	0.007 à 0.015	**Be**	< 0.0003

3.2.2 Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite est une minéral composé de phosphate et de calcium avec une formule $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Ce produit a été commandé chez Aldrich (Milwaukee, USA). Il s'agit d'un produit pur qui est utilisé dans des études biologiques. Des mesures réalisées en spectroscopie de fluorescence X ont montré qu'il s'agit bien du minéral phosphaté hydroxyapatite (paragraphe 6.3.2.2.1, page 165).

3.2.3 Divergan

Le divergan ® (Div) est une poudre de polyvinylpyrrolidone réticulée (PVPP), fabriqué selon un procédé breveté de polymérisation (BASF). Le divergan est utilisé pour diminuer la turbidité et stabiliser le goût de la bière (Hanauer *et al.*, 2012).
En raison de ses composés hétérocycliques azotés, Div présente des propriétés complexant les métaux. Les concentrations en ETs dans le Div sont en dessous de la limite de détection ; le pH est de 8,63.

3.3 Colonne de laboratoire non-saturée

Pour mesurer correctement les flux dans une colonne de sol certaines contraintes sont à respecter. Les flux globaux d'éléments sont calculés à partir des mesures de volume d'eau drainés et de la composition chimique de l'eau gravitaire recueillie (Baize et Tercé, 2002; Keller et Vedy, 1991).
Les contraintes générales à l'étude des transferts et redistribution d'éléments dans le système sont les suivantes :

1. L'obligation de ne pas modifier la composition de la solution de sol. L'effet d'adsorption des éléments minéraux par le préleveur peut être très important pour les éléments traces qui sont vulnérables aux intéractions chimiques avec le matériau de l'instrument. Ceci peut biaiser alors la mesure (Duquette, 2010).

2. L'utilité de connaitre le volume de sol et la masse (fonction de la géometrie de la colonne) drainé pour pouvoir établir les bilans de matière (Keller et Vedy, 1991).

3. La nécessité de définir le « type d'eau » collecté. Donc de définir la succion appliquée en bas de colonne afin de respecter la succion naturelle et d'assurer un rendement de prélèvement correct.

En général, l'approche utilisée pour mesurer ou estimer le flux (chapitre 2, section 2.2.1.3, page 33) de l'eau est d'utiliser un lysimètre sans tension qui permet d'obtenir seulement le flux d'eau gravitationnel se produisant dans des conditions de sols saturés ou pendant l'écoulement dans les macropores.

Dans le but de mesurer les flux (écoulement micro et macroporal) de soluté en laboratoire, nous avons alors mis au point une colonne non-saturée qui permet

de simuler les conditions réelles.

La colonne de laboratoire non-saturée est constituée par un tube PVC (polychlorure de vinyle) de 1 m de hauteur et 7.6 cm de diamètre. La colonne est fermée en bas par un bouchon PVC étanche (Figure 3.3, 3.4).

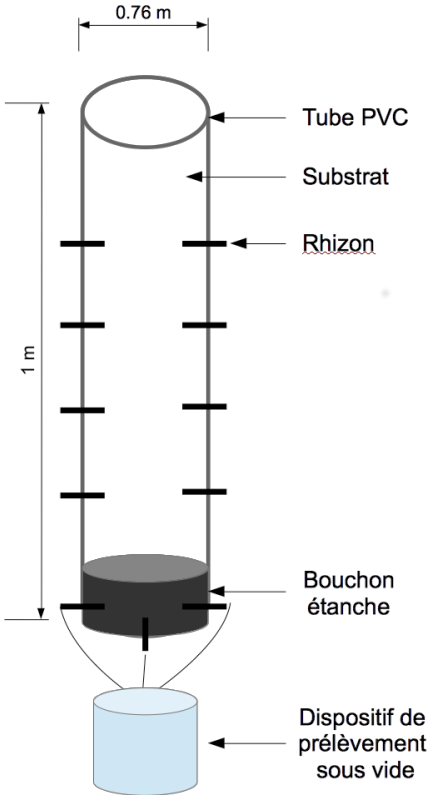


Figure 3.3 : Schema de la colonne de laboratoire non-saturée.

Pour prélever la solution de sol de cette colonne de laboratoire, nous avons utilisé des Rhizons® (Figure 3.5). Les rhizons font partie des micro-techniques pour prélever la solution de sol permettant d'observer de façon in situ et non-destructive, la chimie de la solution de sol (Beesley *et al.*, 2010; Di Bonito, 2005; Duquette, 2010; Moreno-Jiménez *et al.*, 2011).

Avant installation dans les colonnes, les Rhizons® sont systématiquement rincés à l'acide ($0.01MHNO_3$) puis à l'eau ultra pure.

Nous avons donc installé trois rhizons en bas de colonne connectés entre eux et reliés à un dispositif de prélèvement maintenu en permanence sous vide (10^4 Pa) pour assurer la condition non-saturée. De cette façon, l'eau prélevée correspond à l'eau gravitaire ainsi qu'à une partie de l'eau capillaire. Les solutions percolées

Figure 3.4 : Photo d'une colonne de laboratoire non saturée, appareillée par des Rhizons et seringues le long du profil.

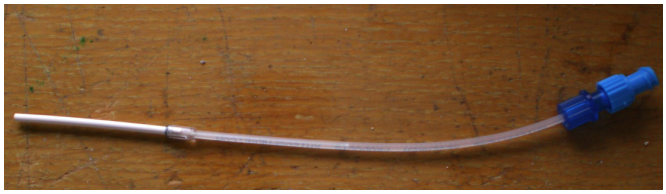


Figure 3.5 : Photo d'un rhizon.

sont prélevées directement en bas de colonne, le volume récolté est pesé et les concentrations sont ensuite analysées.

Deux types de colonnes ont été utilisés pendant cette thèse. Des colonnes de sol remanié, et des colonnes non-remaniées. Pour remplir les colonnes de sol remanié, nous avons rempli par couche successive de sol d'un volume de 250 cm^3, humidifié et par 50 cm^3 d'eau distillée. Le sol est compacté le plus régulièrement possible. Les colonnes de sol non remaniées sont prélevées à l'aide d'un carottier creux en acier de diamètre intérieur 85 mm et 108 cm de longueur. Les tubes PVC destinés à recevoir le sol sont placés à l'intérieur du carottier. Le carottier est ensuite inséré dans le sol à l'aide d'un pénétromètre jusqu'à atteindre environ 80 cm de profondeur. Le carottier est retiré du sol, la carotte est ensuite trans-

portée au laboratoire pour le montage.
Lors des expériences, les colonnes sont irriguées par créneaux de 160 ml, ce qui correspond à une pluie de 40 mm de hauteur d'eau à la surface.

3.4 Analyses des solutions

Les extraits et des lixiviats ont été acidifiés avec une solution de HNO_3 à 14N (2% v/v) pour prévenir de l'adsorption des métaux. Toutes les solutions ont été conservées à $4°C$ avant l'analyse. Les concentrations en As, Cd, Pb et Zn ont été déterminées par ICP-OES (inductively coupled plasma émission, Thermo fisher, iCAP 3200 ICP-OES). Les limites de détections sont : As 2 $\mu g\ L^{-1}$, Ca 41 $\mu g\ L^{-1}$, Cr 0.6 $\mu g\ L^{-1}$, Mg 7 $\mu g\ L^{-1}$, Na 61 $\mu g\ L^{-1}$, Ni 0.5 $\mu g\ L^{-1}$, Zn 0.3 $\mu g\ L^{-1}$), avec une erreur de moins de 5% entre trois réplicats.
Le pH dans les solutions prélevées a été déterminé par micro-électrode.
L'eau utilisée pour les analyses a été purifiée avec un système Milli-Q (18 MQ, Millipore Corporation).

3.5 Microscopie

Les analyses de microscopie optique couplée à un spectromètre à fluorescence X (FluoX) ainsi que ceux réalisés au microscope à balayage électronique (MEB) couplé à un Spectromètre en énergie (EDS) et à un Spectromètre à dispersion de longueur d'onde longueur d'onde (WDS), ont été réalisés sur des échantillons stabilisés pendant 1 mois à 60% de la CRE. Contrairement aux essais en batch, l'étape d'extraction n'a pas été réalisée afin de ne pas modifier les phases en place. Suite à cette stabilisation, les sols ont été séchés à 50 °C pendant 48h, puis préparés en vue de l'analyse en fonction des techniques utilisées.

3.5.1 Microscopie élèctronique à balayage (MEB)

Les phases minéralogiques ont été identifiées en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB, QUANTA FEG 250 de chez FEI) couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, APOLLO XL (SDD 30 mm^2) de chez EDAX), ainsi qu'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde dispersée (WDS, TEXS de chez EDAX).

Pour les analyses au MEB les échantillons ont été imprégnés d'une résine époxy MA2 de PRESI dans le but de les durcir. Ils ont ensuite été polis pour avoir une surface plane. Afin de rendre les échantillons conducteurs, une couche d'or de 15 μm a été déposée à la surface des échantillons et ainsi éviter l'accumulation de charges. Les spectres sont normalisés par rapport au pic maximum. Ils ont été réalisés dans les conditions invariables et stabilisés à 200 secondes.

3.5.2 Fluorescence X

Le microscope analytique aux rayons X (XGT-5000, Horiba Jobin Yvon) couple la micro-fluorescence X à la microscopie RX (images en transmission) et permet de réaliser des micro-analyses chimiques et de l'imagerie chimique 2D (cartographie en mode hyperspectral) avec une résolution spatiale de 100 μm. Ces analyses sont non destructives, semi-quantitatives ou quantitatives (après calibration) et s'appliquent à tous types d'échantillon : échantillons liquides, solides, hydratés .

Pour les essais réalisés en Fluorescence X (FluoX), les échantillons ont été déposés sur une lame de verre sans préparation préalable. Des spectres de tous les minéraux coupant un transect sur les échantillons ont été réalisés.
Les spectres ont ensuite été analysés dans le but de déterminer les phases présentes. Des analyses de reconstruction de phases ont également été menées. Les résultats sont exprimés en pourcentage atomique de chaque élément.

3.6 Analyses statistiques

Dans le chapitre 4, les moyennes et écarts types pour les expériences en batch et en colonnes ascendantes ont été calculés pour trois répétitions.

Dans le chapitre 6, des analyses de variance ont été réalisées avec le logiciel Excel Stat. L'écart entre les moyennes a été étudié par le test de Newmann-Keuls et les moyennes affectées à la même lettre ne sont pas statistiquement différentes au seuil de 5%.

Chapitre 4

Estimation des flux d'éléments traces en zone non saturée

4.1 Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est de proposer une méthode d'estimation des flux d'ETs drainés par le sol. Dans un premier temps, il a été nécessaire de proposer une méthode d'échantillonnage de la solution de sol qui soit en mesure d'évaluer les flux aussi précisément que possible. Afin d'identifier les différents paramètres qui peuvent être responsables de la composition élémentaire et les variations de flux d'eau, des colonnes de laboratoire non saturées ont été mises en place et la solution de sol a été recueillie par des échantillonneurs appliquant des succions différentes. Les flux estimés à partir de ces concentrations ont été comparés aux flux de sortie des colonnes. Enfin, dans un deuxième temps, nous comparerons notre méthode avec différents tests de lixiviation normés.

4.2 Comparaison de différents préleveurs pour l'estimation des flux de soluté

4.2.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.1.3 (page 33), le prélèvement de la solution de sol dans le but d'estimer les flux de soluté vers les eaux souterraines, est un défi.
L'objectif principal de ce travail est de mettre au point une technique d'échantillonnage de la solution de sol qui soit en mesure d'évaluer aussi précisément que

possible les flux d'ETs drainés par le sol. Afin d'identifier les différents paramètres qui peuvent être responsables de la composition et des variations de flux d'eau, la colonne de laboratoire non-saturée et des expériences statiques ont été mis en place avec un sable pur ou un mélange de sable et de kaolinite, dopés ou non avec des ETs. La solution de sol a été recueillie par des échantillonneurs de succions différentes. La composition des solutions prélevées dans le profil a été comparée à la composition de la solution prélevée en sortie de colonne. Afin de déterminer l'effet de l'humidité sur la composition de la solution du sol, une expérience en condition statique a été effectuée.

Cette étude porte sur la méthodologie du prélèvement, les processus de mobilisation des ETs seront discutés en détail dans les chapitres suivants.

4.2.2 Dispositif expérimental

4.2.2.1 Colonnes

Six colonnes non saturées ont été préparées avec deux types de substrats : (1) trois avec du sable de Fontainebleau pur (notés : S1, S2, S3) et (2) trois avec 95% de sable et 5% de kaolinite (notés : AS1, AS2, AS3) (Tableau 4.1). Les 20 cm supérieurs des colonnes ont été dopés avec le subtrat artificiel (sable contaminé ou 95% de sable + 5% de kaolinite) présenté dans le paragraphe "substrats artificiel" (§ 3.1.1).

Le schéma du montage de la colonne est représentée sur la figure 4.1.

Dans chaque colonne, 10 Rhizons® ont été installés à 15 , 22 , 25 , 40 et 60 cm de profondeur (deux Rhizons® par profondeur). La profondeur de 0 cm correspond à la surface de la couche de "substrat artificiel". Les échantillonneurs à 15, 22 et 25 cm ont été insérés dans les colonnes pour étudier les changements de composition de la solution du sol sous la zone polluée.

Tableau 4.1 : Description des colonnes. Trois échantillonneurs testés : seringue (S), préleveur sous vide (P) et le flux dévié (F)

Colonnes	**S1**	**S2**	**S3**	**AS1**	**AS2**	**AS3**
Composition	100% sable			95% sable + 5% argile		
	Polluées avec Cr, As et Zn					
Échantillonneurs	10S	5S + 5P	4F	10S	5S + 5P	4F
Dépression	3 Rhizons® connectés et maintenus sous vide (-100 mb)					

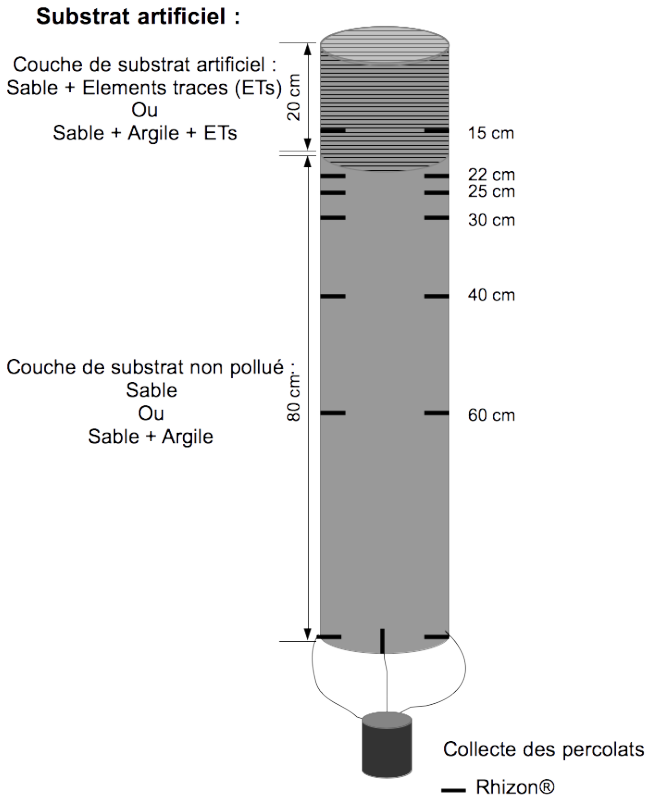


Figure 4.1 : Schéma de la colonne de substrat artificiel.

4.2.2.2 Échantillonneurs

Nous avons testé trois échantillonneurs connectés aux Rhizons permettant d'appliquer des succions différentes, à savoir : (i) des seringues (**'S'**), (ii) des préleveurs sous vides (**'P'**), et (iii) le flux dévié (**'F'**) .

La seringue est le préleveur le plus utilisé. Nous avons mesuré une succion moyenne de -700 ± 10 mb lors de l'utilisation d'une seringue ('S') en plastique de 10 ml.

Le préleveur sous vide 'P' consiste en un tube à centrifuger bouché par un bouchon en caoutchouc étanche et perforé par deux tubes Tygon (Figure 4.2). Ce tube permet la création et le maintien du vide tandis que le second est relié au Rhizon® pour prélever la solution. Le vide appliqué a été mesuré à l'aide d'un tensiomètre et est maintenu à une dépression de -100 ± 5 mb.

Enfin, dans le but de prélever la totalité du flux pour chaque profondeur, nous avons construit un troisième préleveur appelé " flux dévié " 'F' (Figure 4.3). Il s'agit d'une colonne divisée en cinq morceaux où l'eau est transférée du bas d'un morceau de colonne vers le haut du morceau suivant, par l'intermédiaire de

Rhizons et de tubes Tygon connectés à une pompe péristaltique.

L'échantillonneur 'S', par construction, prélève de l'eau à une dépression plus élevée que celles de 'F' et 'P', la seringue, peut potentiellement prélever une eau plus fortement liée.

Deux colonnes (S1 et AS1) ont été appareillées avec des seringues, deux colonnes (S2 et AS2) ont été appareillées pour moitié à chaque profondeur avec des seringues et pour moitié avec des préleveurs sous vide et deux autres sont des colonnes en flux dévié (S3 et AS3) (Tableau 4.1).

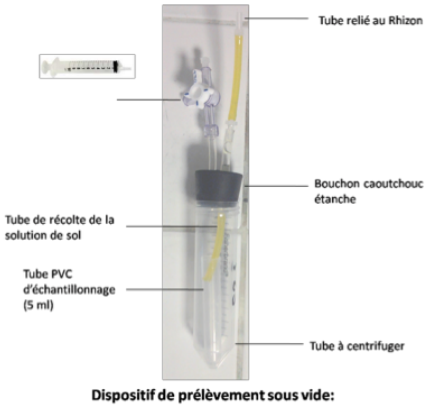


Figure 4.2 : Schéma photo du préleveur sous vide (P).

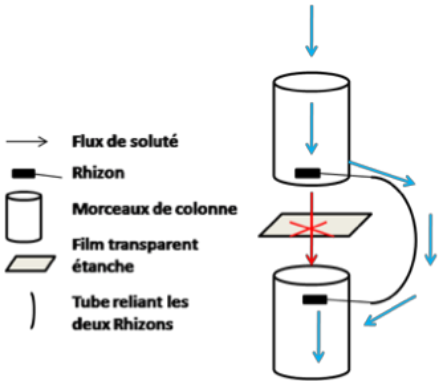


Figure 4.3 : Schéma du flux dévié (F).

4.2.2.3 Irrigation-échantillonnage

Les colonnes ont été irriguées avec des apports de 160 ml ($\sim$ 40 mm) d'eau du robinet, pour tamponer le milieu, pendant 60 jours. Quatre périodes d'arrosage successives ont été appliquées : (1) les colonnes de sol ont été arrosées avec 160

ml par 24 h sur 4 jours (160 ml * 4 fois en 4 jours), (2) avec 160 ml par de 48 h sur une période de 8 jours (160 ml * 1fois / 2jours), (3) à 160 ml par 96 h sur une période de 16 jours (160 ml * 1fois / 4 jours) ; (4) 160 ml par 192 h sur une période de 32 jours (160 ml * 1 fois / 8 jours) . Les colonnes ont été fermées en haut avec du papier aluminium afin d'éviter toute évapotranspiration.

Les préleveurs ont été mis sous pression immédiatement après chaque arrosage et des échantillons de 1 ml ont été prélevés le long du profil. Le temps d'échantillonnage (pour 1 ml) s'étend de 1 min à 24 h en fonction de la profondeur. Le volume total prélevé dans le profil est de 10 ml (répartis sur tout le profil) qui représente moins de 7% de l'apport. En bas de colonne, les flux sortant ont été échantillonnés en continu.

4.2.2.4 Expérience statique

Afin d'étudier l'effet de la teneur en eau du sol sur la composition de la solution, des tests statiques ont été réalisés. Pour cela, le "substrat artificiel" (contaminé) a été utilisé brut et dilué deux fois.

Les substrats (100g) ont été saturés avec de l'eau du robinet (100%), puis stabilisés pendant 8 jours à 20°C pour équilibrer le système. Les substrats n'ont pas été agités pendant l'expérience. La solution du sol a été échantillonnée avec une seringue reliée à un Rhizon® par créneaux successifs de 5 ml pour atteindre 50% de la saturation en eau, ce qui est le maximum pouvant être prélevé avec une seringue sur ces substrats.

4.2.2.5 Calcul

Les flux ont été obtenus en multipliant le volume d'eau par les concentrations mesurées. Le volume d'eau en sortie de colonne a été mesuré tous les jours, alors que le volume à 22 et 25 cm a été estimé comme étant égal au volume d'arrosage. Les flux présentés ici sont ceux obtenus à 22 et 25 cm, les autres profondeurs donnent des tendances similaires.

Les analyses en composantes principales (ACP) ont été utilisées pour identifier d'éventuelles tendances sur les concentrations totales de Ca, Mg et Na en fonction de la variation dans le temps, la variation de la profondeur et en fonction du type de substrat pour les trois types de colonnes. Pour chaque ACP, les quatre variables étudiées étaient les concentrations en Ca, Mg, Na et Ni. Les tests ACP ont été réalisés en utilisant le logiciel R (R Development Core Team (2008)).

4.2.2.6 Analyses

La préparation des échantillons et les analyses ont été menées comme le décrit la section 3.4.

4.2.3 Résultats

4.2.3.1 Expérience statique

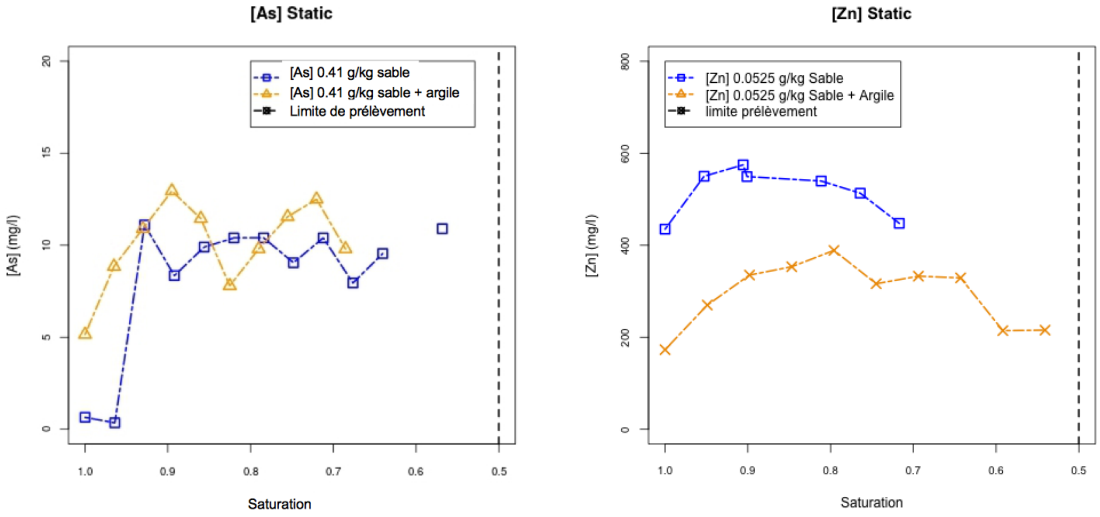
Les concentrations en ETs peuvent dépendre de la teneur en eau, il est donc nécessaire de vérifier si, pour un échantillonneur donné, les concentrations mesurées varient en fonction de la saturation en eau. Les différents substrats ont été saturés. La solution a ensuite était prélevée jusqu'à atteindre 50% de la saturation.

Le pH des solutions recueillies a été similaire tout au long de l'intervalle de saturation testé (pH 7,5 - 8, non présenté).

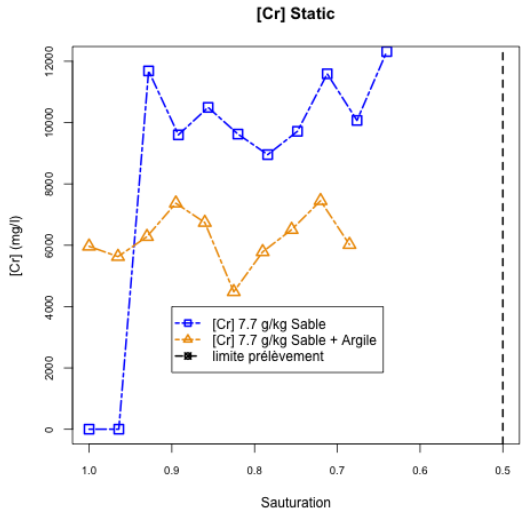
Les résultats obtenus pour l'arsenic sont présentés sur la figure 4.4.

Quelque soit le substrat, lorsque le sol est à 95% de la saturation en eau, la concentration en As en solution est proche de 10 $mg\ l^{-1}$ et elle reste stable jusqu'à une saturation de 50%. Pour Zn, la concentration semble faiblement diminuer avec la teneur en eau, cela peut être du à une sorption par le substrat. Pour Cr, la tendance est similaire à celle de l'As, sauf pour les 10 premiers ml recueillis dans les échantillons de sable. Pour Zn et Cr, on note que les concentrations obtenues dans le substrat contenant de l'argile, sont plus faibles que celle obtenues dans le sable seul.

Malgré les différences entre sable et sable + argile, il n'y a pas d'effet de la teneur en eau sur la chimie de la solution. Dans tous les cas, les concentrations en solution sont stables entre 50 et 90% de saturation (les tests n'ont pas été effectués, en dessous de cette saturation car il n'est plus possible de prélever avec une seringue pour ce type de sol).



(a) As (b) Zn



(c) Cr

Figure 4.4 : Concentrations en As, Cr et Zn en fonction de la saturation en eau du sol obtenues en expérience statique.

4.2.3.2 Flux d'eau en colonne non-saturée

Notre objectif est d'évaluer l'influence de la méthode d'échantillonnage sur les flux d'éléments, nous devons donc d'abord mesurer le flux d'eau à la sortie. La figure 4.5 montre le flux de l'eau cumulé au cours de l'expérience pour les différentes colonnes comparé au flux cumulé de recharge (arrosage).

Durant les 5 premiers jours de l'expérience, on constate un stockage de l'eau dans la colonne. Les flux d'eau cumulés en sortie de colonne au jour 20 sont conformes à la recharge (pour 'S'), et indiquent que le retard temporel n'excède pas 5 jours (4.5). Ce phénomène a été également observé par Kasteel *et al.* (2007). Malgré toutes nos précautions pour éviter une évapotranspiration de l'eau et des fuites, il semble que la pente des flux cumulés en sortie soit plus faible que la pente de la recharge après 20 jours.
On peut également noter qu'il n'existe pas de différences significatives de flux d'eau entre les préleveurs dans les colonnes de sable + argile. En revanche, dans les colonnes de sable, le préleveur 'S' présente des flux d'eaux cumulés très similaires à ceux de la recharge, contrairement à 'P' et 'F', pour lesquels il était difficile d'obtenir des flux d'eau réguliers.

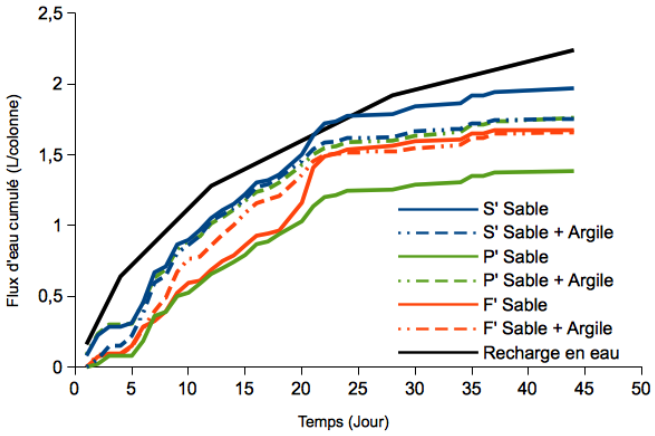


Figure 4.5 : Flux d'eau cumulé pour les différentes colonnes.

4.2.3.3 Description générale par Analyse en Composante Principale (ACP)

L'ACP permet une description générale des résultats. Les graphiques de résultats des ACP pour des concentrations de Ca, Mg et Na en fonction du jour de prélèvement, de la profondeur et du type de substrat (sable ou sable + argile), pour les trois types d'échantillonneurs sont présentés dans les figures 4.6, 4.7, 4.8.

4.2.3.3.1 Effet du temps :

La figure 4.6 présente les résultats en fonction des jours de l'expérience. Les deux premières composantes principales ont représentés 39,7% et 38,5% de la variation totale des données, avec une variance cumulée de 78,2%. Les scores obtenus pour les axes 1 et 2 montrent que les échantillons du jour 4 sont éloignés du centre. On constate également que lorsque le temps augmente, les échantillons se rapprochent du centre et sont corrélés. Au début de l'expérience, il existe une grande variabilité entre les échantillons, et cette variabilité diminue avec le temps. Pour les éléments majeurs, on pourrait s'attendre à une concentration constante au cours du temps, mais les résultats montrent qu'il existe une grande variabilité des données au début de l'expérience. Ceci montre qu'un temps d'équilibre est nécessaire en colonne de laboratoire pour obtenir un écoulement homogène.
En raison de cette tendance, le temps devra être pris en compte lors de l'analyse des données.

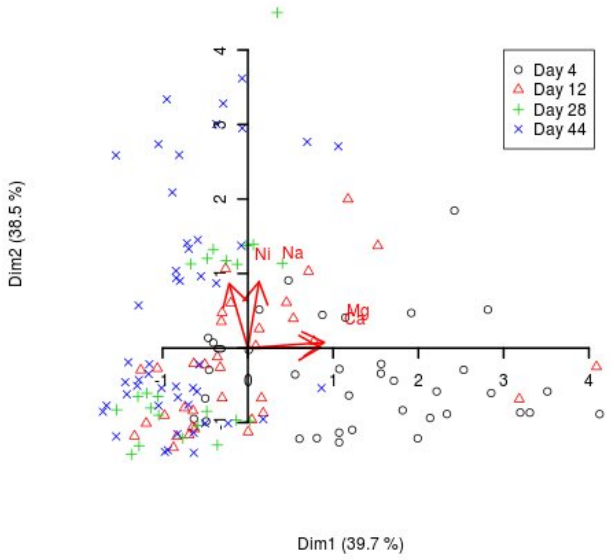


Figure 4.6 : Projection des échantillons en fonctin du jour de prélèvement sur un plan factoriel F1 * F2.

4.2.3.3.2 Effet de la profondeur :

La figure 4.7 présente les résultats en fonction des différentes profondeurs.

Les deux premières composantes principales représentent 38,0% et 39,5% de la variation totale des données, avec une variance cumulée de 77,5%.

Les scores obtenus pour les axes 1 et 2 montrent que les concentrations des éléments majeurs absents du substrat (Ca, Mg , Na , Ni) ne dépendent pas de la profondeur à laquelle la solution a été récoltée (15 cm , 25 cm, 40 cm).

Par contre, les concentrations en sortie de colonne (100 cm) semblent plus homogènes et légèrement inférieures aux concentrations du profil (15cm , 25 cm , 40 cm).

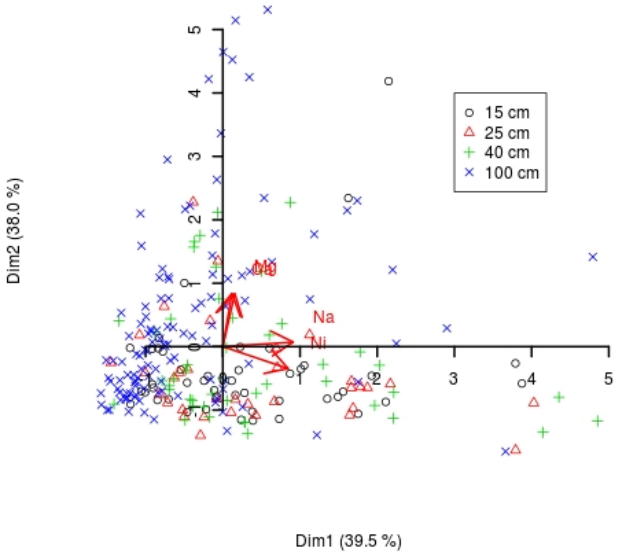


Figure 4.7 : Projection des échantillons en fonctin de la profondeur de prélèvement sur un plan factoriel F1 * F2.

4.2.3.3.3 Effet des substrats :

La figure 4.8 présente les résultats en fonction des différents substrats.

Les deux premières composantes principales représentent 37,9% et 39,2% de la variation totale des données, avec une variance cumulée de 77,1%. Bien que les deux types de substrats montrent de légères différences de concentrations, la variation des données ne permet pas de différencier de façon claire les deux types de substrats (sable et sable + argile).

Comme la concentration semble dépendre du temps, il est nécessaire de représenter des données en fonction du temps pour éventuellement différencier sable + argile et sable.

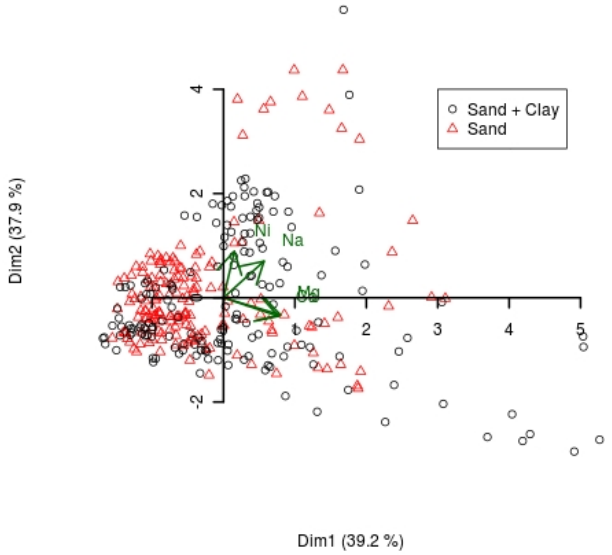


Figure 4.8 : Projection des échantillons en fonctin du type de substrat sur un plan factoriel F1 * F2.

4.2.3.4 Variabilité au sein des colonnes déterminée à l'aide de l'échantillonneur 'S'

Dans la bibliographie, la seringue 'S' (connectée à un Rhizon) est la méthode la plus couramment utilisée pour échantillonner la solution du sol. Pour déterminer un éventuel effet lié au prélèvement, nous avons comparé la solution recueillie par "S" à différentes profondeurs avec la solution recueillie à la sortie de la même colonne.
Comme les volumes de solution récoltée varient avec le temps, nous avons travaillé en flux cumulé.

Éléments majeurs

En raison de la longue durée de l'expérience et la quantité importante d'eau ajoutée au système (2,56 L), on suppose qu'un équilibre entre la solution et le substrat peut être atteint au cours de l'expérience. Si un équilibre est atteint dans la colonne alors les flux le long du profil devraient être constants et similaires au flux d'entrée pour les éléments majeurs uniquement présents avec la solution d'arrosage (Ca, Mg, Na).

Les flux cumulés de Ca, Mg et Na dans les profils des colonnes et en sortie (100 cm) sont présentés sur la figure 4.9.
Dans les colonnes de sable, le flux de Na ne semble pas interagir avec le substrat car le flux en sortie de colonne est similaire au flux de recharge. Pour Mg, les flux à 22 sont similaires à ceux obtenus en sortie de colonne, tandis qu'ils sont nettement plus élevés à 25 cm (à partir du 2ème jour). De plus, ces flux en colonnes sont tous plus élevés que le flux de recharge. Cela peut être du à un relargage du Mg par le substrat. Pour Ca, les flux à 25 cm sont similaires aux flux de sortie à partir du 25ème jour de l'expérience. Les flux à 22 cm sont plus faibles.

Dans les colonnes de sable + argile, Ca et Mg présentent un flux en sortie beaucoup plus élevé que le flux de recharge, et même que le flux à 22 et 25 cm. Ce n'est pas un échange de cation, car toutes les concentrations augmentent. Cela est encore plus évident pour Na, où les flux à 22 et 25 cm sont nettement plus élevés que ceux de la sortie et de la recharge. Il semble donc que l'argile libère ces trois éléments en solution de façon significative.

Ces grandes tendances doivent être vérifiées lorsque les colonnes sont vraiment à l'équilibre, c'est-à-dire à partir du 24e jour de l'expérience (Figure 4.10).
Avec cette représentation (flux stationnaires), dans les colonnes de sable, les flux

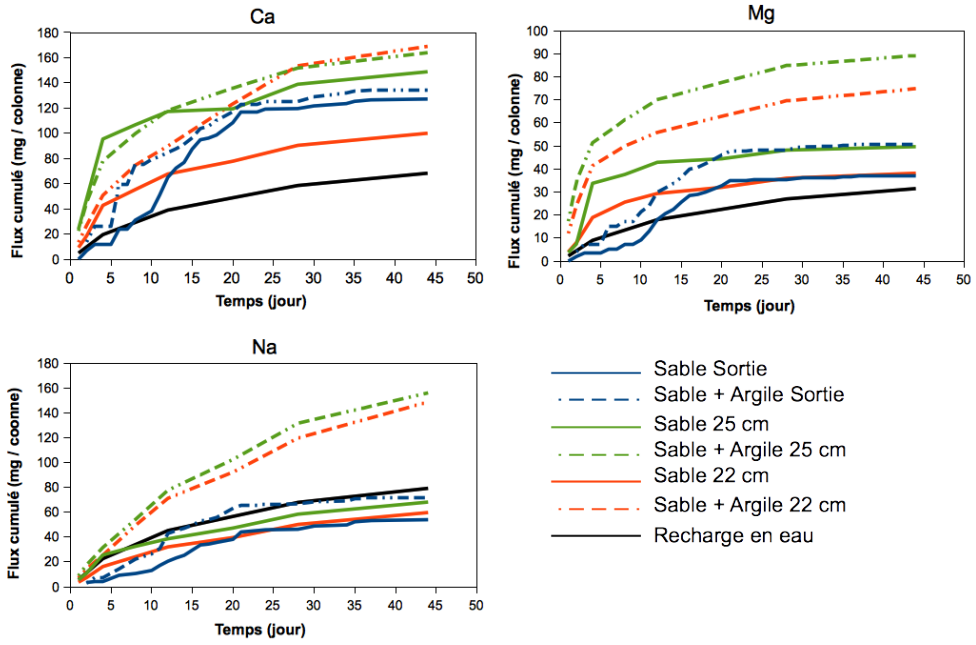


Figure 4.9 : Flux cumulé de Ca, Mg et Na en fonction du temps pour l'échantillonneur «S» et la recharge.

cumulés en sortie de colonne et à 22 et 25 cm sont assez similaires pour tous les éléments (Ca, Mg et Na). Les grandes différences sont observées dans le système sable + argile : en sortie de colonne les flux de Mg et Na sont plus faibles que dans le profil (22 et 25 cm), en revanche les flux à 22 et 25 cm sont similaires entre eux. Il apparait ainsi que le relargage a lieu durant la première partie de l'expérience.

De plus, dans le milieu "sable", les flux en sortie ont le même profil quelque soit l'élément, entre 25 et 35 jours, on note une augmentation légère des flux, puis une augmentation brute entre le 35 et 36ème jour, et enfin une augmentation légère comme précédemment. Ce type de profil est également observé à 22 et 25 cm mais apparaît plus tôt dans le temps.

Éléments contaminants

Dans le cas d'éléments contaminants (As, Cr, Zn), nous ne pouvons pas définir à priori le flux de sortie, car les minéraux vont interagir avec la solution lors du passage de l'eau. En outre, un temps d'équilibrage est nécessaire pour évaluer le flux. Par conséquent, nous avons seulement fait les comparaisons des flux après la phase de stabilisation (à partir du jour 24).

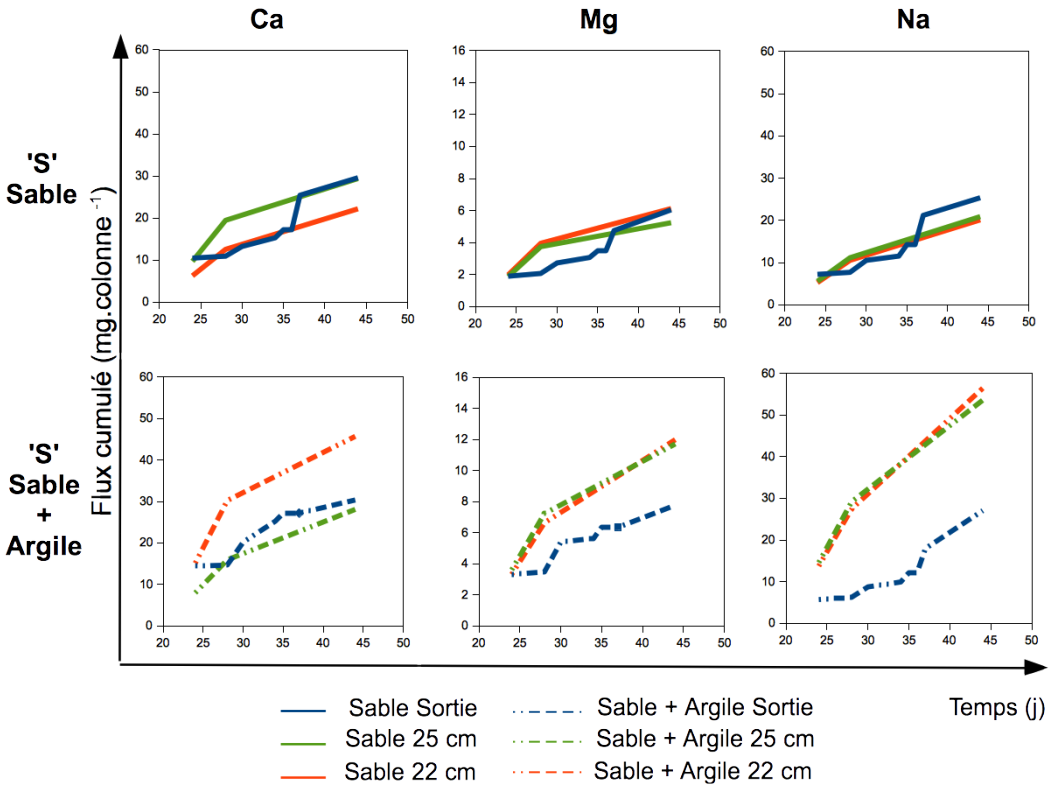


Figure 4.10 : Flux cumulé de Ca, Mg et Na obtenue avec 'S' seringue a partir du jours 24 de l'expérience, dans les colonnes de sable et de sable + argile.

Pour les éléments contaminants (Figure 4.11) on constate que :

- Tous les flux de Cr dans le sable sont similaires quelque soit l'horizon (22, 25 cm ou sortie), cela montre le comportement du Cr qui agit comme traceur, ce qui est compréhensible en raison de sa forme anionique ;

- Pour As, dans le sable, et dans une moindre mesure pour Cr dans les colonnes de sable + argile, le flux de sortie est nettement plus élevé que le flux à 22 et 25 cm. Sachant que les flux d'eau sont similaires et que les colonnes ne sont pas contaminées en dessous de 22 cm, cette différence ne peut s'expliquer physiquement et peut résulter d'un échantillonnage sous-concentré de l'eau à 22 à 25 cm de profondeur.

- Pour As dans les colonnes de sable + argile, les flux à 22 et 25 cm sont beaucoup plus élevés que les flux de sortie. Ce comportement pourrait s'expliquer par une sorption de As sur l'argile.

- Pour Zn dans les deux colonnes, il y a une différence très importante entre les flux à 22 et à 25 cm, qui pourrait remettre en cause la capacité de la seringue pour mesurer des flux de Zn. Les flux en sortie, sont intermédiaires entre ces deux horizons.

Les mesures effectuées sur Zn montrent des différences entre 22 et 25 cm (avec 'S') alors que ce n'est pas le cas sur les éléments majeurs qui interagissait peu avec le solide. Il est donc possible que la variabilité observée soit liée à des processus de dissolution ou de sorption d'intensité différentes en différents points de la colonne.

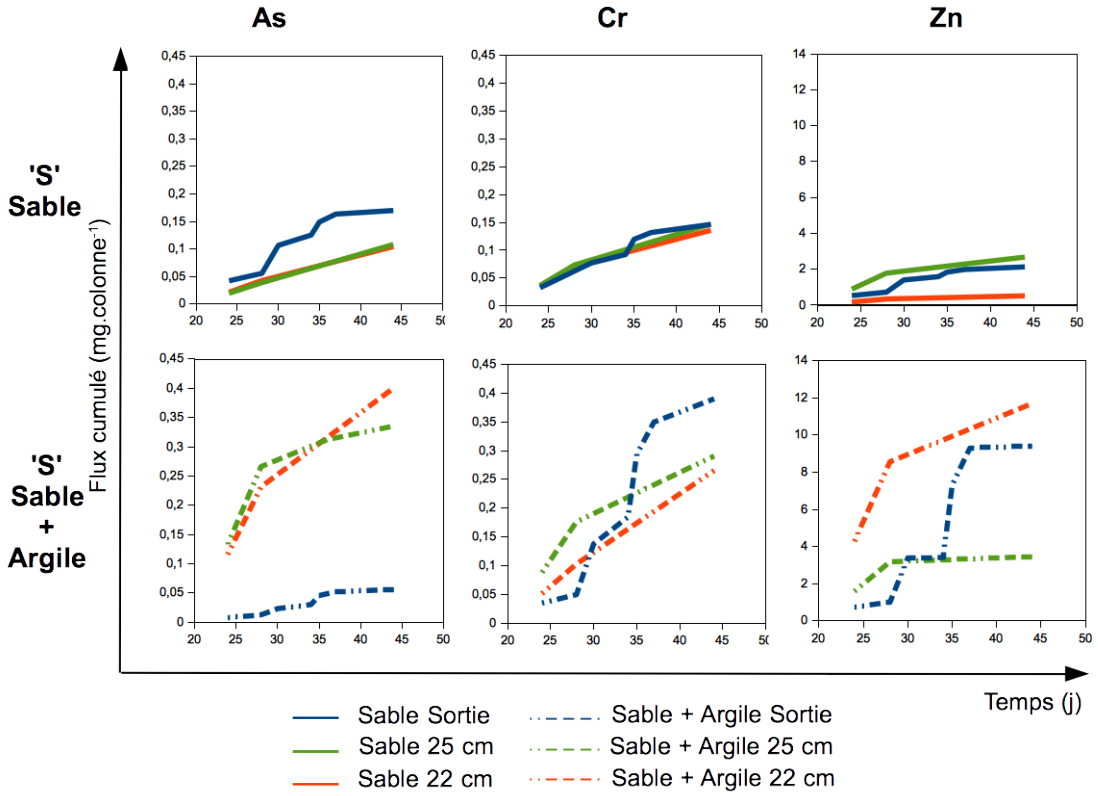


Figure 4.11 : Flux cumulés de As, Cr et Zn obtenus par 'S' à partir du jour 24 de l'expérience, dans les colonnes de sable et de sable + argile.

Identification des pics de concentrations

Afin d'estimer les flux d'éléments ayant traversé le sol, il est nécessaire d'être capable de prélever l'ensemble des solutions générant ce flux. En raison des variations temporelles importantes (de concentrations), l'estimation du flux nécessite un prélèvement effectif de chaque pic de concentration. Pour d'évaluer la capacité des préleveurs à échantillonner les pics de concentrations, nous examinons main-

tenant les concentrations maximales obtenues quel que soit le temps d'apparition de ceux-ci.

Les concentrations maximales en Cr, As et Zn obtenues par 'S' dans les colonnes de sable et sable + argile, sont présentées dans le tableau 4.2. Les pics présentés ici correspondent aux pics à toutes les profondeurs avec un maximum d'une journée de décalage entre les différentes profondeurs.

Dans les colonnes de sable, la concentration maximale en chrome est proche de 2772 $mg\ l^{-1}$, alors qu'elle est de 3118 $mg\ l^{-1}$ en sortie de colonne. De plus, le pic à 40 cm est plus élevé que celui à 22 cm (1780 m$mg\ l^{-1}$). Cette différence est plus marquée pour le zinc, qui atteint un maximum de 167 $mg\ l^{-1}$ dans le profil alors que le pic en sortie est inférieur (82 $mg\ l^{-1}$). La concentration maximale en l'arsenic dans le profil est proche de 3,2 $mg\ l^{-1}$ et similaire à celle obtenue en sortie de colonne (3.9 $mg\ l^{-1}$).
Dans les colonnes de sable + argile, les concentrations maximales en Cr, Zn et As sont respectivement de 7050 $mg\ l^{-1}$, 196 $mg\ l^{-1}$ et 10,6 $mg\ l^{-1}$ dans le profil alors qu'elles sont de 829 $mg\ l^{-1}$, 7,8 $mg\ l^{-1}$, et 0,9 $mg\ l^{-1}$ à la sortie de la colonne. La nette diminution de la concentration en sortie peut être due à une sorption des éléments sur le substrat. Aussi à partir de ces données nous ne pouvons pas évaluer la capacité des échantillonneurs à évaluer le flux.

On constate également une différence entre les colonnes de sable + argile et les colonnes de sable. Comme le montre le tableau 4.2, le chrome présente une concentration maximale dans le profil plus faible dans les colonnes de sable que dans celles d'argile, à l'exception des deux dernières profondeurs. Il en est de même pour l'arsenic (tableau 4.2). En effet, les argiles présentent une capacité de rétention en eau plus importante que le sable seul, on peut donc penser que le temps de contact entre le substrat et la solution est plus important dans le cas des colonnes d'argile. Donc un temps de contact prolongé peut entrainer une dissolution plus poussée des minéraux.

Tableau 4.2 : Concentrations maximales en Cr, As et Zn obtenues avec 'S' ($mg\ l^{-1}$).

Profondeur	**Colonne sable**			**Colonne sable + argile**		
	Cr	**As**	**Zn**	**Cr**	**As**	**Zn**
15	1357	2.02	136.1	7050	10.6	196.1
22	1780	1.99	156.1	1968	2.14	44.07
25	Nd	Nd	Nd	3947	4.52	43.63
40	2772	3.24	167.9	3200	4.75	18.91
60	2172	2.48	18.26	1082	1.18	3.60
100	3118	3.93	82.44	829.2	0.96	7.88

4.2.3.5 Comparaison de méthodes

Éléments majeurs

La figure 4.12 présente les flux cumulés calculés à partir du jour 24 de l'expérience pour les échantillonneurs 'F' et 'P'. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenues avec l'échantillonneur 'S' (figure 4.10). Nous pouvons trouver trois modèles différents :

- Les flux de sortie sont assez similaires à ceux obtenus à 22 et 25 cm. C'est le cas dans les colonnes de sable pour Mg et Na prélevés par «S», pour Ca et Mg prélevé par 'P' et Mg et Na par 'F'.
- Les flux en sortie sont plus faibles que ceux à 22 et 25 cm. C'est le cas pour Mg et Na prélevés «S» dans les colonnes de sable + argile, Na et Mg prélevé par «P» dans les colonnes de sable et sable + argile et également pour Ca prélevé par "F" dans les colonnes de sable.
- Une grande variabilité entre les flux à 22 cm et ceux à 25 cm, comme pour Ca et Mg prélevé par «P» dans les colonnes de sable + argile.

Dans le sable, avec 'F' et 'P', on a le même profil pour les flux de sortie qu'avec 'S' : une augmentation légère entre le 24ème et 35ème jours, une augmentation brutale entre les 35ème et 36ème jours, puis de nouveau une augmentation légère des flux.

Ces valeurs tendent à montrer que les échantillonneurs 'F' et 'P' ne permettent pas d'obtenir de meilleurs résultats que la seringue classique, mais la variabilité est globalement plus faible avec "S".

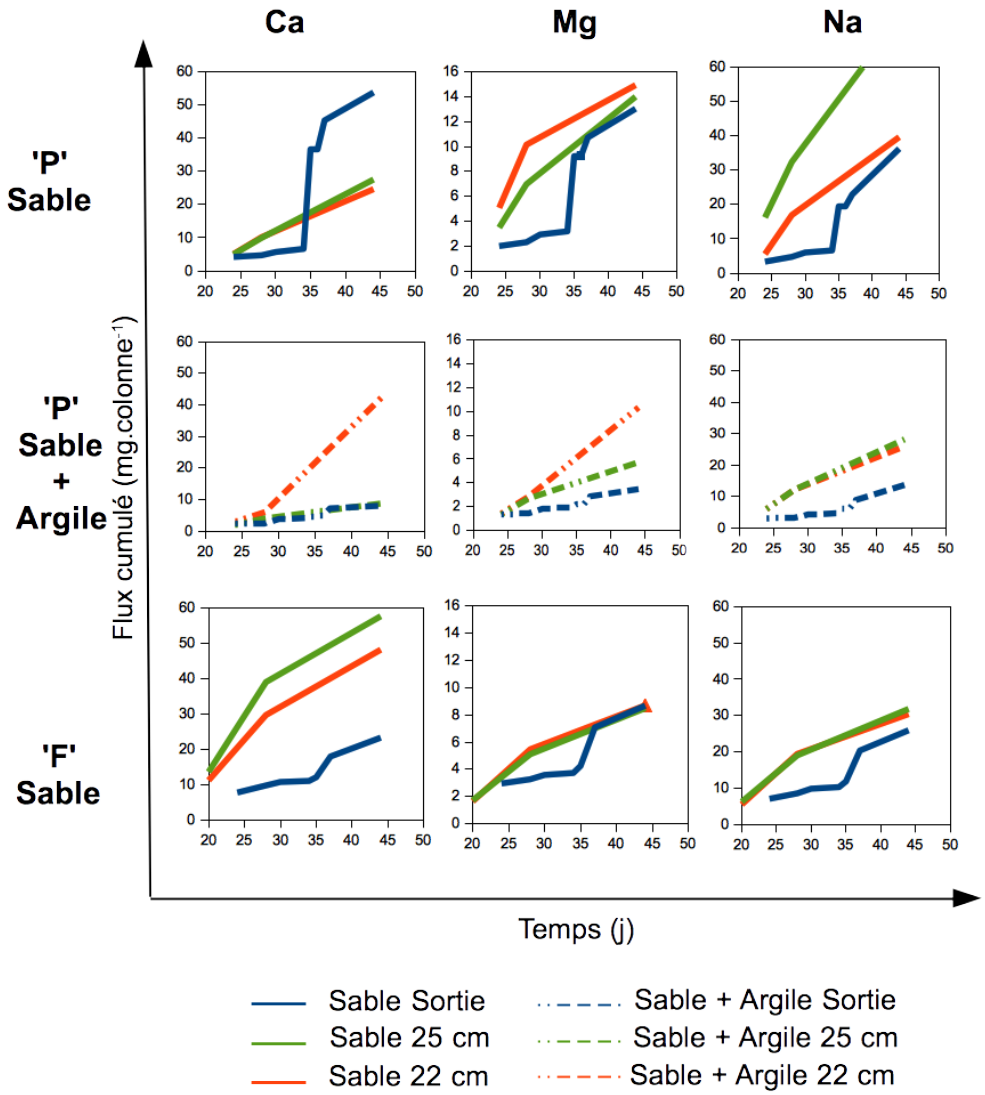


Figure 4.12 : Flux cumulés de Ca, Mg et Na obtenus par 'F' et 'P' à partir du jour 24 de l'expérience, dans les colonnes de sable et de sable + argile.

Éléments contaminants

La figure 4.13 présente les flux cumulés en As, Cr et Zn calculés à partir du jour 24 de l'expérience pour les échantillonneurs 'F' et 'P'.

Comme nous l'avons vu avec les résultats de seringue, les flux dans la colonne de sable et sable + argile sont différents. Dans les deux cas, le flux augmente fortement au cours des 15 premiers jours de l'expérience pour les profondeurs 22 et 25 et pendant 22 jours à la sortie des colonnes.

On retrouve les mêmes types d'écart que ceux obtenus avec 'S' sans que les autres préleveurs ne permettent d'obtenir de meilleures performances.

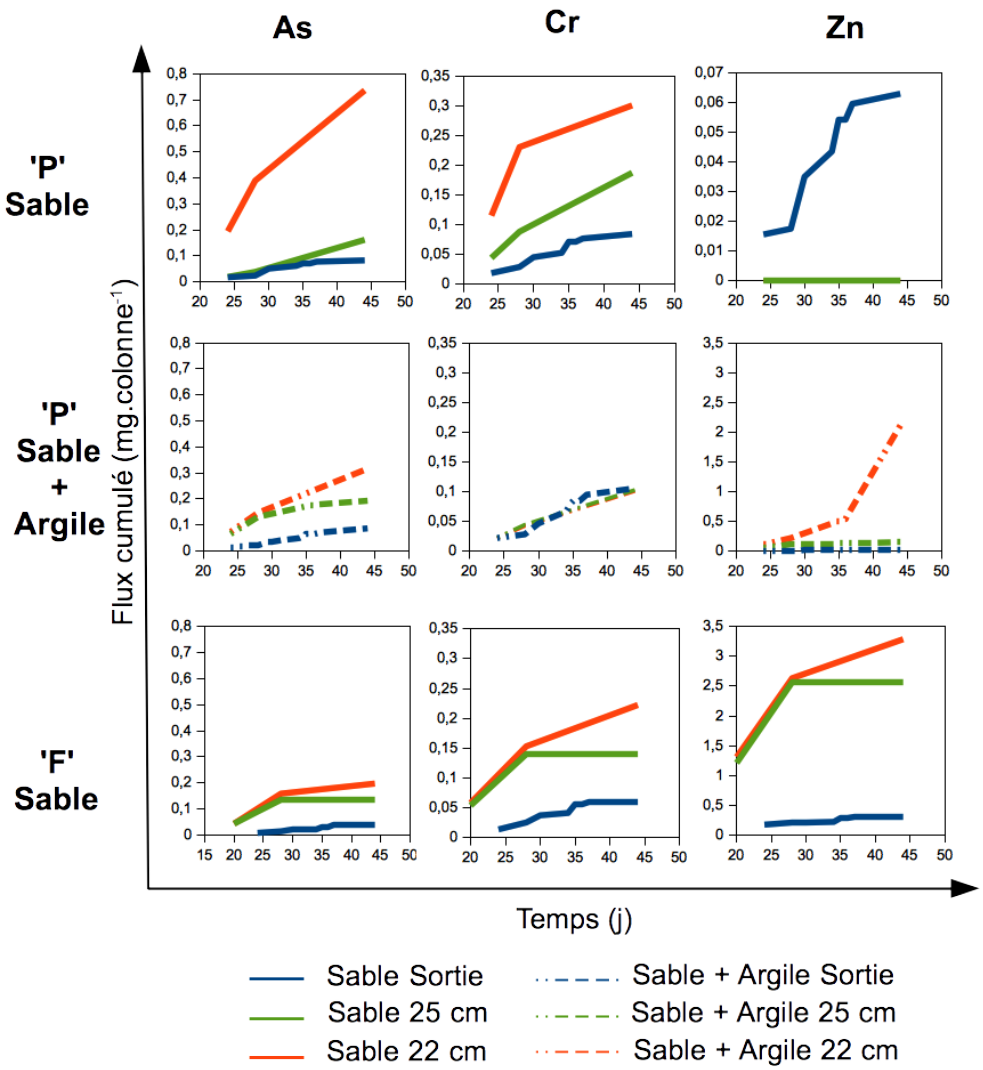


Figure 4.13 : Flux cumulés de As, Cr et Zn obtenus par 'F' et 'P' à partir du jour 24 de l'expérience, dans les colonnes de sable et de sable + argile.

4.2.4 Discussion

L'objectif principal de ce travail était de trouver une technique d'échantillonnage qui soit en mesure d'évaluer le plus précisément possible les flux de divers éléments dans le sol à différentes profondeurs par rapport au flux mesuré en bas de la colonne. Afin d'identifier les différents paramètres qui peuvent être responsables de la composition de la solution et les variations de flux de l'eau, des expériences en colonnes ont été réalisées avec un sable pur ou d'un mélange de sable et de kaolinite, dopés sur les 20 premiers centimètres de la colonne de 1m avec du chrome, de l'arsenic et de zinc. La solution de sol a été recueillie par différents échantillonneurs à différentes profondeurs et comparée aux résultats de la sortie des colonnes. Ainsi, trois méthodes d'échantillonnage de la solution de sol ont été utilisées : la seringue ('S'), le préleveur sous vide ('P') et le flux dévié ('F').

Fonctionnement général

Pour examiner l'effet des échantillonneurs sur la chimie de la solution, il est important d'examiner si les conditions expérimentales sont constantes. Les solutions prélevées en sortie de colonnes montrent une évolution temporelle de la concentration des éléments majeurs (Ca, Mg et Na). Les flux cumulés montrent une stabilisation du système après 20 jours d'expérimentation. Ces résultats sont confirmés par l'ACP et nous pouvons donc supposer qu'après ce temps d'équilibrage nécessaire au système pour une colonne de 1m avec une irrigation accélérée, les conditions sont proches de l'état stationnaire, au moins pour les éléments majeurs.

Effet de la succion

Plusieurs auteurs suggèrent que la composition de l'eau peut être liée la succion exercée (Gaudet *et al.*, 1977). Les résultats obtenus lors de l'expérience en conditions statiques montrent que pour As, Cr et Zn (éléments contaminants), des concentrations des solutions collectées par 'S' sont constantes pour une saturation en eau entre 50 et 90%. Ceci indique que dans cette plage de saturation en eau, la succion n'est pas responsable des variations de concentrations et que la seringue connectée au Rhizon® donnerait des résultats cohérents sur une gamme importante de potentiel hydrique du sol. Aucun lien entre la teneur en eau et de la composition ne peut être établie en dessous de cette saturation, car la seringue n'a pas échantillonné cette eau.

Lors de l'expérience statique, l'eau dans le substrat était immobile, ceci fournit donc le temps nécessaire à l'accomplissement d'un équilibre entre la solution et l'ensemble des pores du substrat, alors que ce n'est pas le cas lorsque l'eau est en mouvement, comme indiqué par Gaudet *et al.* (1977). La variation des valeurs de pic des concentrations à une profondeur différente pourrait être une conséquence de cette absence d'équilibre dans les conditions d'écoulement.

Comparaison de méthodes

Afin de clarifier ce point et dans l'hypothèse d'une influence de la succion sur la chimie de la solution du sol, nous avons développé deux types d'échantillonneurs : le préleveur sous vide 'P' et le flux dévié 'F'. La solution de sol a été recueillie par ces différents échantillonneurs et comparée à celle en sortie des colonnes pour chaque préleveur. Cette comparaison a été effectuée a partir du 24ème jour de l'expérience, soit quand une stabilité des flux a été constatée. Pour les éléments majeurs dans les colonnes de sable, 'S' fournit un flux à 22 et 25 cm similaire à celui obtenu à la sortie. Alors que 'P' et 'F' donnent des flux différents entre la sortie et 22 et 25 cm. 'F' et 'P' donnent généralement des flux en sortie inférieurs à ceux obtenus à 22 et 25 cm, ce qui n'est pas logique parce que le sol ne contient pas ces éléments. On a la même tendance dans les colonnes de sable + argile, sauf à 22 cm.

Les préleveurs 'F' et 'P' ne sont pas en mesure de refléter les flux de As, Cr et Zn dans les colonnes d'argile. Le préleveur 'P' permet d'obtenir des profils similaires à ceux obtenus avec la seringue, mais avec des différences significatives entre les profondeurs. Le préleveur 'F' donne systématiquement un flux de sortie inférieur à ceux obtenus à 22 et 25 cm. Cela peut être dû au fait que l'écoulement est transmis de manière plus lente.

D'un point de vue des concentrations on note que pour Ca, les flux entre 'S' et 'P' sont similaires, sauf en sortie de colonne ou la concentration de la solution prélevée avec 'P' est plus concentrée que celle de 'S'. Pour Mg, on a 'P' $\leq$ 'S' = 'F'. Pour Na, on a 'P'$\geq$ 'F' $>$ 'S', pour Zn on a 'P' $\cong$ 'S' $\leq$ 'F'. Pour As et Cr les concentrations sont similaires entre les différents préleveurs sauf à 22 cm. Comme une eau fortement retenue peut potentiellement être en contact avec les particules du substrat de manière plus prolongée que l'eau gravitaire, et que dans des conditions naturelles, plus l'eau a un temps de séjour prolongé plus elle est minéralisée, il pourrait être possible de discriminer une eau fortement retenue d'une eau gravitaire.

Même si l'échantillonneur seringue permet d'obtenir une variabilité plus faible des mesures, et semble fonctionner dans le système sable, l'erreur sur l'estimation du flux peut encore atteindre un facteur de 1,5 à 3 par rapport aux flux sortant. Ainsi, les différents échantillonneurs utilisés ne semblent pas être en mesure d'estimer précisément le flux de soluté vers les eaux souterraines. Un lysimètre maintenu en permanence à une succion proche de celle existant dans le sol tel qu'il est utilisé ici ou par d'autres auteurs (Kosugi et Katsuyama, 2004; Kowalik, 2006), semble donc être le meilleur moyen d'obtenir des flux corrects.

Estimation des flux

Les flux cumulés obtenus avec 'S' à différentes profondeurs et après une période de stabilisation ont été comparés au flux en sortie de la colonne. Il semble que, dans le sable, et pour les éléments contaminants (As, Cr, et Zn), la seringue fournit des estimations correctes des concentrations car les flux calculés pour 22 et 25 cm étaient similaires à ceux mesurés en sortie de colonnes. En revanche, dans la colonne de sable + argile, nous avons obtenu des flux différents entre 22 et 25 cm. Les flux en sortie sont inférieurs à ceux obtenus à 22 et 25 cm ce qui pourrait s'expliquer par une immobilisation des éléments par l'argile.

Il est à noter que pendant les 24 premiers jours, les flux varient significativement pour les différentes profondeurs et en sortie. Un temps d'équilibrage important est donc nécessaire avant toute estimation du flux. Ce temps correspond ici à un équivalent d'environ 500 mm d'eau infiltrée. Ce temps correspond également au temps pour lequel le taux d'irrigation a été diminué de manière significative (1 arrosage tous les 8 jours). Par conséquent, les différences entre l'entrée et la sortie observée au cours de la première phase pourraient aussi être liés à l'effet de l' écoulement rapide.

Pour les éléments contaminants, ajoutés sous forme solide dans les 20 premiers centimètres du substrat, l'estimation des flux avec les Rhizons® a montré un écart significatif avec la mesure en bas de colonne pour As et Zn. Cela peut s'expliquer en partie par les valeurs maximales de concentration. En effet, en raison de l'écoulement rapide pendant un court laps de temps, et malgré un échantillonnage de la solution juste après les arrosages, il est apparu que les valeurs de pics de concentrations n'ont pas pu être échantillonnés avec précision par la seringue. Comme cela est représenté par Bloem *et al.* (2009),dans le sol sans fissures ou d'autres causes évidentes d'écoulement préférentiel, la distribution spatiale du drainage et le transport de soluté indique nettement un écoulement non-uniforme

dans le sol. Ainsi, les différences observées entre 22 et 25 cm peuvent être expliquées par un écoulement non uniforme dans la colonne.
Ce phénomène a été montré par McGuire et Lowery (1994). L'eau prélevée par des échantillonneurs ne correspond pas exactement à celle se déplaçant dans le sol. La concentration doit être corrigée à l'aide des flux d'eau instantanés pour obtenir des flux représentatifs. Dans ces conditions, l'estimation du flux donne une marge d'erreur supérieure à un facteur de deux dans nos expériences. Ces différences entre les échantillonnages à 22 et 25 cm et les flux en sortie, même si elles sont importantes, apparaissent beaucoup plus faibles que celle se produisant dans des conditions de terrain (Stutter *et al.*, 2005).

Dans les colonnes de sable + argile, il est difficile de comparer les flux à 22-25 cm de profondeur avec ceux obtenus en sortie car les phénomènes de sorption/désorption sur l'argile sous la zone polluée peuvent se produirent. L'adsorption est particulièrement importante pour Mg et As, ce qui conduit à une variation de flux supérieure à un facteur 5.
En raison de cette adsorption, il n'a pas été possible de déterminer si l'échantillonneur joue aucun rôle sur la chimie en solution dans ce type de milieu .

On constate également une différence entre les colonnes de sable + argile et les colonnes de sable. Le chrome présente une concentration maximale dans le profil plus faible dans les colonnes de sable que dans celles d'argile. Il en est de même pour l'arsenic. Ceci peut être du à deux phénomènes :

- Les argiles présentent une capacité de rétention en eau plus importante que le sable seul, on peut donc penser que le temps de contact entre le substrat et la solution est plus important dans le cas des colonnes d'argile. Un temps de contact prolongé peut entrainer une dissolution plus poussée des minéraux.
- Cela pourrait aussi être lié au fait que les pics de concentration ne peuvent être échantillonnés avec précision dans des colonnes de sable. En effet, l'eau peut s'écouler plus lentement dans les colonnes de sable + argile et donc la composition de l'eau prélevée pourrait être plus proche de celle en mouvement.

D'un point de vue général, nos résultats soulignent la nécessité de l'utilisation de lysimètres, ce qui a déjà été conseillé dans de nombreux articles.

Toutefois, si l'on admet une erreur d'un facteur deux, l'échantillonneur à l'aide de seringues peut fournir des estimations de flux d'éléments. D'autres échantillonneurs avec une succion contrôlée ou à flux contrôlé ne permettent pas d'obtenir de meilleurs résultats.
Cette étude a également permis une meilleure compréhension de l'effet de la saturation en eau sur la chimie de la solution, il semble que l'échantillonneur lui même n'induise pas de biais lié à la teneur en eau. Cependant, quand une partie de l'eau s'écoule rapidement, il est assez difficile de prélever cette eau et le prélèvement est constitué d'un mélange indéfini entre l'eau qui coule rapidement et celle qui s'écoule plus lentement. Ceci peut justifier des différences de compositions significatives entre les substrats de sable et sable + argile.

4.3 Comparaison des tests de lixiviation multi-échelles saturées et non saturées

4.3.1 Introduction

Les essais de lixiviation sont utilisés pour estimer les flux de soluté et faciliter l'évaluation de l'impact à long terme d'une pollution sur le transfert sol-eaux souterraines (Krüger *et al.*, 2012).
Les essais de lixiviation sont largement utilisés dans le domaine de la gestion des déchets, mais il n'y a pas de normalisation pour les sols pollués en France. Le test de lixiviation le plus couramment utilisé en France est l'essai de lixiviation en batch avec différents ratios liquide/solide, et plus récemment les essais en colonne à percolation ascendante (Barna *et al.*, 2007; Chai *et al.*, 2009; Geibe *et al.*, 2006; Grathwohl, 2003; Hartley *et al.*, 2004; Kalbe *et al.*, 2008; Krüger *et al.*, 2012).
L'essai en batch (ISO/TS 21268-1 :2007) est réalisée par simple mélange du sol avec un extractant ($CaCl_2$ 0,001 M). Le test fournit des informations utiles sur la masse cumulée de soluté qui peut être mobilisée à partir du déchet ou du sol, il ne décrit pas le terme source lui-même, parce que c'est un essai statique qui ne tient pas compte de l'écoulement de l'eau (Guyonnet *et al.*, 2008). L'influence de la cinétique de la réaction ne peut pas être mesurée, car le test est limité à 24 heures et que le test est réalisé dans des conditions saturées.
La colonne à percolation ascendante (NF CEN/TS 14405 2005), est généralement considérée comme plus représentative des conditions naturelles. Ce test consiste à faire percoler un extractant à travers une colonne d'environ 30 cm de sol, à une certaine vitesse (vitesse de sortie imposée par la norme) et à mesurer les changements de concentrations dans l'eau recueillies en sortie de colonne. Ces colonnes sont également utiles pour tester des traitements d'immobilisation des ETs (Brown *et al.*, 2005; Hartley *et al.*, 2004; Roussat *et al.*, 2008).

La colonne de laboratoire non-saturée que nous avons mise au point, et testée dans la section précédente, peut permettre de simuler les conditions naturelles. Dans cette partie, nous comparons donc le comportement à la lixiviation des deux substrats dans la colonne de sol non saturé avec les tests normalisés.
Généralement, dans les différents tests de lixiviation (percolation et batch) différents volumes d'eau sont mis en contact avec les matières solides pour des intervalles de temps différents. Jusqu'à présent les concentrations étaient tracées en fonction du temps mais pour rendre possible une comparaison entre des expériences de tailles différentes Grathwohl et Susset (2009) ont proposé le ratio

liquide/solide (L/S). Cela facilite la comparaison des données à partir de différents types de tests de lixiviation (par exemple essais en batch et colonne) et des tests à différentes échelles (colonnes de dimensions différentes, y compris lysimètres).

L'objectif principal de cette étude est de savoir quel est le type d'expérience qui permet d'estimer de manière fiable un flux de soluté à long-terme. C'est pourquoi nous étudions la lixiviation des ETs dans différentes conditions d'expériences : un essai en batch saturé, un essai en colonne à percolation ascendante saturée (30 cm) et un essai en colonne de laboratoire non-saturée (1 m). Pour cela, nous comparons les concentrations cumulées libérées par le solide ($mgkg^{-1}$) en As, Cr et Zn percolant au traves de la colonne non-saturée, avec les concentrations obtenus en batch et les concentrations cumulées obtenues en colonnes ascendantes.

4.3.2 Dispositif expérimental

Pour cette étude, nous avons utilisé les substrats artificiels (section 3.1.1, page 61) et les cendres (section 3.1.2, page 62) de centrales thermiques, sur lesquels les trois techniques de lixiviation ont été appliquées. Nous avons également inclu dans cette étude, les sols de sites miniers pollués : Jales et Saint laurent le minier.

4.3.2.1 Extraction en batch

Pour les essais en batch, les substrats secs, tamisés à 2 mm ont été mis en contact avec une solution de $CaCl_2$ (0.001 M) dans un réacteur fermé et pour des ratios L/S de 2, 5 et 10 $l\ kg^{-1}$. Le réacteur a ensuite été agité pendant 24 heures, en utilisant une table d'agitation. Pour chacun de ces essais, trois répétitions ont été systématiquement effectuées. Ensuite, le contenu du batch a été centrifugé à 3000 tours par minutes pendant 20 minutes, filtré à 0,45 μm et préparé pour l'analyse chimique (tableau 4.3).

Afin d'identifier le comportement temporel du substrat artificiel, des batch de substrat artificiel ont été stabilisés pendant un mois à 60% de la capacité de rétention en eau du sol et à température ambiante, séchés, puis une extraction a été réalisée. Pour les cendres, la même expérience a été réalisée.

Tableau 4.3 : Essais en batch

L/S ratio	2, 5 or 10 $l\ kg^{-1}$ matière séche
Masse échantillon	5g
Extractant	$CaCl_2$ 0.001 M
Agitation	24h, température ambiante
Filtration	Centrifugation 3000 rpm, filtre cellulose 0.45 μm
Norme	Modifiée ISO/TS 21268-1

4.3.2.2 Extraction en colonne à percolation ascendante (CPA)

Des colonnes à percolation ascendante ont été réalisées dans des tubes PVC de 30 cm de hauteur et 5 cm de diamètre extérieur. Les colonnes ont été remplies avec les substrats secs et ont été compactées selon la norme NF CEN / TS 14405 (tableau 4.4). Des couches de 1-2 cm d'épaisseur de sable (quartz) ont été ajoutées en fond et en haut de colonne, comme indiqué dans la norme. Au début des essais, les colonnes ont été rapidement saturées avec de l'extractant (eau déminéralisée ou solution de $CaCl_2$ 0,001 M) à l'aide d'une pompe péristaltique. Toutes les expériences ont été réalisées en double ou en triple. Les percolats ont été recueillis à chaque ratio L/S spécifique, en tenant compte de la quantité de percolat requis pour les procédures analytiques. La période d'expérimentation totale est d'environ 15 jours. Cet essai a été réalisé sur les substrats artificiels ainsi que sur le substrat de cendres.

Tableau 4.4 : Essais colonne à percolation ascendante (CPA)

L/S ratio	Augmente jusqu'à atteindre L/S : 10 $l\ kg^{-1}$ matière sèche
Masse échantillon	Environ 2kg
Diamètre colonne	0.056 m
Hauteur colonne	0.30 m
Débit en sortie	0.44 $ml\ min^{-1}$, percolation ascendante
Extractant	Eau déminéralisée et $CaCl_2$ 0.001 M
Norme	NF CEN/TS 14405 (2005)

4.3.2.3 Extraction en colonne non-saturée (CNS)

Colonnes de substrat artificiel :
Quatre colonnes de laboratoires non-saturées (section 3.3, page 69) ont été préparées : deux de sable de Fontainebleau pur et deux avec 95% de sable et de 5% de kaolinite, surmontées de 20 cm de substrats artificiels contaminés (section 3.1.1, page 61) (figure 4.14).

Colonnes de cendres :
Trois colonnes ont été préparées avec 80 cm de sol sableux non-remanié (figure 4.14). Des carottes de sol ont été prélevées à l'aide d'un carottier creux en acier, de diamètre interne de 85 mm et 1080 mm de longueur. Les tubes PVC destiné à recevoir le sol sont insérés à l'intérieur du carottier. Le carottier est ensuite inséré dans le sol à l'aide d'un pénétromètre à environ 80 cm de profondeur. Le carottier est retiré du sol, la carotte est transportée au laboratoire pour le montage. Les 20 cm supérieurs des colonnes ont été remplis de cendres sèches (section 3.1.2, page 62).

Colonnes de sol pollués : Jales et Saint Laurent le minier :
Afin de compléter cette étude, les colonnes témoins de l'expérience d'immobilisation (chapitre suivant) ont été ajoutées aux résultats. Six colonnes ont été construites et contiennent 60 cm de sable de Fontainebleau surmonté de 40 cm de sol (Jales ou Saint-Laurent le minier, 4.15).

Les colonnes ont été stabilisées pendant un mois à 60% de la capacité de rétention en eaux (CRE) du sol avec de l'eau distillée avant l'irrigation selon le protocole décrit en Annexe E.

Un résumé des expériences menées est présenté dans le tableau 4.5 (page 108).

Irrigation-échantillonnage des solutions des colonnes CNS : Les colonnes de substrat artificiel et de cendres ont été irriguées avec de l'eau du robinet pendant 60 jours. Quatre périodes d'arrosage successives ont été appliquées : (1) les colonnes de sol ont été arrosées avec 160 ml par 24 h en 4 jours (160 ml * 4 fois en 4 jours), (2) avec 160 ml par période de 48 h en 8 jours (160 ml * 4 fois en 8 jours), (3) à 160 ml par 96 h à 16 jours (160 ml * 4 fois à 16 jours) ; (4) 160 ml par 192 h dans 32 jours (160 ml * 4 fois en jours).
Les colonnes de Jales et Saint-Laurent le Minier, ont été irriguées avec 160 ml d'eau distillée, deux arrosages par semaine ont été pratiqués pendant 90 jours.

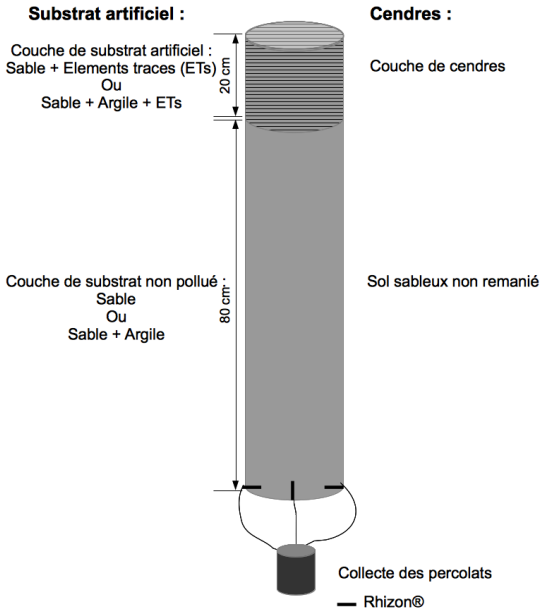


Figure 4.14 : Colonne de laboratoire non-saturée pour les substrats artificiels et les cendres.

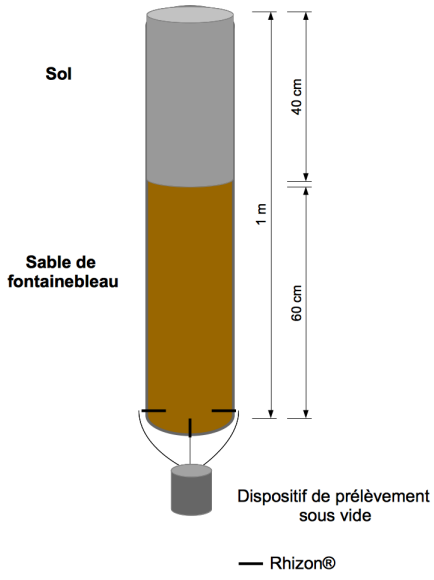


Figure 4.15 : Colonne de laboratoires non-saturée pour les sols pollués (Jales et Saint Laurent le minier).

Les percolats ont été recueillis en sortie de colonne, le volume d'eau recueilli a été mesuré lors de chaque prélèvement.
Les quantités d'éléments relarguées ont été calculées comme indiqué dans l'équation 4.1.

$$Cl = \frac{\Sigma ViCi}{Msubstrat} \tag{4.1}$$

Où Cl est la quantité d'élément cumulé lessivé ($mg\ kg^{-1}$ échantillon sec), Vi est le volume collecté en sortie de colonne (L), Ci est la concentration dans la solution collectée ($mg\ L^{-1}$) et Msubstrat est la masse du substrat artificiel ajouté en haut de colonne (kg).

Tableau 4.5 : Résumé des experiences

		Substrats artificiels artificiels	Cendres	Jales	Saint Laurent le minier
Batch	**L/S**	2, 5 et 10	2, 5 et 10	5	5
	Stabilisation	sans et 1mois (60% CRE)	sans et 1mois (60% CRE)	1mois (60% CRE)	1mois (60% CRE)
	Sol	Brut	50% Cendres + 50% Sable	Brut Brut	Brut Brut
CPA Colonnes ascendantes	**Réalisées**	oui	oui	non	non
	Sol	Brut	Brut		
CNS Colonnes non-saturées	**Stabilisation**	non	non	1 mois (60% CRE)	1 mois (60% CRE)
	Haut Colonne	20 cm Sable + ETs ou sable + argile + ETs	20 cm cendres	40 cm sol de Jales	40 cm Sol de Saint-Laurent
	Bas colonne	sable ou sable + argile	sol non remanié	sable	sable
	Ratio Sol/substrat m/m	1 :4	1 :4	2 :3	2 :3
	Irrigation	160 ml / 24h sur 4 jours ; 160 ml / 48h sur 8 jours ; 160 ml / 96h sur 16 jours ; 160 ml / 192h sur 16 jours		2 fois 160 ml par semaine	

4.3.3 Résultats

4.3.3.1 Evolution du pH en fonction du ratio L/S

Les valeurs de pH obtenues pour les différents tests de lixiviation sont présentées sur la figure 4.16 en fonction du ratio L/S obtenu pour les trois types de substrats. Le pH des cendres est d'environ 11,5 (1 :5 eau).

Pour le substrat "cendres", les essais de lixiviation en batch à saturation, montrent que le pH est similaire à celui mesuré de 11,5 et qu'il n'y a pas de variation significative avec le ratio L/S (de 2, 5 et 10 $l\ kg^{-1}$).

Pour les CPA (les colonnes à percolation ascendante), on observe une augmentation du pH en fonction du ratio L/S (de 0,1 à 5 $l\ kg^{-1}$) ; le pH démarre à 9,5 avec un rapport de 0,1 $l\ kg^{-1}$ pour atteindre 11,5 pour le ratio de 5 $l\ kg^{-1}$.

Enfin pour les CNS (colonnes non-saturées), les pH sont très bas (de 4,5 jusqu'à un L/S de 0,015 $l\ kg^{-1}$) en début d'experience et ont augmenté avec le ratio L/S pour atteindre un pH de 8,5 avec un rapport L/S de 0,1 $l\ kg^{-1}$.
Les différences de pH entre CPA, batch et CNS peuvent s'expliquer par la présence d'un sol acide non perturbé sous les cendres dans le cas de CNS.

Dans les substrats artificiels (sable et argile + sable, figure 4.16), les changements de pH en fonction du ratio L/S sont marginaux (moins de 1 unité de pH).

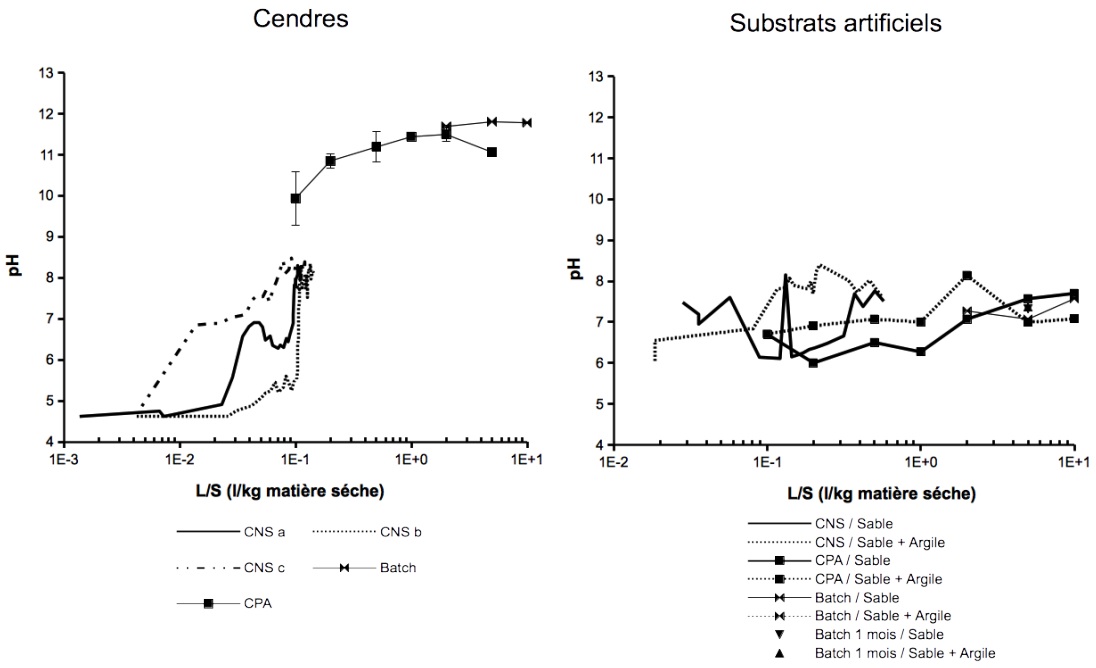


Figure 4.16 : pH en fonction du ratio L/S pour les colonnes non saturées (pour les réplicats CNSa, CNSb, CNSc), les colonnes à percolation ascendantes CPA et les batchs.

4.3.3.2 Lixiviation des éléments traces

Les concentrations relarguées en As, Cr et Zn sont tracées en fonction du ratio L/S (Figures 4.17,4.18, 4.19, 4.20, 4.21).

Lixiviation de l'arsenic

Les courbes d'évolution de l'As en fonction du ratio L/S pour les trois échelles d'étude sont présentées dans la figure 4.17.

Dans les cendres, les courbes d'évolution du relargage de l'As sont linéaires'alignent selon des droites similaires entre les échelles d'étude. Ainsi la concentration lessivée depuis le solide augmente avec le ratio L/S. Les batchs, les tests CNS et CPA permettent d'obtenir des concentrations en As du même ordre de grandeur pour un ratio L/S spécifique. Ainsi, la corrélation entre les différentes échelles d'étude peut être considérée comme bonne. La quantité de As libéré augmente avec le ratio L/S. Dans ce substrat, on constate que la variabilité entre les différentes CNS est très faible.

Pour les substrats artificiels (Figure 4.17), les concentrations en As sont plus importantes que dans les cendres. Dans le substrat contenant de l'argile, on peut voir que la quantité de As libérée par les essais en batchs est supérieure à celle libérée par CPA d'un ordre de grandeur pour un même ratio L/S. De plus, la quantité d'As libérée par CPA est supérieure à celle libérée par CNS. On peut également constater que la concentration relarguée est plus faible dans le substrat d'argile que dans le sable, cela peut être dû à la sorption de l'As sur l'argile. Dans les sols artificiels, la concentration en As dans les batchs après 1 mois de stabilisation est inférieure à la limite de détection. Ceci suggère que le sable lui-même joue un rôle d'immobilisation des éléments traces.

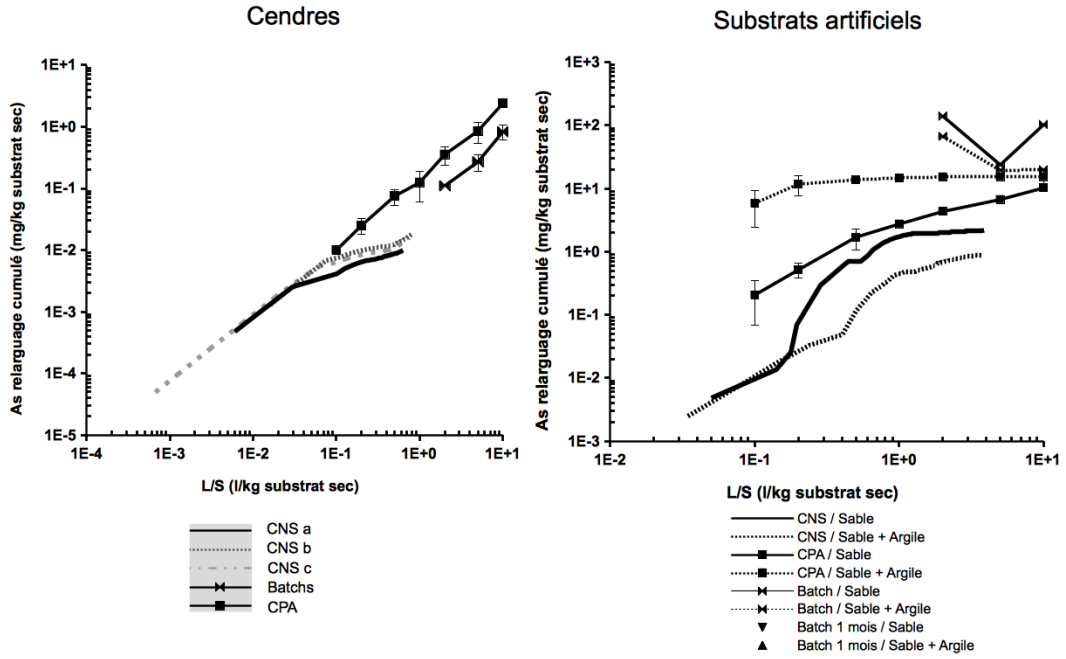


Figure 4.17 : As relargué en fonction du ratio L/S pour les colonnes non saturées (pour les réplicats CNSa, CNSb, CNSc), les colonnes à percolation ascendantes (CPA) et les batch, pour les cendres et les substrats artificiels. Les échelles sont en log.

Pour le sol de Saint Laurent le minier, les concentrations en As sont inférieures à la limite de détection, les résultats ne sont pas présentés.

La figure 4.18 présente les courbes d'évolution du relargage de l'As pour **le sol de Jales**. On peut voir que la quantité libérée par les colonnes non-saturées (CNS) augmente avec le ratio L/S, et atteint une concentration de $18 \pm 2\ \mu g\ kg^{-1}$ pour un ratio de $0,35l\ kg^{-1}$. Par simple extrapolation linéaire, on en déduit une valeur de 0,26 $mg\ kg^{-1}$ pour un ratio L/S de $5l\ kg^{-1}$. Les concentrations extrapolées

depuis les expériences en batch sont donc 5 fois plus élevées que celles mesurées à l'aide de CNS. Même si cette erreur est inférieure à 1 ordre de grandeur, elle reste significative.

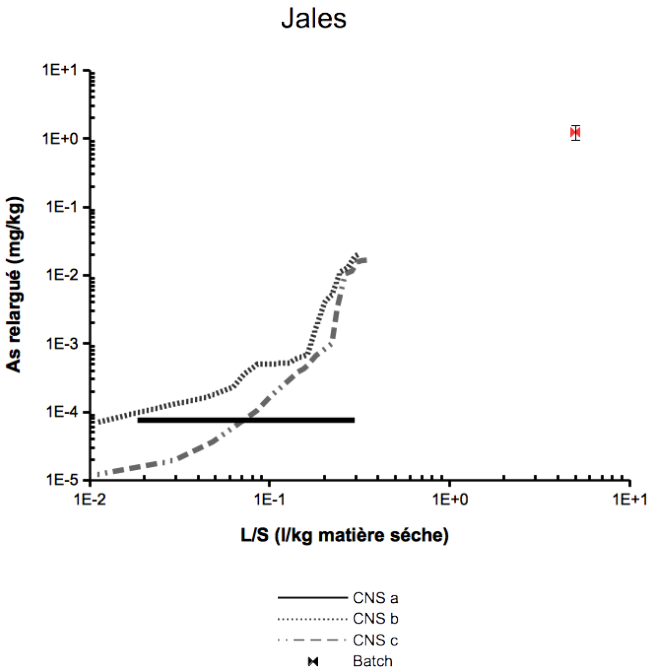


Figure 4.18 : As relargué en fonction du ratio L/S pour les colonnes non saturées (pour les réplicats CNSa, CNSb, CNSc) et les batchs pour le sol de Jales.

Lixiviation du chrome

Les courbes d'évolution de Cr en fonction du ratio L/S pour les trois échelles d'étude sont présentées dans la figure 4.19. Pour les sols pollués, Jales et Saint-Laurent le Minier, la concentration en Cr est en dessous de la limite de quantification, les résultats ne sont donc pas présentés. Pour Cr, on constate que la variabilité entre les différentes CNS est très faible, autant pour le substrat des cendres que pour le substrat artificiel.

Dans les cendres (Figure 4.19), les courbes d'évolution de la libération du Cr ne sont pas corrélées entre les différentes échelles de l'étude. On peut voir que les expériences dans des conditions saturées (batch et CPA) donnent des concentrations beaucoup plus élevées que les expériences en conditions non-saturées (CNS).

Pour les substrats artificiels (figure 4.19), la quantité de Cr lixivié pour les colonnes CNS augmente rapidement d'un L/S de 0,1 jusqu'à un L/S de 1 $l\ kg^{-1}$,

puis se stabilise au-delà. Dans CPA, on constate également une augmentation (plus faible) de la concentration avec le ratio L/S (de 0,1 à 0,15 $l\ kg^{-1}$) mais la stabilisation est atteinte pour un ratio L/S plus faible (environ 0.5 $l\ kg^{-1}$) et les concentrations relarguées sont plus élevées. De plus, les essais en batch fournissent des concentrations nettement plus élevées, contrairement à ce qu'ont constaté Kalbe *et al.* (2008) pour Cr. Or, dans les sols artificiels, Cr a été ajouté principalement sous forme de Cr^{VI}, qui est très soluble à tous les pH. Cette différence de concentration, ne peut donc pas être expliquée par le pH.
Les courbes d'évolution des concentrations en solution obtenues dans différentes expériences confirment que les différentes échelles d'expérience ne sont pas corrélées de manière simple.

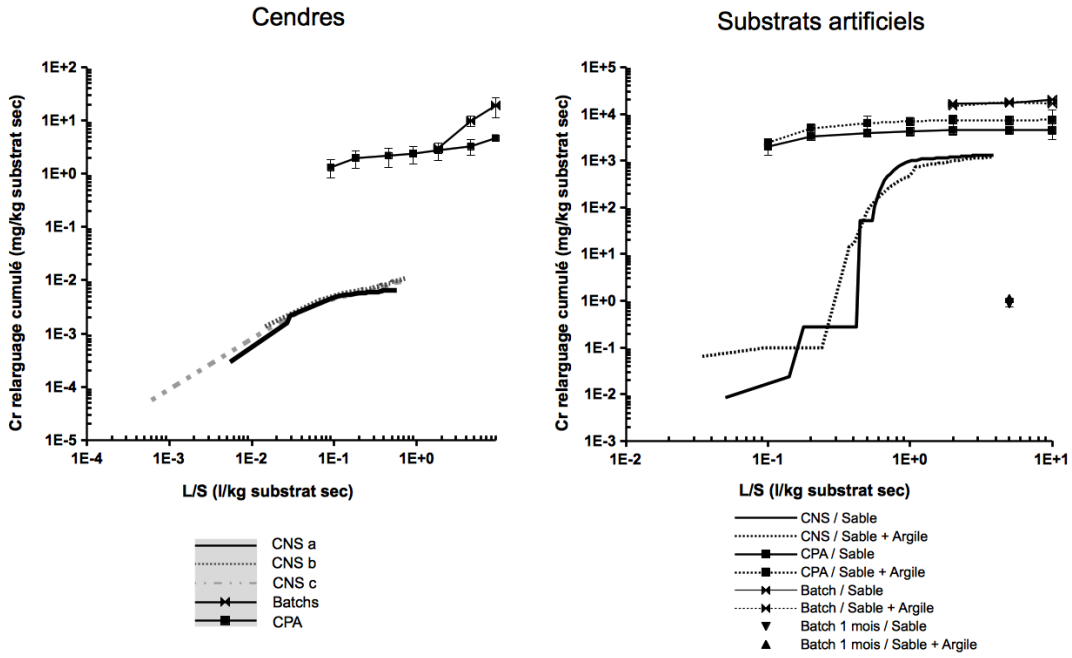


Figure 4.19 : Cr relargué en fonction du ratio L/S pour les colonnes non saturées (pour les réplicats CNSa, CNSb, CNSc), les colonnes à percolation ascendantes CPA et les batchs.

Lixiviation du zinc

Les courbes d'évolution de Zn en fonction du ratio L/S pour les trois échelles d'étude sont présentées dans les figures 4.20 et 4.21.
Dans les substrats "cendres" (figure 4.20 gauche), on constate une augmentation linéaire des concentrations en fonction du ratio L/S. Malgré des différences pour certains ratios L/S, les valeurs de concentrations en Zn lixiviées sont assez

similaires entre CPA et batch. Pour un rapport L/S de 0,1 $l\ kg^{-1}$, 0,11 $mg\ kg^{-1}$ de Zn a été libéré de CNSb et CNSc et 0,02 $mg\ kg^{-1}$ par CNSa, tandis que 0,014 $mg\ kg^{-1}$ ont été libérés par la CPA. Ainsi, pour le même rapport L/S, CNS extrait 10 fois plus de Zn de CPA. Cette différences importante entre deux colonnes CNS et le fait que celles-ci relarguent plus que les CPA pourrait provenir de la libération de Zn par le sol présent sous les cendres en CNS. Dans CNS, on peut également constater, que la quantité de Zn relarguée augmente avec le ratio L/S et se stabilise jusqu'à atteindre un équilibre pour des ratios L/S faibles ($< 0{,}1$ $l\ kg^{-1}$). L'existence d'un plateau peut s'expliquer par une sorption de zinc avec l'augmentation du pH (le pH en CNS est d'environ 8,5, tandis qu'il est de 11,5 en batch et CPA) (McBride et Blasiak, 1979; Pardo et Guadalix, 1996; Shuman, 1975).

Dans les substrats artificiels (4.20 droite), pour de faibles ratios L/S, la quantité de Zn lixiviée augmente avec le ratio L/S. Au-delà d'un ratio L/S de 0,2 $l\ kg^{-1}$ dans la CNS et CPA, la concentration lixiviée se stabilise, mais pour des niveaux de concentrations différents de deux ordres de grandeurs. Le relargage du Zn pour de faibles ratios L/S est contrôlé par des mécanismes de dissolution. Une fois le Zn éliminé de la surface des particules de sol, le relargage est régi par de la diffusion en raison d'un gradient de concentration (Al-Abed *et al.*, 2008; Barna *et al.*, 2007; Voegelin *et al.*, 2003). L'équilibre du profil de lixiviation pour des ratios L/S élevés peut-être attribué à la réduction de la mobilité du Zn. Ce phénomène a été constaté pour toutes les expériences, mais à différents niveaux de concentrations pour un même ratio L/S. CNS fourni des concentrations plus faibles que CPA et encore plus faible que celles obtenues en batch. Cela peut être dû à une adsorption dans la colonne non-saturée bien que le pH soit le même pour les deux types d'expérience.

Les concentrations en Zn dans les batch après 1 mois de stabilisation sont similaires aux valeurs du plateau obtenu en CNS. Ceci suggère que le sable lui-même joue un rôle dans l'immobilisation des ETs.

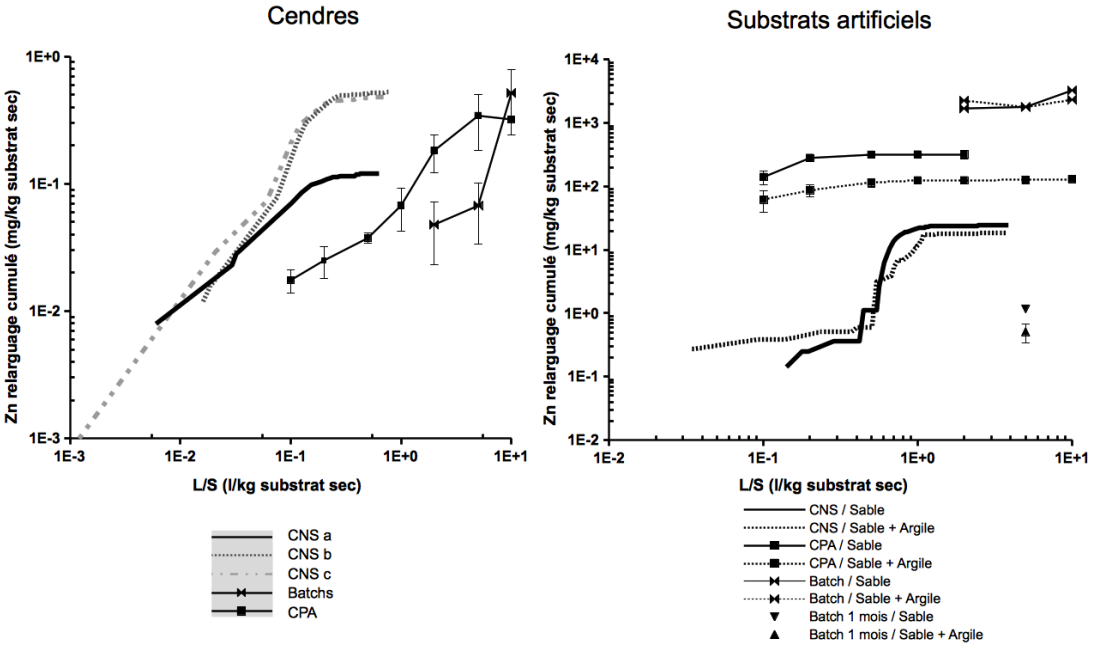


Figure 4.20 : Zn relargué en fonction du ratio L/S pour les colonnes non saturées (pour les réplicats CNSa, CNSb, CNSc), les colonnes à percolation ascendantes CPA et les batchs.

Pour le sol de Jales (Figure 4.21 gauche) on peut voir que la quantité de Zn relargué par les CNS augmente avec le ratio L/S. A partir d'un ratio de 0,24 $l\ kg^{-1}$ la quantité lixiviée tend à se stabiliser et a atteindre une concentration totale relarguée de $9,5 \pm 1,5\ mg\ kg^{-1}$ pour un ratio L/S de $0,35\ l\ kg^{-1}$. Les essais en batchs réalisés pour un ratio L/S de 5 atteignent une concentration moyenne de 104 $mg\ kg^{-1}$. La figure 4.21 met en évidence qu'une extrapolation linéaire des concentrations obtenues en batch semble donner des concentrations similaires à celles obtenues avec les CNS. Cependant, cette extrapolation est sujette à caution car il n'y qu'une valeur de L/S pour les batch.

Pour le sol de Saint Laurent le minier (Figure 4.21), la teneur totale en Zinc est largement supérieure (140000 $mg\ kg^{-1}$) à celle du sol de Jales (204 $mg\ kg^{-1}$), pourtant les quantités relarguées par les CNS sont similaires : $9,23 \pm 2\ mg\ kg^{-1}$ pour un ratio L/S de 0,26. Les essais en batch réalisés pour un ratio L/S de 5 atteignent une concentration moyenne de 89 $mg\ kg^{-1}$. De même que pour Jales, on a un alignement approximatif entre CNS et batch.

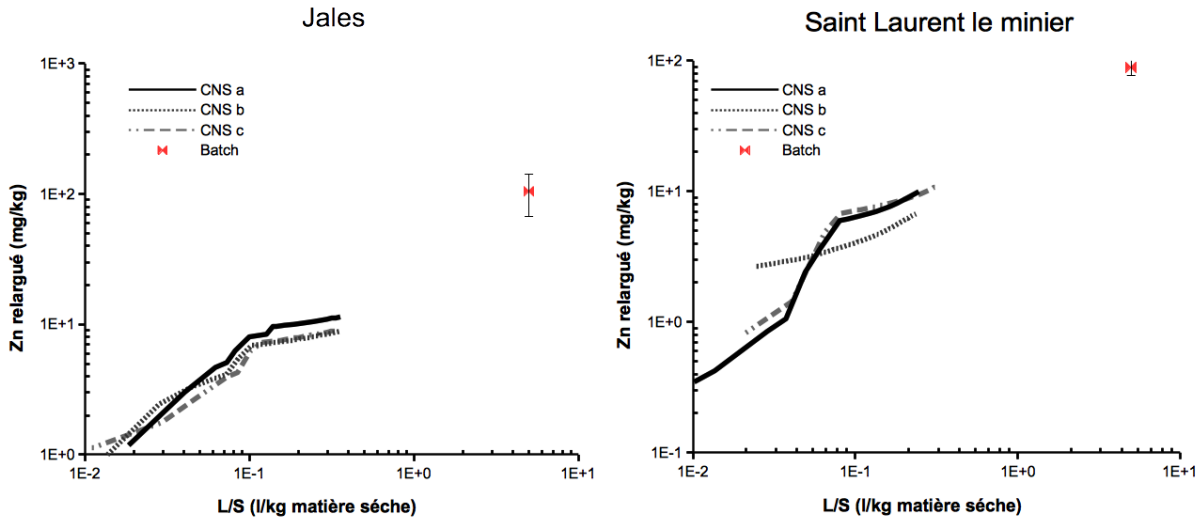


Figure 4.21 : Zn relargué en fonction du ratio L/S pour les colonnes non saturées (pour les réplicats CNSa, CNSb, CNSc) et les batchs pour les sols pollués.

4.3.4 Discussion

Nous avons comparé les résultats obtenus lors des trois essais de lixiviation (batch, colonne ascendante et colonne non-saturée) à travers les concentrations en éléments traces pour différents ratio L/S.

Ces trois systèmes sont très différents, de par leurs structures et leurs modes d'irrigation ou d'extraction. Les essais d'extraction en batch sont supposés être à l'équilibre. Les batch sont réalisés en système agité ou toutes les surfaces des particules de sol sont en suspension et exposées à l'agent d'extraction.
Dans les essais en colonnes non-saturées (CNS), les échantillons utilisés sont des systèmes structurés. En raison de la structure du sol et de l'état non saturé, seule une fraction de la surface totale des particules est en contact avec la solution.
Dans les colonnes à percolation ascendante (CPA), la solution s'écoule de manière ascendante et en continu à travers le sol et la durée de l'expérience est de 15 jours pour atteindre un ratio L/S de 10. En colonnes non-saturées, le temps de passage dans la colonne est plus long que dans les colonnes ascendantes et varie en fonction de la fréquence de l'irrigation. En outre, le contact entre l'eau et des agrégats n'est pas aussi homogène que dans la colonne ascendante en raison de la présence d'air.

Comportement des substrats à la lixiviation

Pour les **cendres**, nous avons pu constater que la libération de As augmente presque linéairement avec le ratio L/S. De plus, il existe une bonne corrélation entre les différents types d'expériences. Ceci a également été constaté par Al-Abed *et al.* (2008). Cette corrélation montre une relation linéaire entre la concentration en As libéré et le ratio L/S. De plus, cette augmentation linéaire de la quantité de As libérée jusqu'à un ratio L/S de 10 $l\ kg^{-1}$ laisse penser qu'une dissolution de surface lente est le mécanisme dominant pour la lixiviation de l'As. En effet, ce mécanisme permet d'avoir un relargage constant pour des variations importantes de ratio L/S.

Dans le cas de Zn, la concentration dans les cendres est faible. Les valeurs les plus élevées (pour une ratio L/S de 0,2 $L\ kg^{-1}$) ont été observées en CNS. L'hypothèse est que la libération de Zn semble provenir du zinc dans le sol naturel sous les cendres. La libération du Zn augmente puis se stabilise à des valeurs d'équilibre pour des ratios L/S faibles. L'existence d'un plateau peut s'expliquer par deux hypothèses : le plateau peut provenir de (i) la faible dissolution du Zn, ou (ii) la sorption du Zn avec l'augmentation du pH (le pH dans la colonne non saturée est d'environ 8,5, tandis qu'il est d'environ 11,5 en batch et en colonnes de ascendantes). En effet, la sorption du Zn augmente lorsque le pH augmente (McBride et Blasiak, 1979; Pardo et Guadalix, 1996; Shuman, 1977).

Pour ces deux éléments, on constate une bonne corrélation entre les échelles d'observation. Ill existe ainsi une augmentation linéaire de la concentration lixiviée avec le ratio L/S quelle que soit la technique utilisée. Dans ce cas, la notion de rapport L/S est utile et les résultats obtenus avec une échelle peuvent être extrapolé à une autre. Cette même tendance a également été observée pour les anions par Grathwohl et Susset (2009) et Guyonnet *et al.* (2008). Comme la durée des expériences était très différentes (de 1 à 60 jours) et que les quantités de As et Zn libérées sont similaires pour toutes les expériences, semble qu'il n'y ait pas de phénomène cinétique lors de la dissolution de As et Zn dans les cendres.

Dans les cendres, Cr se comporte différemment de As et Zn. Les différentes échelles ne sont pas corrélées entre elles et pour un même ratio L/S les concentrations sont plus importantes dans les essais en conditions saturées (batch et CPA) qu'en condition non-saturée (CNS). Or, nous avons signalé que le pH en sortie des CNS était très inférieur à celui des batch et CPA (>10,5). Ces derniers pouvant conduire à une mobilité accrue du Cr(III) sous forme d'hydroxyde.

Pour utiliser les données afin d'extrapoler les flux pour différents L/S, une analyse

détaillée en fonction du pH au cours du temps est nécessaire pour faire une quelconque prédiction. Dans CPA, le pH est assez constant au cours de l'expérience, mais il n'y a qu'une faible tendance et non une tendance passant par l'origine comme pour l'exemple de l'As. Les résultats suggèrent que les concentrations diminuent progressivement dans CPA. Cependant, une fois que le métal est éliminé de la surface, sa libération est régie par une diffusion due à un gradient de concentration (Chai *et al.* (2009)). Dans ce cas, le flux libéré dépend du L/S mais également de la cinétique de la réaction. Ainsi, les résultats obtenus pour un ratio L/S ne peuvent pas être facilement extrapolés pour d'autre rapport L/S (Chai *et al.*, 2009; Grathwohl et Susset, 2009) et a fortiori à des conditions non-saturées.

En ce qui concerne les **substrats artificiels**, les expériences (batch, CPA et CNS) ne sont pas corrélées pour Cr et Zn : la libération est essentiellement indépendante de la valeur du ratio L/S et la concentration peut atteindre un plateau. Dans ce substrat les quantités extraites par les batch et CPA sont relativement constantes en fonction du L/S quelque soit l'élément. En CNS le Zn atteint un plateau pour des valeurs faibles de L/S (0,6 $L\ kg^{-1}$), ce qui peut être attribué à la diminution de la disponibilité du Zn suite à sa solubilisation. Ce phénomène a été constaté pour toutes les expériences mais avec différents niveaux de concentrations pour le même ratio L/S. Pour un même ratio L/S, les colonnes non-saturées donnent des concentrations inférieures à celles obtenus en CPA, et largement inférieures à celles des batch. Cela peut être dû à une adsorption dans la partie inférieure CNS (sable ou sable + argile).
Le cas de As est un mélange entre une tendance linéaire et un plateau. Ceci peut être dû à la faible solubilité de As_2S_2 qui permet une libération lente de As dans la solution.

Le substrat artificiel a été construit pour deux raisons : (i) pour atteindre des valeurs connues de solubilité, et (ii) pour représenter les sols artificiels contenant des déchets solides mélangés lors de la gestion d'un site. Le premier point n'a jamais été atteint, car le mélange de ces minéraux conduit à des valeurs qui diffèrent de plus d'un ordre de grandeur de la solubilité théorique. Par conséquent, la solubilité d'un minéral pur ne peut pas être utilisée comme une indication de la solubilité dans un mélange. Dans ce substrat, nous avons également effectué des extractions en batch à deux moments : juste après le mélange des minéraux au sable et sable + argile, et après un temps de stabilisation d'un mois à 60% de la capacité de rétention en eau. Les différences entre les résultats sont de plu-

sieurs ordres de grandeur pour certains métaux (Batch > CPA > CNS). Cela signifie que quand les sols artificiels sont mélangés, un batch unique effectué juste après le mélange, ne donnera pas de résultats fiables. Toutefois, les batch après la stabilisation semblent aussi donner des résultats erronés, la concentration était beaucoup plus faible que dans les autres techniques, y compris en CNS. Il est possible qu'après une longue stabilisation de nouveaux processus de minéralisation se produisent, qui peuvent ne pas se produire dans la colonne soumise à un écoulement d'eau. Ce comportement souligne la difficulté d'avoir des résultats fiables à partir d'expérience en batch, parce que les batch ne mettent pas en évidence des phénomènes de maturation (stabilisation) du substrat.
Comme l'ont montré les batch stabilisés, les quantités extraites peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur, en fonction du temps de contact entre le substrat et la solution lixiviante avant extraction. Il s'agit généralement d'un effet cinétique qui est influencé par la valeur de la teneur en eau. Dans ce type de sol, il devient évident que les percolats des colonnes seront différents en fonction du temps entre les intervalles d'irrigation. Nous ne savons pas dans quelle mesure ce phénomène de maturation du substrat peut s'appliquer sur des sols naturels, mais dans les cas où les essais en batch donnent des résultats différents avec ou sans stabilisation, cela peut mettre en évidence l'incapacité des essais en batch à estimer des flux naturels.

En ce qui concerne le sol de **Jales**, on peut noter que la libération de As augmente avec le ratio L/S. Cette corrélation montre une relation linéaire entre la concentration en As libéré et le ratio L/S. Ce qui laisse penser à une cinétique de dissolution lente du minéral contenant l'As, comme pour les cendres.
En revanche pour le Zn, autant dans le sol de Jales que dans celui de **Saint-Laurent le minier**, la libération n'est pas linéaire, et les CNS semblent atteindre un plateau. Comme pour le substrat artificiel, ce plateau, atteint à des valeurs faibles de L/S, peut être attribué à la diminution de la disponibilité du Zn après une période de solubilisation.

Comparaison des méthodes de lixiviation

Lorsque les éléments ne sont pas réactifs (As et Zn dans les cendres), les différentes échelles sont corrélées. En revanche, en présence d'une cinétique réactionnelle (Cr et Zn en substrat artificiel), les différentes échelles ne sont pas corrélées et ont différents niveaux de concentration pouvant atteindre plusieurs ordres de grandeur.

D'une manière générale, les expériences en conditions saturées donnent des concentrations plus élevées qu'en condition non-saturée. Les différents niveaux de concentration des tests de lixiviation sont probablement liés aux mécanismes et au temps de contact entre les phases liquide et solide. En effet, en milieu dispersé (batch) le sol est soumis à des contraintes qui peuvent engendrer des désagrégations particulaires tandis que pour la percolation les agrégats sont conservés. Les essais en batch apparaissent donc peu adaptés à l'étude du sol $in-situ$ puisqu'il engendrent des modifications plus complexes du système solide/liquide étudié par rapport à la percolation. En conclusion, les essais de lixiviation pour étudier le sol doivent se faire par des contacts solide/liquide de type percolation, pour limiter les conséquences de l'agitation externe sur l'intégrité structurale du sol.
Il est également clair que les expériences en conditions saturées mettent en contact le sol avec une grande quantité d'eau, contrairement aux expériences en conditions non-saturées. Dans ces conditions de saturation, toutes les particules du sol sont en contact avec la solution lixiviante. Les réactions de dissolution cinétique des minéraux sont favorisées. Cela explique pourquoi il n'y a pas de corrélation entre des échelles qui ont été menées avec différents temps de contact.

De plus, nous avons pu noter que les essais en batch avec un mois de stabilisation permettaient d'obtenir des valeurs de concentrations proches de celles obtenues au niveau du plateau des colonnes non-saturées. Cela confirme que la colonne non-saturée est en mesure de mettre en évidence des phénomènes du à la maturation du substrats. Ainsi, les colonnes non-saturées permettent de simuler des scénario de lixiviation a long-terme.
Cette caractéristique sera particulièrement utile lors d'expérience nécessitant une compréhension des mécanismes de dissolution ou de sorption, telles que des expériences d'immobilisation des éléments traces.

Comme la colonne de laboratoire non-saturée est le système supposé être le plus proche des conditions réelles, nous comparerons les résultats des batchs et des colonnes ascendantes par rapport à la colonne non-saturée. Sur la base de nos résultats, les essais en batch donnent des valeurs très variables, et surestiment souvent les teneurs en éléments libérés par le sol par rapport à la colonne non-saturée. Nous avons trouvé que l'erreur fournie par les batch est de un à trois ordres de grandeur par rapport à la colonne non-saturée (Figure 4.22). La colonne à percolation ascendante permet d'identifier une corrélation entre la concentration et le ratio de L/S (exemple de As dans les cendres (Figure 4.17)). Donc,

si les batchs sont combinés avec la colonne à percolation ascendante, et qu'une corrélation significative existe, l'erreur peut être réduite à un ordre de grandeur par rapport à la colonne non-saturée (exemple de Zn en cendres (Figure 4.20)). En présence d'un plateau, nos exemples montrent que la valeur du plateau peut permettre une estimation du flux avec une erreur d'un ordre de grandeur (Zn dans les sols artificiels par rapport à la colonne non-saturée (Figure 4.20)). Si un élément est affecté par des réactions d'oxydo-réduction, comme c'est le cas pour Cr dans les cendres, il sera alors nécessaire de tester les batchs et la colonne ascendante dans des conditions de pH et redox variables.

Comme il a été démontré dans d'autres études sur les HAP (Voegelin *et al.*, 2003) et sur des ETs (Chai *et al.*, 2009; Grathwohl et Susset, 2009; Guyonnet *et al.*, 2008), le ratio L/S fournit un bon moyen d'extrapolation entre différentes échelles pour le cas d'éléments faiblement concentrés et dits "non réactifs", c'est à dire qu'ils sont affectés par des réactions à l'équilibres dans toutes les conditions ou ayant un Kd (coefficients de partage Solide/Liquide) élevé, comme c'est le cas pour As dans certains sols. Lorsque les concentrations sont tracées en fonction du ratio L/S, les courbes concordent raisonnablement, si bien que le ratio L/S peut être utilisé pour fournir des concentrations lixiviables pour d'autres scénarios de lixiviation. En revanche, pour les constituants dits "réactifs", dont la teneur dans l'eau est dépendante d'autres paramètres (cinétique, effet du pH ou du redox), le ratio L/S ne fournit pas un moyen d'extrapolation. Cela s'est avéré être le cas pour Cr, dont le comportement dépend des réactions d'oxydo-réduction.

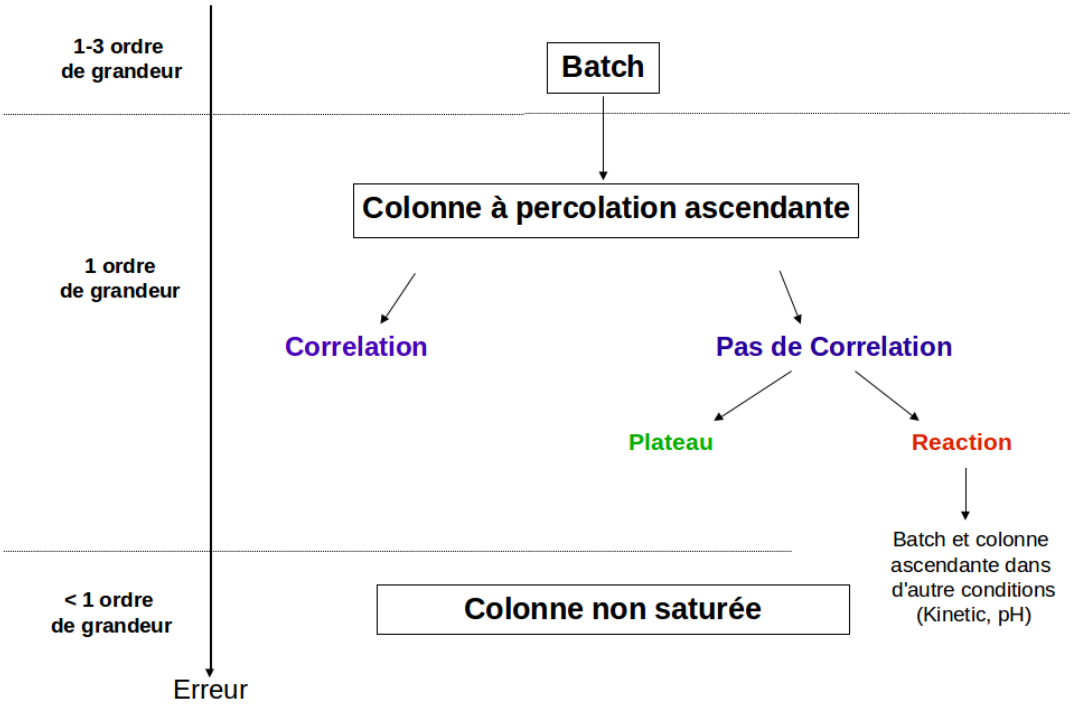


Figure 4.22 : Conclusion schématique : essais de lixiviation.

Chapitre 5

Modélisation géochimique de la lixiviation des cendres

5.1 Introduction

Le principal défi de l'étude des flux de soluté est la prévision du comportement à long terme des ETs, qui est habituellement décrite à l'aide un modèle de lixiviation. Face à ce défi de modélisation, l'extrapolation à des échelles de temps et d'espaces différents, constitue une difficulté majeure. En d'autres termes il s'agit de prendre en compte les phénomènes physico-chimiques appropriés à différents niveaux afin d'interpréter correctement les données expérimentales.
Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précèdent, la durée des tests de lixiviation en laboratoire en batch et en colonne, varie de 24h à 2 ou 3 mois. Le système solide/liquide est parfois considéré comme régi par des réactions chimiques instantanées (ou équilibrées en 24h). Cependant des systèmes caractérisés par des réactions lentes sont évolutifs, donc la prévision à long-terme doit tenir compte du vieillissement du substrat.

Les objectifs de ce chapitre sont les suivants : (1) développer un outil de modélisation appliqué au substrat des cendres de centrales thermiques à charbon ; (2) quantifier les différents procédés chimiques et de transport à des échelles de temps et d'espaces différents ; (3) afin d'identifier les mécanismes qui contrôlent la libération d'ETs. Les cendres ont été choisies elles constituent le milieu le plus homogène et qu'il n'y a pas de processus de maturation.

5.2 Matériel et méthodes

La modélisation a été réalisée sur la base des expériences en batch et en colonnes de percolation ascendantes sur le substrat de cendres, comme décrit dans le chapitre 4 (section 4.3.2, page 102).
La modélisation des résultats expérimentaux obtenus en batch a été réalisée avec le model géochimique PhreeqC (v2.10). La modélisation des résultats obtenus en colonnes de percolation a été réalisée avec le model de transport réactif PHT3D. La base de donnée MINTEQ V4 a été utilisée et complétée de certaines cinétiques.

5.3 Résultats et discussion

Les résultats expérimentaux ont été utilisés dans l'étape de modélisation afin de déterminer les principaux paramètres physiques et chimiques, et ainsi expliquer le comportement à la lixiviation du substrat de cendres.

Dans la première étape de la démarche de modélisation du modèle minéralogique prend en compte les phases de dissolution relativement rapidement (batch). Une deuxième étape de modélisation tiendra compte des résultats obtenus en colonnes de percolations incluant des mécanismes de dissolution plus lents.

5.3.1 Caractérisation des cendres

La composition élémentaire des cendres étudiées est résumée dans le tableau 5.1. Parmi les polluants potentiels, Cr est l'un des plus abondant et par conséquent il est toujours détecté dans les lixiviats. Lors de l'analyse en DRX (figure 3.1, page 64) le quartz (SiO_2) et la mullite ($Al_2O_3.2SiO_2$) ont été détectés.

5.3.2 Données expérimentales

L'étude de modélisation porte sur les expériences menées en batch, en colonne à percolation ascendante (CPA) et en colonnes non-saturées (CNS) sur le substrat "cendres". Contrairement au chapitre précèdent, les données sont présentées en mole par litre de percolat.
Les essais de lixiviation en batch à saturation, montrent que le pH (expérimental) est similaire à celui mesuré de 11,5 et qu'il n'y a pas de variation significative avec le ratio L/S (de 2, 5 et 10 $l\ kg^{-1}$). Pour les colonnes à percolation ascendante (CPA), on observe une augmentation du pH en fonction du ratio L/S (de 0,1 à 5

Tableau 5.1 : Caractéristiques physico-chimique et concentrations totales en éléments des cendres

Paramètres	**Cendres**
pH_{H_2O}	11
Potentiel redox (mV)	-82
Matière organique à 500 C ($mg\ kg^{-1}$)	2
Carbonne organique total ($mg\ kg^{-1}$)	15 500
Densité ($g\ cm^3$)	1,3
Concentration totale des éléments	
As ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	24.2
Cd ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	<0.40
Cr ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	18.0
Cu ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	19.4
Ni ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	10.8
Pb ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	7.15
Zn ($mg\ kg^{-1}$ sol sec)	17.6

$l\ kg^{-1}$) ; le pH démarre à 9,5 avec un rapport de 0,1 $l\ kg^{-1}$ pour atteindre 11,5 pour le ratio de 5 $l\ kg^{-1}$. Enfin pour les colonnes non-saturées (CNS), les pH sont très bas (de 4,5 jusqu'à un L/S de 0,015 $l\ kg^{-1}$) en début d'expérience et ont augmenté avec le ratio L/S pour atteindre un pH de 8,5 avec un rapport L/S de 0,1 $l\ kg^{-1}$.

Pour Na, on constate que les concentrations en fin d'expérience en CNS rejoignent les CPA à partir d'un ratio L/S de 0,5 $L\ kg^{-1}$. Les essais en batch présentent des concentrations supérieures à celles obtenues dans les deux types de colonnes. Les résultats de l'étude en colonne ascendante montrent que pour Na et S (figure 5.1), le système solide/liquide évolue jusqu'à un ratio L/S de 0,5. Au delà, les concentrations atteignent un plateau. Durant la première phase, on est en présence d'un phénomène de dissolution rapide : le substrat libère une fraction soluble lors de son premier contact avec l'eau.
Pour S, les concentrations augmentent jusqu'à un ratio L/S de 0,5 $L\ kg^{-1}$ puis chutent au delà. En CPA, les concentrations diminuent avec le ratio L/S. En batch, la tendance est similaire mais les niveaux de concentrations sont supérieurs.
Pour Zn, les concentrations en CNS diminuent jusqu'à un L/S de 0,5 $L\ kg^{-1}$ et atteignent alors les concentrations rencontrées en CPA pour un même ratio L/S.

Pour As et Cr, les concentrations en CNS diminuent avec le ratio L/S. Alors que en CPA et en batch, les concentrations diminuent très légèrement et les niveaux sont supérieurs par rapport aux CNS.

L'observation des résultats expérimentaux a permis d'identifier deux domaines. Le premier domaine jusqu'à un L/S $\approx$ 0,5 correspond à l'évacuation de la porosité immobile chargée initialement à l'équilibre (suite à la stabilisation des colonnes durant 24h). Le deuxième domaine montre le comportement des cendres après l'évacuation des espèces les plus solubles. Les concentrations sont constantes jusqu'à la fin de l'expérience et, en général à des niveaux de concentration faibles : un régime quasi-permanent de concentration est alors installé.

5.3.3 Modélisation des essais en batch

Le modèle géochimique est basé sur des informations concernant la composition minéralogique des cendres silico-alumineuses provenant de la littérature et sur les données obtenues lors des essais de lixiviation.

La majorité des cendres de centrales thermiques à charbon, étudiées en Diffraction des Rayons X (DRX) par différents auteurs (Catalano *et al.*, 2012; Chai *et al.*, 2009; Fruchter *et al.*, 1990; Hareeparsad *et al.*, 2011; Izquierdo et Querol, 2012; Roy et Griffin, 1984; Tiruta-Barna *et al.*, 2006), sont composées des phases cristallines suivantes : Quartz (SiO_2), mullite ($Al_6Si_2O_{13}$), hématite (Fe_2O_3), magnétite (Fe_3O_4), feldspath potassique ($KAlSi_3O_8$) et feldspath de sodium ($NaAlSi_3O_8$), chaux (CaO), anhydrite ($CaSO_4$).
Des minéraux secondaires peuvent être obtenus après hydratation des cendres (Izquierdo et Querol, 2012; Tiruta-Barna *et al.*, 2006) : portlandite ($Ca(OH)_2$), calcite ($CaCO_3$), gypse ($CaSO_4\,2H_2O$) et ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\,26H_2O$).

Pour des éléments tels que S et Na on peut noter que lors de essais en batch les concentrations en solution sont élevées, mais cependant diminuent légèrement avec le ratio L/S. On peut donc penser que ces éléments proviennent de minéraux très solubles, dont la quantité s'épuise progressivement avec des L/S croissants.
(Tiruta-Barna *et al.*, 2006) ont identifié que la lixiviation de Na dans des cendres de centrales thermique à charbon, est contrôlée en modélisation (non caractérisé en DRX) par la Halite (NaCl) très soluble et par l'Albite ($NaAlSi_3O_8$) qui l'est beaucoup moins.

Plusieurs auteurs (Fruchter *et al.*, 1990; Roy et Griffin, 1984) ont affirmé que la lixiviation de Al amorphe est contrôlée par $Al(OH)_3$ pour un pH compris entre 6 et 9 et par la gibbsite ($(Al(OH)_3)_{(c)}$) pour un pH supérieur à 9 . La concentration en silicium est régie par la solubilité du quartz (SiO_2) ou la calcédoine (SiO_2) qui est amorphe et donc plus soluble.

La libération de Na lors des tests en batch provient de phases solubles comme la halite (NaCl) car sa concentration est relativement importante (figure 5.2).
Les principaux éléments Al et S sont contenus dans des sulfates contenant également Ca. La plupart de ces phases ont une faible solubilité et/ou une cinétique de dissolution lente. Toutefois, des phases réactives telles que l'ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\ 26H_2O$) et la portlandite ($Ca(OH)_2$), connues pour être présente dans les cendres, doivent contribuer significativement à la lixiviation en raison du pH élevé de nos lixiviats. En effet, le pH des cendres est de 11 (pH à l'eau avec un L/S de 5 $L\ kg^{-1}$).
A ce pH la calcite ($CaCO_3$) est stable, et ne peut pas être dissoute. Il est donc nécessaire de considérer des phases contenant du Ca à l'aide de la courbe Ca dans les batch. Une fraction soluble provenant d'une petite quantité de gypse ($CaSO_4\ 2H_2O$) peut également expliquer une partie de la concentration en S. Cette quantité de gypse a été estimée à partir de la concentration en S.

En ce qui concerne les éléments traces As et Zn, plusieurs types de réaction sont possibles et les concentrations sont similaires entre différentes échelles. Ces éléments seront donc discutés dans la section suivante.

5.3.4 Modélisation des essais en colonne de percolation ascendante

Le tableau 5.2 présente les caractéristiques de la colonne à percolation ascendante prises en compte dans le modèle. Les paramètres chimiques seront présentés pour chaques parties développées pour ce modèle.

5.3.4.1 Modelisation des éléments majeurs

Dans un premier temps il a été nécessaire de caler la lixiviation des éléments majeurs (Ca, Na, S, Al) et le pH dans le modèle, car ce sont eux qui, en partie, contrôlent les conditions chimiques de la solution de lixiviation et donc la mobilité des éléments traces. Les résultats expérimentaux ainsi que les résultats

Tableau 5.2 : Paramètres nécessaires pour simuler l'expérience en colonne de percolation avec pht3D

Paramètres	
Longueur colonne (cm)	30
Diamètre (cm)	5
Débit ($cm^3\ j^{-1}$)	576
Porosité, f_ε	0,25

provenant du modèle sont présentés en figure 5.3. Les concentrations et le pH ont été représentés en fonction du ratio L/S.

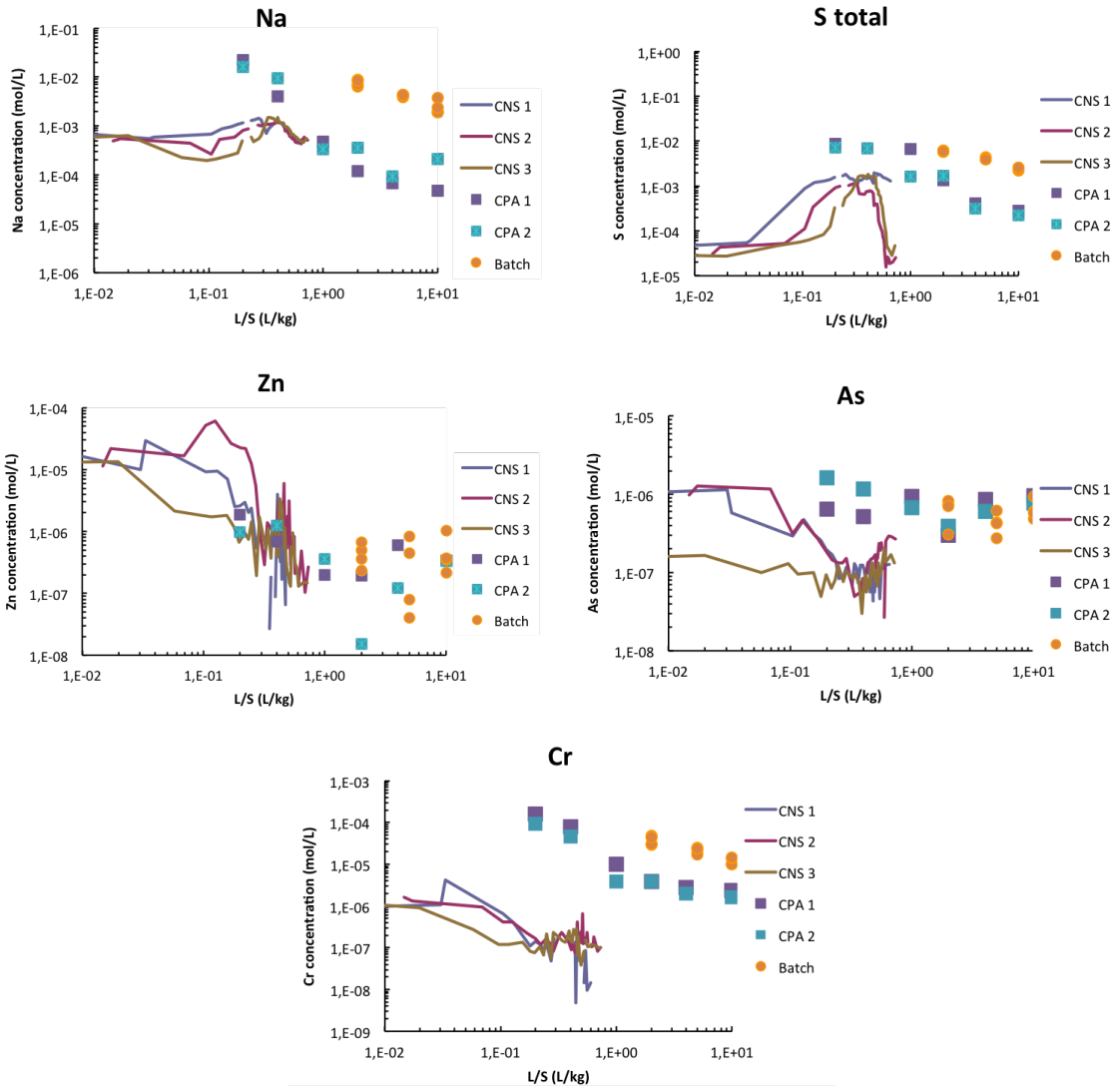


Figure 5.1 : Résultats expérimentaux des expériences en batch, colonnes ascendantes (CPA) et colonnes non-saturées (CNS) sur les cendres.

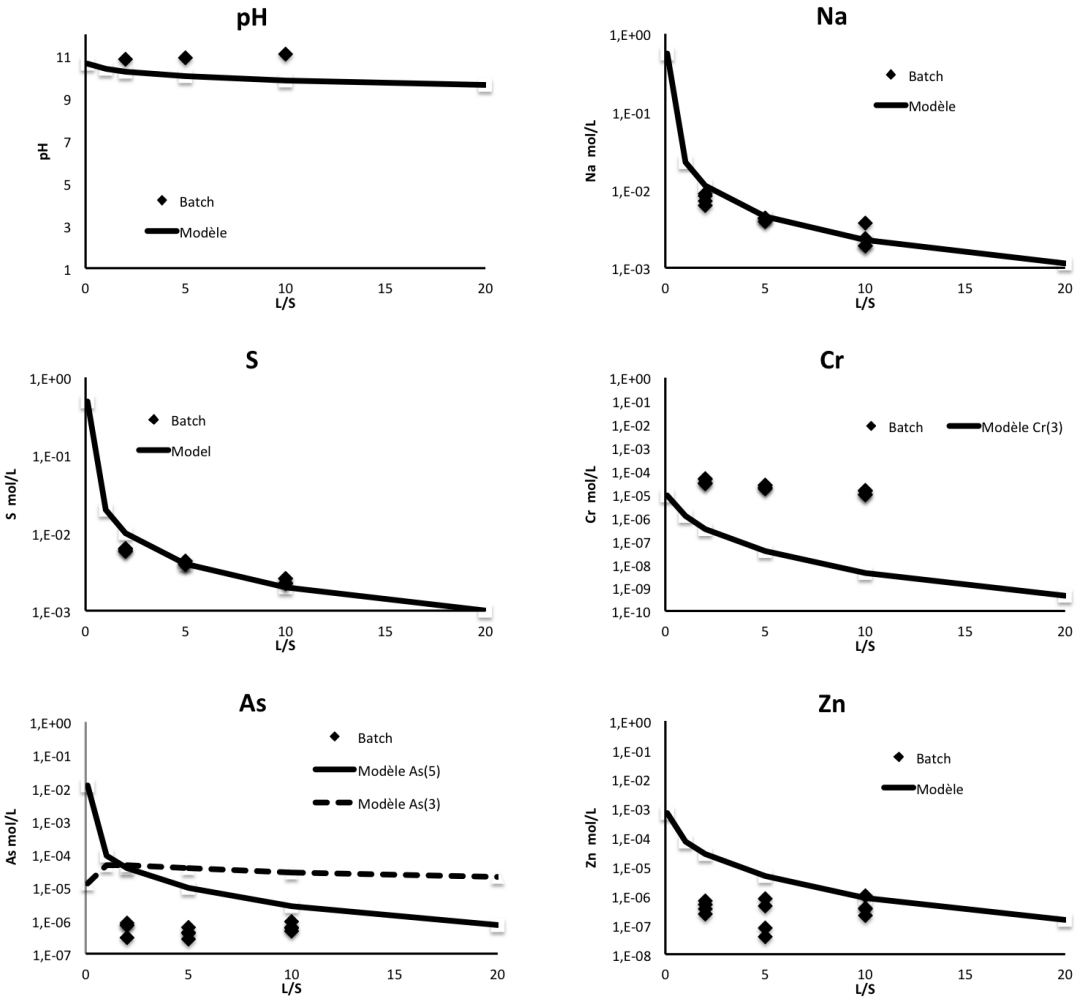


Figure 5.2 : Résultats expérimentaux et modélisés avec Phreeqc de l'expérience en batch sur les cendres.

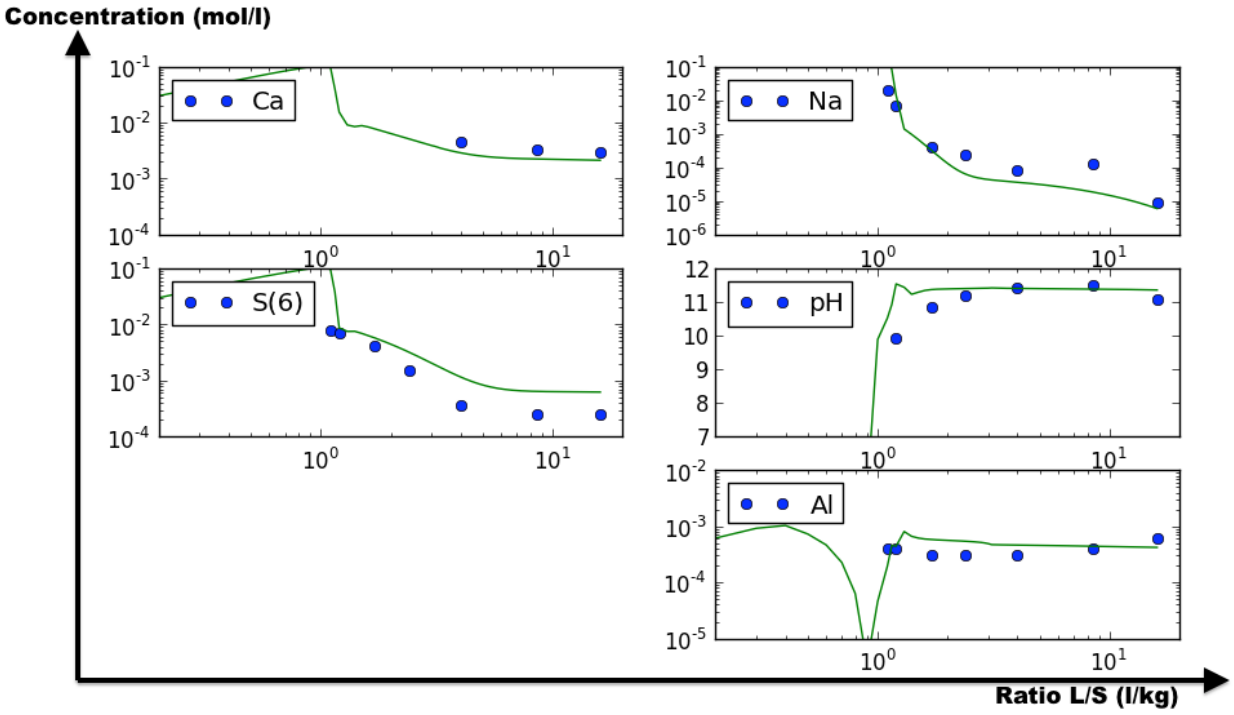


Figure 5.3 : Résultats pour les éléments majeurs expérimentaux et modélisés avec PTH3D de l'expérience en colonne de percolation ascendante sur les cendres. Les résultats expérimentaux sont représentés par des points et le modèle est représenté par une ligne. Axes : abscisses log10(L/S) ; ordonnées log10(Concentration)

Tableau 5.3 : Phases solides et de fraction totale de l'élément pris en compte dans le modèle pour les éléments majeurs.

Phases solides	**Quantité initiale** (m_0) $mol\ dm^3$	**élément**	**k** j^{-1}	**cinétique**
Albite $NaAlSi_3O_8$	$5\ 10^{-4}$	Na	$7,5\ 10^{-6}$	$R = k\frac{m}{m_0}(1 - 10^{SI})$
Ettringite $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\ 26H_2O$	0,1	Ca, S	$1\ 10^{-3}$	$R = k\frac{m}{m_0}(1 - 10^{SI})$
Calcédoine SiO_2	$2\ 10^{-3}$		$4\ 10^{-3}$	$R = k\frac{m}{m_0}$
Gypse $CaSO_4\ 2H_2O$	$3\ 10^{-2}$	S	$3\ 10^{-2}$	$R = k\frac{m}{m_0}$
Halite NaCl	$5\ 10^{-2}$	Na	0,2	$R = k\frac{m}{m_0}$
Portlandite $Ca(OH)_2$	0,1	Ca	$5\ 10^{-4}$	$R = k\frac{m}{m_0}(1 - 10^{SI})$

SI *: indices de saturation*

m *: mole du minéral*

m_0 *: mole de minéral disponible au début de la simulation.*

k : *constante de dissolution empirique.*

Comme nous pouvons le voir sur les courbes (figure 5.3) en percolation ascendante, la concentration en Na est très élevée en début d'expérience puis la concentration diminue fortement pour se stabiliser. Pour Na, cette quantité dans le solide a été intégrée sous forme de Halite (NaCl, 0,05 mole) au modèle (comme pour les batchs). Comme la dissolution de l'halite est très rapide, la quantité ajoutée au modèle correspond à la première phase de lixiviation du substrat. Par la suite, la concentration en Na est essentiellement contrôlée par la dissolution de l'albite ($NaAlSi_3O_8$) dont la vitesse de dissolution est de type $R = k\frac{m}{m_0}(1-10^{SI})$, où R est la vitesse de réaction, $\frac{m}{m_0}$ tient compte du changement dans la quantité de solide en cours de dissolution, SI est l'indice de saturation du minéral et le paramètre K (cinétique du 1er ordre) a été ajusté afin de bien simuler les concentrations de Na dans les percolats (tableau 5.3). Cela signifie que lorsque le minéral est sous saturé, la vitesse de dissolution (R) est positive, elle sera nulle quand le minéral sera à l'équilibre avec la solution et négative lorsque le minéral sera sursaturé. Donc le processus de dissolution rapide constaté en batch avec la halite, peut cacher une cinétique de dissolution plus lente (dissolution de l'Albite) mais qui produira de très faible quantités de Na.

Dans le cas de S, les concentrations diminuent avec le ratio L/S mais de manière plus lente. Comme pour les autres cinétiques, la dissolution du minéral est elle même contrôlée par la concentration en S restante dans le minéral. Pour S la concentration en solution est essentiellement contrôlée par le gypse ($CaSO_4\ 2H_2O$) (tableau 5.3).

Dans ce type de substrat deux minéraux, ont un effet tampon (Izquierdo et Querol, 2012; Tiruta-Barna *et al.*, 2006) : l'ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\ 26H_2O$) ou la portlandite $Ca(OH)_2$. Comme on peut le voir sur le graphique du pH en figure 5.3, le pH augmente brusquement à partir d'un ratio L/S de 0,2. En effet, la dissolution du Gypse en début d'experience bloque la dissolution de l'ettringite. Une fois le Gypse consommé, l'ettringite va alors se dissoudre et augmenter le pH. Par la suite, ces minéraux (ettringite et portlandite) sont dissous petit à petit durant toute l'expérience conduisant à un pH élevé.
En présence de deux minéraux, il peut donc y avoir plusieurs solutions pour obtenir le pH, il est donc nécessaire d'utiliser la concentration en Ca pour caler le modèle. L'ajout de ces deux minéraux à l'équilibre, nous donne une concentration en Ca de 2 10^{-2} $mol\ dm^{-3}$ avec de la portlandite et 6 10^{-3} $mol\ dm^{-3}$ avec l'ettringite, ce qui est nettement supérieur aux concentrations après lessivage du

gypse. Ces minéraux ne doivent pas être à l'équilibre, il faut donc ajouter des cinétiques de dissolution.
Comme notre solution de départ est assez concentrée en Ca, il est possible que ces minéraux soient dés fois à la limite de leur solubilité, donc on doit en tenir compte dans les cinétiques qui seront de type $R = k\frac{m}{m_0}(1 - 10^{SI})$ avec les paramètres listés dans le tableau 5.3.

Cependant le pH n'atteint pas 11 tout de suite, il faut attendre un ratio L/S de 0,2 $L\ kg^{-1}$ pour qu'il atteigne 11, il y a donc un minéral acidifiant présent en début d'expérience. Plusieurs minéraux ayant été détectés dans des cendres peuvent avoir un effet acidifiant : la pyrite, la silice et les feldspath qui en se dissolvant consomment des protons, ou des surfaces qui sont au début chargées en protons (Izquierdo et Querol, 2012).
Les tests réalisés avec la pyrite, les feldspaths et d'autres minéraux n'ont pas permis de diminuer le pH en début d'expérience. La calcédoine (silice amorphe) a un effet acidifiant en solution, nous avons donc utilisé ce minéral pour expliquer ce pH (tableau 5.3). Sa présence est justifiée par la quantité de SiO_2 dans les cendres, qui en raison d'un refroidissement rapide ne doit pas être sous forme de quartz.

5.3.4.2 Prise en compte de l'adsorption

Le modèle minéralogique initial, développé pour les essais en batch, n'est pas satisfaisant pour plusieurs éléments : As, Cr et Zn.
Des cendres allumino-silicatées ont également été étudiées par Tiruta-Barna *et al.* (2006), ils ont pu constater que la majeure partie de la fraction solide contenait Cr sous forme d'oxydes de Cr (III) et ayant une très faible solubilité. Ils ont considéré que la phase $BaCrO_4$ pouvait donner lieu à la mise en solution de Cr. De plus l'arsenic, est essentiellement présent sous forme d'arséniates (AsO_4^{3-}). La quantité maximale en Cr et As dissout lors des tests en batch a alors été utilisé pour estimer la quantité de phase solide libérant ces éléments.

Un modèle de complexation de surface a été ajouté dans le but d'expliquer le comportement de As, Cr et Zn. En effet, il est établi que la dynamique de As est fortement liée à l'adsorption sur les oxydes de Fe et nous avons aussi testé le rôle de l'adsorption sur Cr et Zn. Un modèle de couche diffuse a été mis en œuvre dans PHT3D. D'après Appelo *et al.* (2002), les hydroxydes de fer amorphes possèdent deux types de surfaces de sorption : une de grande capacité/faible affinité et une

de faible capacité/forte affinité.
Dans le modèle géochimique, les surfaces ont alors été équilibrées avec l'assemblage minéralogique énuméré dans le tableau 5.4. Le nombre de sites de sorption disponibles a été ajusté pour obtenir les meilleures simulations de concentration pour Cr et As.

Cependant on peut voir que les données expérimentales pour Cr et Zn ne sont pas bien calées.
La figure 5.4 présente des concentration en As(5) et Cr(6) car pour l'instant le modèle ne contenant pas d'éléments réducteurs, l'O_2 traverse la colonne et le **pe** reste positif. Or, les mesures effectuées sur les cendres (tableau 5.1) montrent un *pe* négatif, que nous allons simuler dans la section suivante.

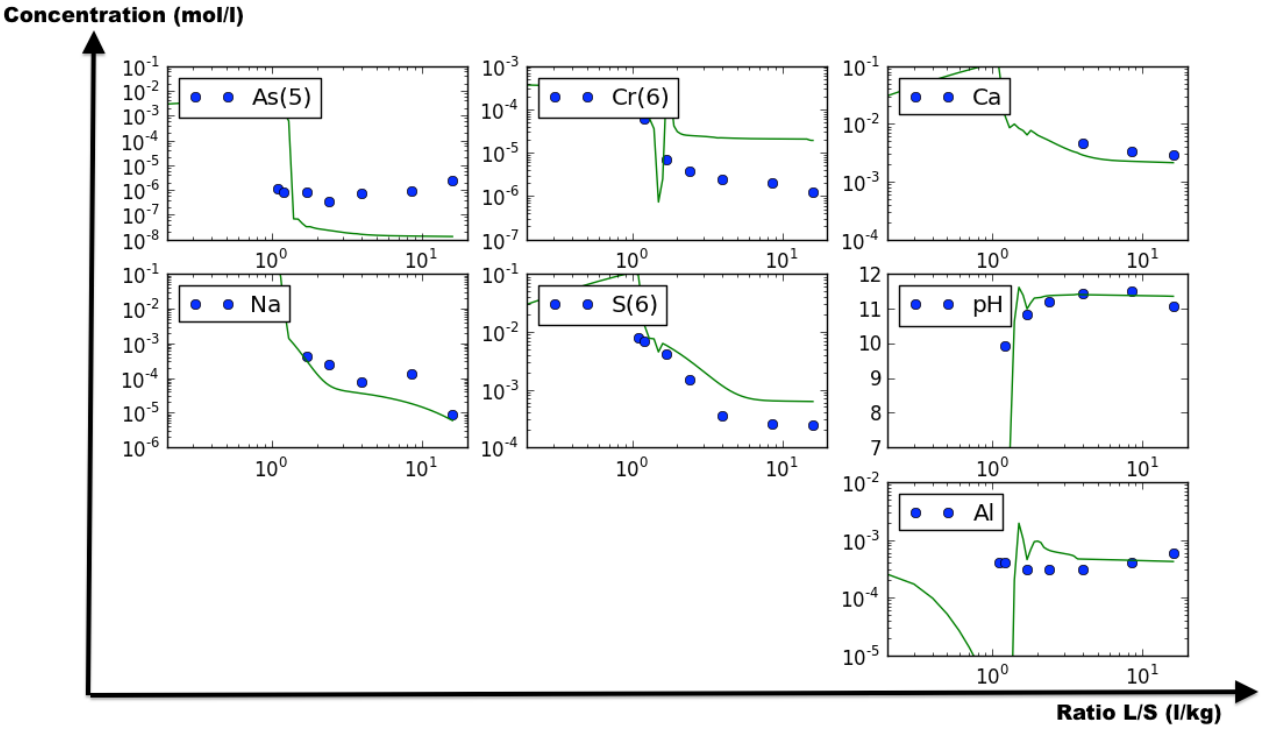


Figure 5.4 : Résultats pour les éléments expérimentaux et modélisés avec PHT3D de l'expérience en colonne de percolation ascendante sur les cendres lors de l'ajout de surfaces au modèle. Les résultats expérimentaux sont représentés par des points et le modèle est représenté par une ligne. Axes : abscisses log10(L/S) ; ordonnées log10(Concentration)

Tableau 5.4 : Phases solides prises en compte dans le modèle contenant les surfaces

Phases solides	**Quantité initiale** (m_0) $mol\ dm^3$	**élément**	**k** j^{-1}	**cinétique**
Albite $NaAlSi_3O_8$	$5\ 10^{-4}$	Na	$7,5\ 10^{-6}$	$R = k\frac{m}{m_0}(1 - 10^{SI})$
Ettringite $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\ 26H_2O$	0,1	Ca, S	$1\ 10^{-3}$	$R = k\frac{m}{m_0}(1 - 10^{SI})$
Calcédoine SiO_2	$2\ 10^{-3}$		$4\ 10^{-3}$	$R = k\frac{m}{m_0}$
Gypse $CaSO_4\ 2H_2O$	$3\ 10^{-2}$	S	$3\ 10^{-2}$	$R = k\frac{m}{m_0}$
Halite NaCl	$5\ 10^{-2}$	Na	0,2	$R = k\frac{m}{m_0}$
Portlandite $Ca(OH)_2$	0,1	Ca	$5\ 10^{-4}$	$R = k\frac{m}{m_0}(1 - 10^{SI})$
As_2O_5	$1\ 10^{-3}$	As	instantané	
$BaCrO_4$	$5\ 10^{-3}$	Cr	$1\ 10^{-5}$	
H-fo-s	$2\ 10^{-3}$			

***SI** : indices de saturation*

***m** : mole du minéral*

m_0 : mole de minéral disponible au début de la simulation.

***k :** constante empirique.*

5.3.4.3 Prise en compte des phénomènes d'oxydo-réduction

Dans les colonnes de laboratoire non-saturées, nous avons pu noter que la concentration en Cr et celle de S en fin d'experience (sur 2 colonnes) étaient plus faibles que dans les essais en colonnes de percolation (section 4.3.3.2, page 111), ceci nous permet de supposer que la mobilité du Cr est régie par des phénomènes d'oxydo-réduction. En effet, Cr(VI) est mobile à tous les pH, alors que la mobilité du Cr(III) dépend fortement du pH (figure 5.5). Dans les colonnes non saturées, le pH est nettement inférieur à celui des colonnes de percolations et des batch.. Nous faisons l'hypothèse que le Cr est alors précipité sous forme de $Cr(OH)_3$, en revanche dans les colonnes de percolation ascendante, le pH est beaucoup plus élevé, le Cr pourrait alors être present sous forme de $Cr(OH)_4^-$.

Hansen *et al.* (1981) ont identifié la présence de pyrite dans des cendres de centrales thermiques à charbon. Ainsi, la dissolution de pyrite, pourrait entrainer une augmentation de la concentration en S dans la solution. Et Zn, pourrait alors précipiter sous forme de ZnS, ce qui pourrait contrôler la concentration de Zn en solution. En effet la concentration de Zn est constante mais faible, ce qui ne correspond à aucune des phases classiques contenant du Zn (smithsonite $ZnCO_3$, hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$, ...).
Par ailleurs la concentration de Fe à la sortie des colonnes de percolation reste relativement stable entre 5 10^{-8} et 5 10^{-7} mol, ce qui est une indication de la présence sous forme (II) et certainement en équilibre avec un minéral (Goethite FeO(OH), lépidocrocite FeO(OH)...).

La dissolution lente de la pyrite a permis de produire un *pe* d'environ -8 pour un pH de 11. Cette dissolution cinétique de pyrite fourni du fer sous forme (II) en solution ainsi qu'une faible quantité de Fe (III).
Dans ces conditions les hydroxydes de fer sont sursaturés, nous avons donc autorisé la précipitation sous forme de Goethite (FeO(OH)), minéral assez courant. Une faible quantité de Fe (III) (10^{11} moles) est suffisante pour favoriser la précipitation de Goethite en présence d'une forte quantité de OH^-. Ceci conduit à des concentrations en Fe compatibles avec les valeurs mesurées.
La dissolution de la pyrite ainsi qu'une dissolution de Zincite (ZnO) fournissent alors un flux de S^{2-} et Zn^{2+} en solution. La sphalérite (ZnS) est alors sursaturée. Si l'on permet sa précipitation, les concentrations en Zn deviennent stables (à partir d'un L/S de 0,5 $L\ kg^{-1}$) et proches des valeurs mesurées (Figure 5.6).

De même le Cr passe sous forme Cr(III) et sans aucun ajustement les concentrations sont très proches des valeurs mesurées.

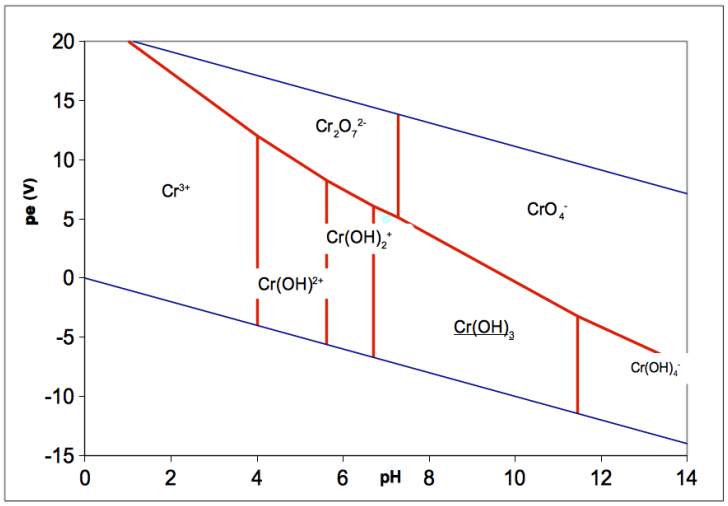


Figure 5.5 : Diagramme *pe*-pH de Cr.

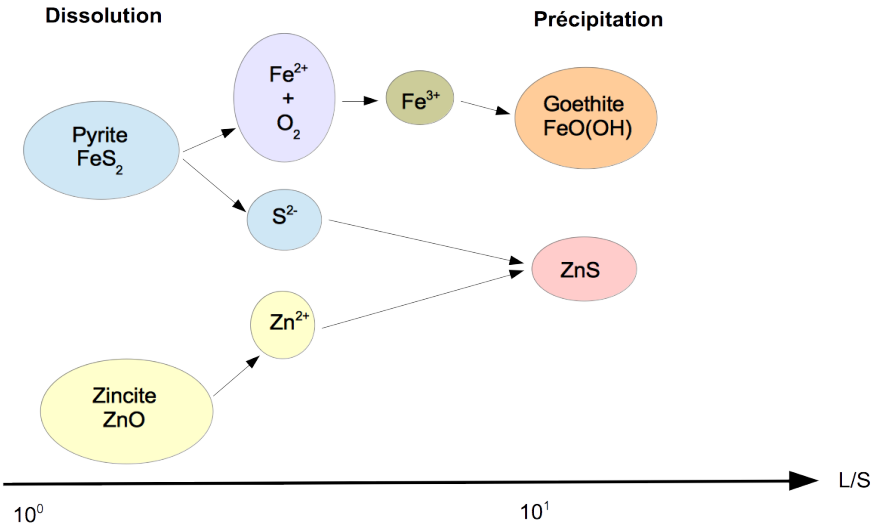


Figure 5.6 : Représentation schématique de la dissolution de la pyrite et de la zincite en solution.

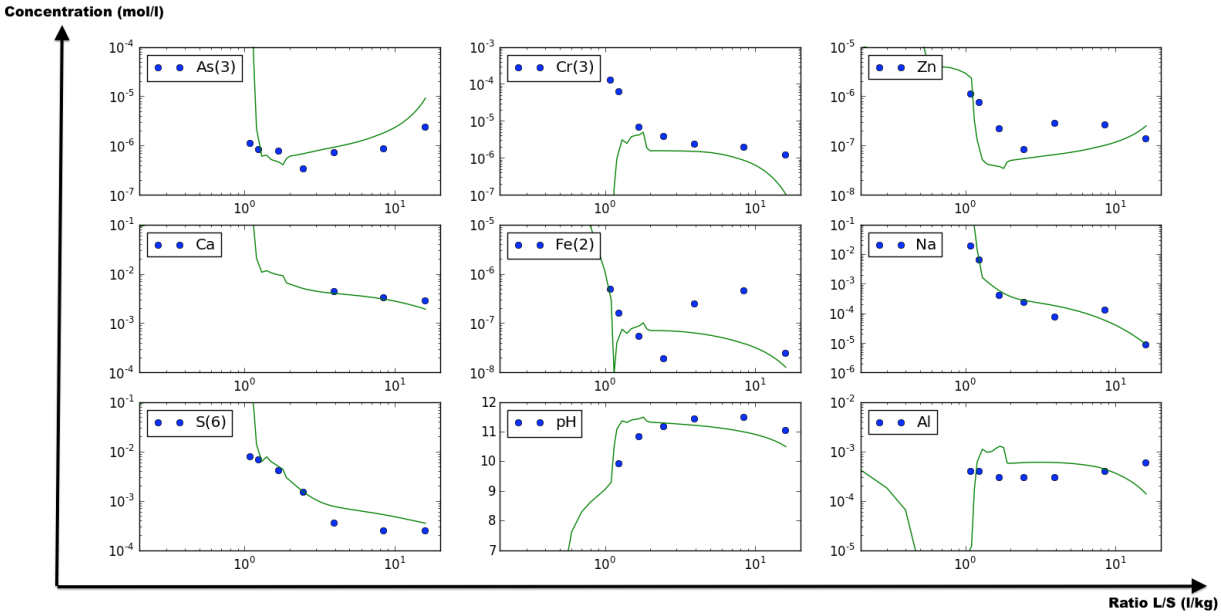


Figure 5.7 : Résultats expérimentaux et modèle final avec PTH3D de l'expérience en colonne de percolation ascendante sur les cendres. Les résultats expérimentaux sont représentés par des points et le modèle est représenté par une ligne. Axes : abscisses log10(L/S) ; ordonnées log10(Concentration)

L'origine de Zn (Zn métal) et As (As_2O_8) est douteuse mais ceci joue un rôle très secondaire car ces minéraux sont dissous instantanément.

Tableau 5.5 : Résultats expérimentaux et modélisés obtenus pour le model final.

Phases solides	**Quantité initiale** (m_0) $mol\ dm^3$	**élément**	**k** j^{-1}	**cinétique**
Albite $NaAlSi_3O_8$	$5\ 10^{-4}$	Na	$5\ 10^{-4}$	$R = k\frac{m}{m_0}(1 - 10^{SI})$
Ettringite $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\ 26H_2O$	0,1	Ca, S	précipitation	
Calcedoine SiO_2	$2\ 10^{-3}$		précipitation	
Gypse $CaSO_4\ 2H_2O$	$3\ 10^{-2}$	S	0,1	$R = k\frac{m}{m_0}$
Halite NaCl	$5\ 10^{-2}$	Na	0,2	$R = k\frac{m}{m_0}$
Portlandite $Ca(OH)_2$	0,1	Ca	$6\ 10^{-8}$	$R = k\frac{m}{m_0}(1 - 10^{SI})$
As_2O_5	$1\ 10^{-3}$	As	$5\ 10^{-4}$	$R = k\frac{m}{m_0}$
Crmétal	$5\ 10^{-3}$	Cr	$1\ 10^{-5}$	
Pyrite FeS_2	0,1	Fe, S	$5\ 10^{-3}$	$R = \frac{P_1}{m_0}$
Zn métal	$1\ 10^{-3}$	Zn	instantané	
ZnS (am)	Précipitation	Zn		
Zincite ZnO	$5\ 10^{-3}$	Zn	$1\ 10^{-5}$	$R = k\frac{m}{m_0}(1 - 10^{SI})$
Goethite $FeO(OH)$	Précipitation	Fe		
H-fo-s	$2,7\ 10^{-3}$			

SI *: indices de saturation*

m *: mole du minéral*

m_0 *: mole de minéral disponible au début de la simulation.*

k : *constante empirique.*

H-fo-s : *surface*

5.4 Conclusion

1. Un modèle a été développé et appliqué à l'étude de la lixiviation des cendres des centrales thermiques à charbon dans le but d'évaluer le comportement à long-terme de ce substrat. Le modèle a été comparé aux études expérimentales en laboratoire afin d'identifier et de quantifier les principaux phénomènes chimiques.

2. Les données de la littérature et des expériences de laboratoire ont été utilisées pour développer le modèle géochimique. Nous avons montré qu'il faut tenir compte, à la fois des phénomènes de sorption et des conditions d'oxydoréduction du milieu pour modéliser correctement le devenir des ETs.

3. À chaque niveau, les processus dynamiques ont été identifiés et quantifiés. Lors des essais en batch nous avons vu que les phénomènes de dissolution des minéraux étaient contrôlés par des équilibres ou des phénomènes de dissolution rapides. Cependant, nous avons pu constater lors des essais en colonnes de percolation que cette dissolution rapide n'était pas suffisante pour expliquer la lixiviation à long-terme. Des cinétiques de dissolution lentes ont été identifiées pour les phases comme l'Albite, l'Ettringite et la Portlandite. Les facteurs comme l'augmentation du pH, le potentiel redox et la précipitation de certains minéraux jouent un rôle important sur le comportement à la lixiviation. L'extrapolation directe du batch à des échelles plus importantes conduirait ici à des résultats erronés si ces facteurs ne sont pas pris en compte.

4. Ce modèle est le résultat de nombreux essais-erreurs qui suggèrent que nous sommes proches des phénomènes réels. Cependant, il reste encore des incertitudes. En premier lieu, les analyses de DRX ne sont pas assez précis pour obtenir une minéralogie utilisable dans un modèle, peut être que la fluorescence X pourrait y remédier. Nous avons donc une incertitude sur les minéraux, notamment sur la présence de Pyrite, Portlandite et Ettringite qui doivent être présents en raison du pH et aussi Halite et Gypse aussi en raison des concentrations dans les batch. En deuxième lieu, les cinétiques proposées sont relativement simples et dans certains cas leurs valeurs peuvent être ajustées sur la concentration d'un ou deux éléments (Albite : Na et Al). Cependant, lorsqu'il y a reprécipitation, comme pour S(-II) et Fe(II) provenant de la Pyrite, la cinétique n'est pas certaine. Ceci nécessiterait des expériences complémentaires. De plus, différents auteurs

ont montré que les cinétiques réelles () sont plus complexes et peuvent changer en fonction de différents paramètres. Ceci pourrait jouer un rôle notable pour ne pas trop augmenter le nombre de paramètres, mais peut être que cela pourrait donner de bons résultats. Les cinétiques lentes pourraient aussi être liées au passage immobile-mobile.

Les colonnes non-saturées n'ont pas été modélisées faute de temps. Cependant, le modèle proposé permet de répondre qualitativement à certains résultats. En effet, pour un ratio L/S de 0,2 $L\ kg^{-1}$ les concentrations en Na et S en colonne non-saturée sont similaires à celles obtenues en colonne de percolation. Aussi ces éléments sont bien présents au départ sous forme très soluble (Halite, Gypse) et s'écoulent donc à peu près comme des traceurs. Cependant, S diminue fortement dans 2 colonnes sur les dernières mesurent, montrant un passage vers un milieu réducteur.
Les valeurs de As et Zn en colonnes non-saturées, sont très proches des celles obtenue en percolation et en batch, montrant qu'elles sont régies par les mêmes processus (sorption, oxydo-réduction). Par contre, pour Cr, les concentrations en colonnes non-saturées sont beaucoup plus faibles, ce qui est possible si le Cr est sous forme de Cr(III), car le pH des percolats des colonnes non-saturées est bien plus faible. Il pourrait donc y avoir une précipitation du Cr sous forme de $Cr(OH)_3$.

Chapitre 6

Immobilisation des éléments traces présents dans des sols pollués : étude de la lixiviation.

6.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la lixiviation des éléments traces dans des sols contaminés après l'apport d'amendements destinés à diminuer les flux d'éléments traces.

Pour cette étude, nous avons testé deux amendements minéraux et un amendement organique, qui sont parmi les plus utilisés dans la littérature. La grenaille d'acier et l'hydroxyapatite, au contact du sol et de la solution de sol, forment de nouvelles phases minérales. La grenaille d'acier s'oxyde dans le sol pour former entre autres des (hydr)oxydes de fer comme la goethite (polymorphe α du composé $FeO(OH)$), la lépidocrocite (polymorphe γ du composé $FeO(OH)$), la maghémite (Fe_2O_3) (Sappin-Didier, 1995) et des oxydes de manganèse (Boisson *et al.*, 1999). La grenaille d'acier permet d'immobiliser les ETs grâce à des phénomènes de coprécipitation, d'adsorption et/ou par attraction électrostatique (section 3.2.1). L'hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) est utilisée dans de nombreuses études pour immobiliser les contaminants, notamment Pb et As. Des ions phosphates sont libérés dans la solution du sol quand l'hydroxyapatite se solubilise (Ma *et al.*, 1993), puis précipitent sous forme de minéraux phosphatométalliques, ce qui réduit fortement la mobilité de ces ETs. Le composé organique testé est le divergan, composé peu utilisé jusqu'a présent, le principe permettant l'immobilisation des ETs n'est pas connu, mais pourrait inclure des mécanismes de complexation.

Dans une première partie, nous avons testé l'immobilisation des contaminants (métaux et As) après l'apport de ces phases minérales et organiques à différentes teneurs lors d'essais d'extraction chimiques en batch. Ces essais, ont pour but de sélectionner les deux amendements les plus performants pour diminuer la mobilité des éléments traces sur deux sols de sites miniers, dont les paramètres (sources et niveau de pollution, structure du sol, pH, etc.) sont très différents (section 3.1.4, page 64). La grenaille d'acier (1%) et l'hydroxyapatite (5%) ont été sélectionnés pour la suite de cette étude.
Afin de comprendre les mécanismes d'immobilisation après l'apport de ces amendements aux sols contaminés, nous avons ensuite identifié les phases métallifères ainsi que les phases solides néoformées dans les sols à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) couplé à des sondes de microanalyse X (EDS et WDS) et d'un microscope optique couplé à un spectromètre à fluorescence X (FluoX).

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la lixiviation des ETs en colonne de laboratoire non-saturée après l'apport dans les sols contaminés des amendements sélectionnés. Nous avons suivi l'évolution de l'immobilisation en fonction du temps. Les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre, à savoir l'étude de la minéralogie, permettront d'avancer des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu en colonne de laboratoire non-saturée.

6.2 Matériels et méthodes

6.2.1 Matériels

Les essais d'immobilisation ont été réalisés sur les sols miniers de Jales et Saint Laurent le Minier (section 3.1.4, page 64). Les amendements hydroxyapatite (1 à 5%), divergan (5%) et grenaille d'acier (1%) ont été testés dans la première partie de cette étude afin de sélectionner les amendements et les doses les plus pertinents pour diminuer la lixiviation des ETs, ceux ci seront utilisés en colonne non-saturée dans la deuxième partie.

6.2.2 Méthodes

6.2.2.1 Extraction des éléments en batch

Les quantités d'amendements apportées aux sols sont présentées dans le tableau 6.1. Le Divergan est un produit récemment utilisé par Hanauer *et al.* (2012) dans

le but d'immobiliser les éléments traces dans les sols. Dans le but de comparer nos résultats avec ceux obtenu par Hanauer *et al.* (2012), nous avons donc utilisé une teneur de 5% (en masse), comme cela a été précédemment réalisé.
Sappin-Didier (1995) a montré que l'apport de grenaille d'acier à une teneur de 1% été suffisante pour immobiliser le cadmium et qu'au delà de cette teneur l'effet n'était pas augmenté. Nous avons donc choisi d'utiliser une teneur de 1%.
Pour l'hydroxyapatite, il a été constaté dans la bibliographie un relargage de certains éléments (As, Pb) (Boisson *et al.*, 1999; Kumpiene, 2010) lorsque celle ci été apporté au sol en quantité trop importante. Nous avons doc choisi de tester différentes teneurs (1, 2, 3, 4 et 5%) afin de sélectionner la plus efficace sur nos substrats.
Les sols (100g) et les amendements ont été mélangés par rotation dans des béchers en plastique. Un résumé des combinaisons de sol et amendements est présenté dans le tableau 6.1. Les mélanges (sol/amendements) ainsi que les témoins (sol non amendé), ont été réhydratés à 60% de la capacité de rétention en eau des sols avec de l'eau déminéralisée. Les mélanges ont été équilibrés pendant 3 semaines à température ambiante et maintenus à 60% de la capacité de rétention en eau des sols. La mobilité des métaux a été évaluée par une extraction avec une solution de $CaCl_2$ à 0.1 M. Trois réplicats de 10g de mélange sec ont été mélangés en va-et-vient dans des tubes à centrifuger coniques avec 25 ml de solution d'extraction ($CaCl_2$ à 0.1M) pendant 24h. Les extraits ont été filtrés à travers des filtres seringue en PTFE et le pH a été mesuré dans les extraits avant acidification à 1 % avec de l'acide HNO_3.

Tableau 6.1 : Combinaisons des sols pollués et des amendements pour les essais en batch.

Amendements	**Abreviation**	**Quantité amendement (% en masse sol)**	**Sols**	
			Jales	**St Laurent**
Non traité	témoin		×	×
Divergan	Div	5	×	×
Grenaille d'acier	GA	1	×	×
Hydroxyapatite	1% HA	1	×	×
	2% HA	2	×	×
	3% HA	3	×	×
	4% HA	4	×	×
	5% HA	5	×	×

6.2.2.2 Colonnes non-saturées

Dans la deuxième partie, nous avons utilisé la colonne de laboratoire non-saturée (section 3.3) avec le dispositif de prélèvement en bas de colonne (figure 6.1) .
Les sols ont été mélangés par rotation avec chacun des amendements. Dix-huit colonnes ont été construites (2 sols * (2 amendements et 1 témoin) * 3 répétitions). Les colonnes sont constituées de 60 cm de sable de Fontainebleau surmonté de :

- 40 cm de sol (Jales ou Saint-Laurent le Minier) = colonnes témoins ;

ou

- 40 cm de sol (Jales ou Saint-Laurent le Minier) + amendements (grenaille d'acier GA ou Hydroxyapatite HA) = colonnes HA ou colonnes GA.

Un résumé des combinaisons de sol et amendements dans les colonnes est présenté dans le tableau 6.2. Les colonnes ont été stabilisées pendant un mois à 60% de la capacité de rétention en eaux (CRE) du sol avec de l'eau distillée avant l'irrigation. La CRE a été déterminée en saturant 200 g de sol sec contenu dans un entonnoir bouché en bas à l'aide d'un filtre papier et posé sur une éprouvette. Après 24 h de drainage, on a considéré que la capacité de rétention en eau était atteinte. La quantité d'eau correspondante a été déterminée par pesée. Les capacités de rétention en eau sont égales à : 34 $mg_{eau}\ g_{sol}^{-1}$ (Jales) et 42 $mg_{eau}\ g_{sol}^{-1}$ (Saint-Laurent).

Les colonnes ont ensuite été irriguées avec 160 ml d'eau distillée deux fois par semaine pendant 3 mois.

Tableau 6.2 : Combinaisons des sols pollués et des amendements pour les essais en colonne.

Amendements	**Abreviation**	**Proportion amendement (% g/gsol) (40 premiers cm)**	**Sols**	
			Jales	**St Laurent**
Non traité	témoin		3 colonnes	3 colonnes
Grenaille d'acier	GA	1	3 colonnes	3 colonnes
Hydroxyapatite	HA	5	3 colonnes	3 colonnes

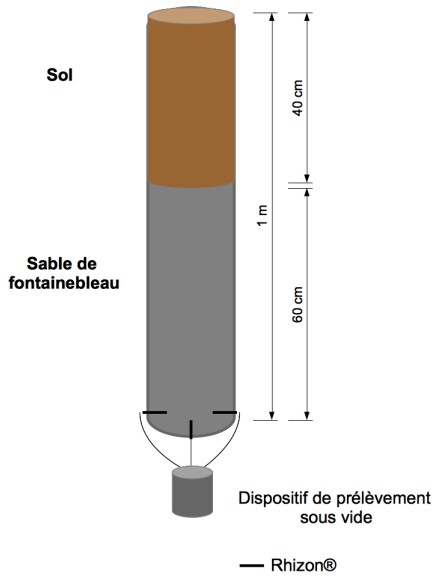


Figure 6.1 : Schéma de la colonne

6.2.2.3 Microscopie

Les analyses de microscopie optique couplée à un spectromètre à fluorescence X (FluoX) ainsi que celles réalisées au microscope à balayage électronique (MEB) couplé à un Spectromètre en énergie (EDS) et à un Spectromètre en longueur d'onde (WDS), ont été réalisées sur des échantillons stabilisés pendant 1 mois à 60% de la CRE (selon le protocole décrit en 3.5 page 73). Contrairement aux essais en batch, l'étape d'extraction n'a pas été réalisée afin de ne pas modifier les phases en place. Suite à cette stabilisation, les sols ont été séchés à 50 °C pendant 48h, puis préparés en vue de l'analyse microscopique.
L'estimation de la présence des minéraux a été réalisées de manière qualitative, basée sur les analyses chimiques (EDS, WDS et FluoX) et la prévalence de ces minéraux (minéraux couramment rencontré en sites miniers).

Tableau 6.3 : Nombres de spectres réalisées en FluoX.

Échantillon	Nombre de spectres
HA brut	3
GA brut	3
Jales témoins	48
Jales HA	38
Jales GA	60
Saint-Laurent témoin	20
Saint-Laurent HA	28
Saint Laurent GA	33

6.3 Immobilisation des éléments traces par des amendements minéraux

6.3.1 Expérience en batch

6.3.1.1 Extractabilité des ETs

Les concentrations totales en éléments traces (As, Cd, Pb et Zn) des sols de Saint Laurent le miner et Jales sont très différentes. Pour As, la concentration totale dans le sol de Jales est presque trois fois plus importante que dans le sol de Saint-Laurent le Minier (1823 contre 690 $mg\ kg^{-1}$). Cependant le pourcentage de As extrait au $CaCl_2$ est 10 fois plus important dans le sol de Jales par rapport au sol de St Laurent (tableau 6.4). Il en est de même pour le Pb.

L'extraction avec le $CaCl_2$ dans les sols de Jales et St Laurent résulte en une quantité de Zn extraite similaire (92 et 89 $mg\ kg^{-1}$), alors que le sol de St Laurent contient près de 78 fois plus de Zn que le sol de Jales (tableau 6.4). Il en est de même pour le Cd.

Ainsi dans le Sol de Jales, malgré des concentrations totales plus faibles pour Cd, Pb et Zn que dans le sol de Saint-Laurent, les ETs sont plus facilement extractibles.

Tableau 6.4 : Quantité d'ETs extraits au $CaCl_2$ (0,1 M) dans les sols non-amendés (exprimé en % de la concentration totale dans le sol, écart type entre parenthèses) et concentrations totales des sols.

	Jales		**Saint Laurent le Minier**	
	Total	**Extrait**	**Total**	**Extrait**
Élements	($mg\ kg^{-1}$)	(% par rapport au total)	($mg\ kg^{-1}$)	(% par rapport au total)
pH		4,1		7,7
As	1823	0,0679 (0,017)	690	0,005 (0,001)
Cd	4.1	58 (22)	970	2,15 (0,12)
Pb	271	0,066 (0,012)	37000	0,018 (0,002)
Zn	204	46 (18,2)	140000	0,0635 (0,008)

6.3.1.2 Effet des amendements sur le pH

Les tableaux 6.5 et 6.6 présentent les pH obtenus lors de l'apport d'amendement au sol de Jales et Saint-Laurent le Minier lors des essais d'extraction en

batch. Lors de l'apport de GA au sol le pH est similaire à celui obtenu dans les échantillons témoin. En revanche, lors de l'apport de HA au sol, on note une augmentation du pH avec l'augmentation de la teneur en HA ajouté au sol pour les deux sols.

Tableau 6.5 : pH des solutions d'extraction du sol de Jales.

Amendements	pH	écart type
Témoin	4,52	0,18
1% GA	4,76	0,44
1% HA	4,71	0,17
2% HA	4,65	0,37
3% HA	5,20	0,44
4% HA	5,44	0,46
5% HA	5,63	0,32

Tableau 6.6 : pH des solutions d'extraction du sol de Saint-Laurent le Minier.

Amendements	pH	écart type
Témoin	5,21	0,19
1% GA	5,71	0,38
1% HA	6,28	0,38
2% HA	6,30	0,22
3% HA	6,48	0,06
4% HA	7,00	0,68
5% HA	6,57	0,39

6.3.1.3 Effet des amendements sur la mobilité des éléments traces

L'effet des amendements sur la mobilité des métaux et de l'arsenic est présenté pour chaque élément et chaque sol sous forme d'histogrammes. Dans ceux-ci, la quantité extraite de l'élément est exprimée en milligramme par kilogramme de sol. Dans certains cas, l'immobilisation a été telle que nous n'avons pas pu doser les éléments dans la solution extraite.

6.3.1.3.1 Arsenic

Dans le sol de Jales tous les amendements permettent de diminuer significativement l'extractibilité de As (Figure 6.2). La plus forte immobilisation de l'As

est obtenue après l'apport de grenaille d'acier et de Divergan (diminution de > 99.9%). Les différentes concentrations en hydroxyapatite (HA) permettent également une forte diminution de la concentration extractible (diminution de > 98%). Dans le sol de Saint-Laurent le Minier, l'amendement le plus efficace pour immobiliser l'As est HA à 5% avec une diminution de 70% par rapport au témoin (Figure 6.2). En moyenne, il y a peu de différences entre les différents taux de HA, notamment pour 2, 3, 4 et 5%.
Le Div n'a pas d'effet significatif sur l'extractibilité de l'As (diminution de <11%). GA (diminution de <43%), 1% HA (diminution de <43%), 2% HA (diminution de <60%), 3% HA (diminution de <61%) et 4% HA (diminution de <66%) permettent une réduction de la concentration extractible.
L'effet des amendements sur la mobilité de l'As est fortement dépendant du sol (Figure 6.2).

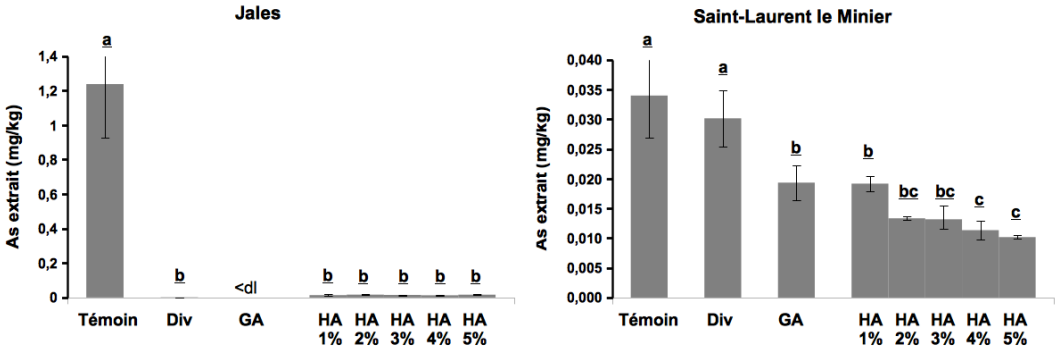


Figure 6.2 : As extrait par 0.1 M $CaCl_2$ en fonction des différents amendements dans les sols de Jales et Saint Laurent le Minier. Les barres représentent les écarts-types et les lettres les groupes significativement différents.

6.3.1.3.2 Zinc

Dans le sol de Jales, ce sont 5%, 4% HA et 1% GA qui permettent de diminuer le plus significativement la concentration extractible en Zn, avec 96,5% (5% HA) et 97,6% (GA) d'abattement de la concentration par rapport au témoin (Figures 6.3).
Plus l'apport de HA est important, plus l'immobilisation de Zn est importante.
L'addition de Div n'a pas d'influence significative sur l'extractibilité de Zn.

Pour le sol de St Laurent, ce sont GA et 5% HA qui permettent de diminuer le plus significativement la concentration extractible en Zn, avec 32% (5% HA)

et 30% (GA) d'immobilisation (Figures 6.3). Ces immobilisations sont faibles. Comme pour l'Arsenic, l'effet des amendements sur la mobilité du Zn est dépendant du sol.

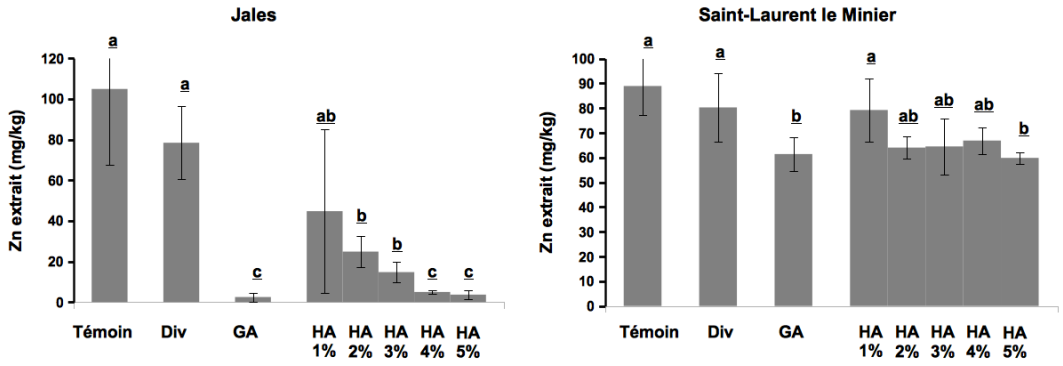


Figure 6.3 : Zn extrait par 0.1 M $CaCl_2$ en fonction des différents amendements dans les sols de Jales et Saint Laurent le Minier. Les barres représentent les écarts-types et les lettres les groupes significativement différents.

6.3.1.3.3 Plomb

Dans le sol de Jales tous les apports en HA (1% à 5%) permettent de diminuer l'extractibilité du Pb (Figure 6.4), avec une forte diminution de la concentration extraite et des concentrations en dessous de la limite de détection.
Le Div a également une forte capacité à réduire la mobilité du plomb (diminution de >99%).
En revanche GA est très peu efficace pour immobiliser le Pb dans ces conditions.

Dans le sol de Saint Laurent le Minier, l'apport des différents amendements diminuent significativement la quantité de Pb extraite de 30% (Div), 29% (1% HA), 41% (2% HA),45% (3% HA), 48% (4% HA) et 57% (5% HA). Seul GA ne permet pas une immobilisation du Pb dans ce sol.

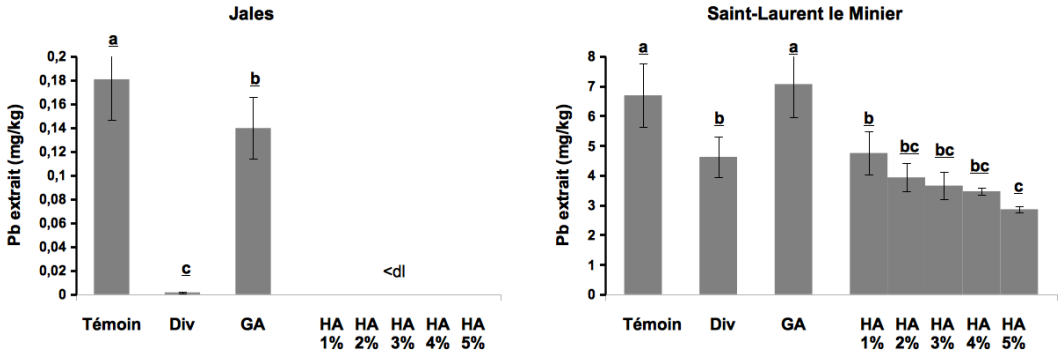


Figure 6.4 : Pb extrait par 0.1 M $CaCl_2$ en fonction des différents amendements dans les sols de Jales et Saint Laurent le Minier. Les barres représentent les écarts-types et les lettres les groupes significativement différents.

6.3.1.3.4 Cadmium

Dans le sol de Jales (Figure 6.5), le GA et 5% HA sont les amendements les plus efficaces pour immobiliser le Cd. Comme pour Zn et As, une augmentation de la quantité de HA apportée induit une extractabilité de Cd plus faible par rapport au témoin, avec 83% d'abattement de la concentration pour 5% HA.

Dans le sol de Saint Laurent le Minier, l'amendement le plus efficace est également le 5% HA avec un abattement de la concentration dans ce sol de 53%. Le GA permet une faible immobilisation.

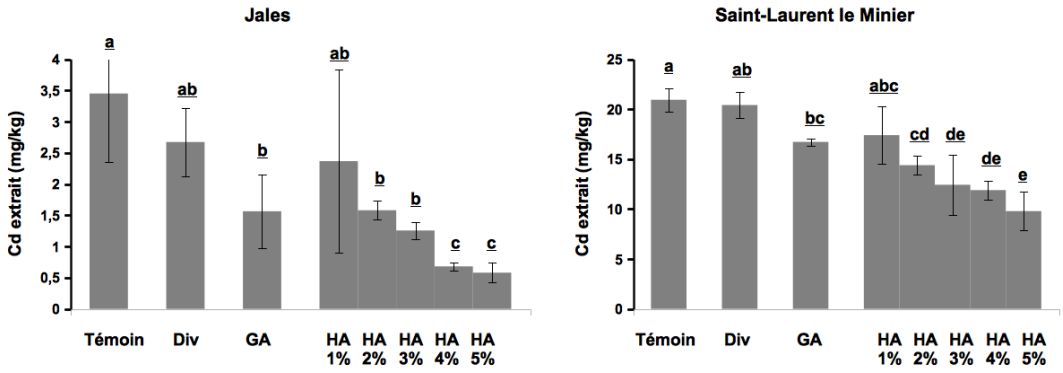


Figure 6.5 : Cd extrait par 0.1 M $CaCl_2$ en fonction des différents amendements dans les sols de Jales et Saint Laurent le Minier. Les barres représentent les écarts-types et les lettres les groupes significativement différents.

6.3.1.4 Conclusion

La grenaille d'acier (1%) et l'hydroxyapatite (5%) sont les amendements les plus efficaces pour diminuer la quantité d'ETs extractibles dans les sols de St Laurent le Minier et Jales. La figure 6.6 montre le pourcentage d'abattement de la concentration en As, Cd, Pb et Zn (en %) par rapport aux sols non-amendés.
En résumé, l'efficacité des amendements n'est pas la même selon le sol étudié. Sur le sol de Jales l'apport de grenaille d'acier peut diminuer jusqu'à 97% la quantité de Zn extrait, 54% de Cd, 22% de Pb et 100% de As, alors que pour le sol de Saint-Laurent le Minier l'apport de grenaille d'acier permet de diminuer de 43% la quantité de As extrait, 30% de Zn et 20% de Cd, mais augmente la mobilité du Pb de 5% par rapport au témoin.
Comme la grenaille d'acier à 1% et l'hydroxyapatite à 5% ont montré leur performance à immobiliser les ETs, ces deux amendements ont été utilisés pour la seconde partie de cette étude.

La mobilité des ETs est plus importante dans le sol de Jales que celui de Saint-Laurent le Minier (tableau 6.4). Ces différences d'extractabilité mais aussi d'efficacité d'immobilisation peuvent être due à :

- Une différence de pH entre les deux sols, en effet le pH dans le sol de Jales est de 4,1 alors qu'il est de 7,7 dans le sol de Saint-Laurent. En effet, un pH acide augmente la mobilité des cations et de As ;

- Une différence de minéralogie entre les deux sols, peut aussi expliquer la différence de réactivité des ETs. Cette hypothèse sera étudiée dans la section suivante (6.3.2).

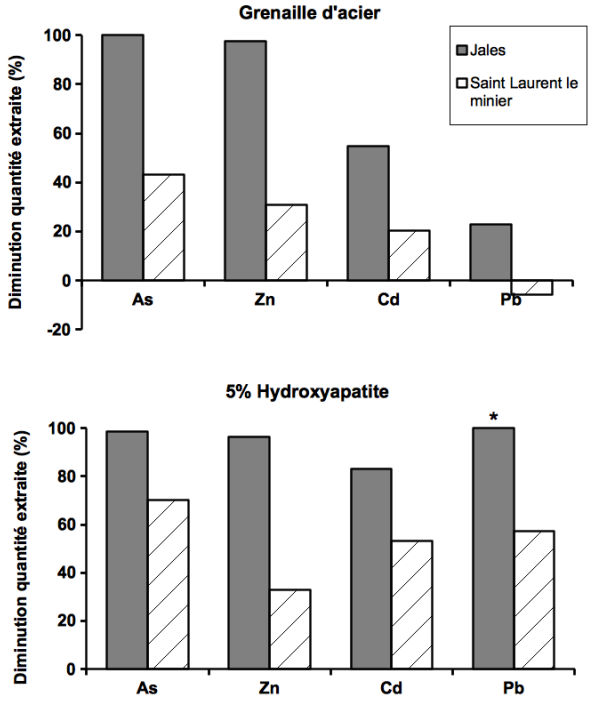


Figure 6.6 : Diminution de la quantité extraite des sols amendés par 1% de Grenaille d'acier et 5% d'Hydroxyapatite (en %) par rapport aux sols témoins. * concentrations inférieures à la limite de détection, la limite de détection a alors été utilisée comme concentration.

6.3.2 Caractérisation des phases métallifères

Cette étude vise à caractériser les phases minérales et métallifères dans les sols avant et après l'apport de 1% de grenaille d'acier et 5% d'hydroxyapatite. Ces phases ont été caractérisées sur les échantillons de sols ayant été mélangés aux amendements, stabilisés et séchés.

6.3.2.1 Sols témoin (non-amendés)

6.3.2.1.1 Jales

Le sol de Jales est principalement constitué de phases minérales assez communes : le quartz étant le plus abondant, suivi de feldspath, de minéraux argileux et d'oxydes de fer (figure 6.7), de tailles diverses allant de 3 à 50 μm. La figure 6.7 est obtenue en microscopie optique couplée à un spectromètre d'analyse X (FluoX), montre une zone caractéristique de cet échantillon. La zone notée A

est une argile, la zone B est un quartz avec des inclusions d'un minéral de type arsénopyrite, la zone C est une phase silicatée contenant du Ti et la zone D est un quartz. La microscopie électronique couplée à des spectromètres EDS et WDS (MEB-EDS et MEB-WDS) ainsi que la FluoX, ont révélé de nombreuses phases métallifères. La variété et l'abondance relative sont présentées dans le tableau 6.7 (page 196).

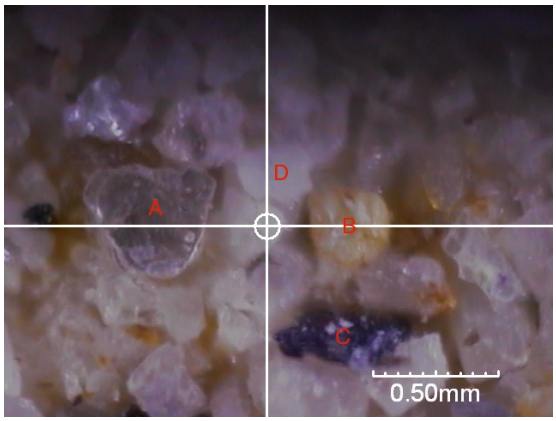
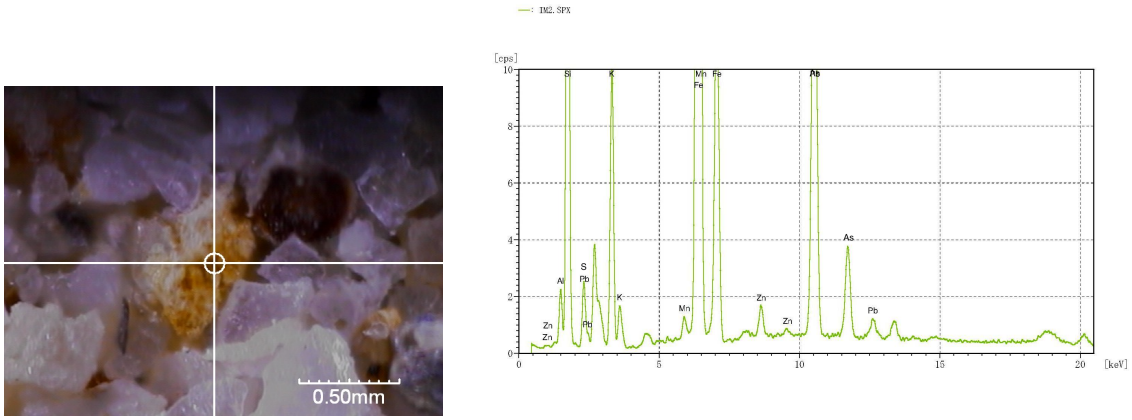


Figure 6.7 : Image microscope optique d'une zone représentative du sol de Jales.

Phases porteuses d'Arsenic

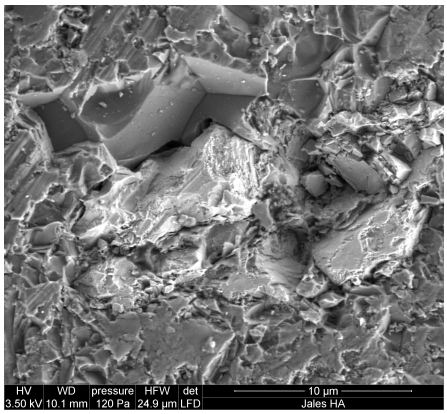
Les analyses réalisées en FluoX ont permis de montrer de nombreuses phases jaunes incluses à la surface de grains de quartz ou de grains d'argile (figure 6.8).



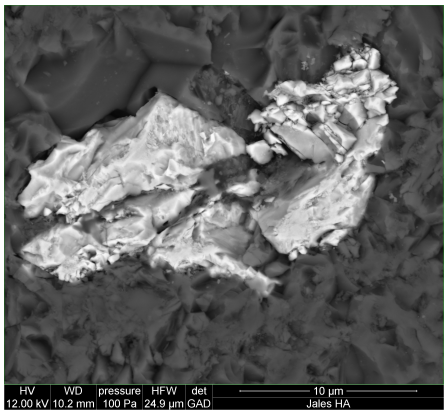
(a) image (b) spectre FLUO X

Figure 6.8 : Image d'un grain de quartz avec inclusion de Fe, As et S au centre de la figure.

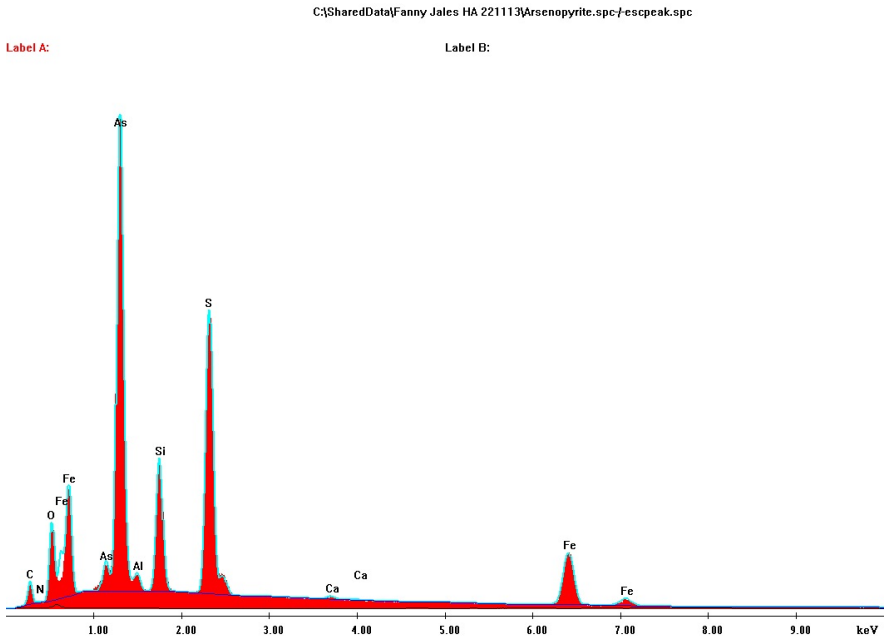
Les analyses réalisées au MEB-EDS et WDS ont montré la présence de minéraux de type arsénopyrite (un exemple est présenté au centre de la figure 6.9). Le spectre EDS (c) montre la présence de Fe, As et S. Il s'agit donc d'un minéral de type Arsénopyrite ($FeAsS$), déposée sur du quartz (figure 6.9(c)). Les analyses réalisées au MEB-EDS et WDS ont confirmé la présence de minéraux de type Arsénopyrite précipités à la surface des grains de quartz et d'argiles.



(a) LFD (secondaire)



(b) Gad (BSE n atomique = contraste en z)



(c)Spectre EDS de la zone notée (a) de la figure 6.9 : Arsénopyrite

Figure 6.9 : Image au MEB et spectre EDS associé d'un minéral de type arsénopyrite dans l'échantillon de Jales témoin.

Phases porteuses de Zinc

La figure 6.10 montre la présence d'une argile filamenteuse. Le spectre EDS (figure 6.10 (c)) montre la présence de Al, K, C, O, Si ainsi qu'une faible quantité de Zn. Un spectre WDS a montré que le pic Mg/As sur le spectre EDS est en fait dominé par le Mg (non présenté). De la même manière un spectre WDS réalisé sur la gamme 1,99 à 2,5 keV a montré que la zone contient seulement de l'Au (dû à la métallisation). Les éléments P, Pb et S ne sont pas présents. Ce même type d'argile est également rencontré à plusieurs endroits de l'échantillon.

Un autre type d'argile en feuillet a également été rencontré, mais celle-ci ne contenait pas de Zn (spectre EDS non présenté).

Grâce aux analyses réalisées au FluoX, un grand nombre de spectres ont été réalisés dans le but de différencier les deux phases argileuses (Figure 6.11). La présence de Zinc dans les argiles a été rencontrée lorsque ces phases contenaient une quantité de K inférieure à 10% (atomique) en surface des minéraux. Par contre, quand la proportion de K dans le minéral dépasse 10% (atomique), ces phases contiennent des proportions non-significatives de Zinc. Ces phases dont la proportion de K est supérieure à 10% peuvent être des micas de type biotite ($K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Si_3AlO_{10})$) ou muscovite ($KAl_2[(OH,F)_2AlSi_3O_{10}]$), qui n'adsorbent donc pas le Zn.

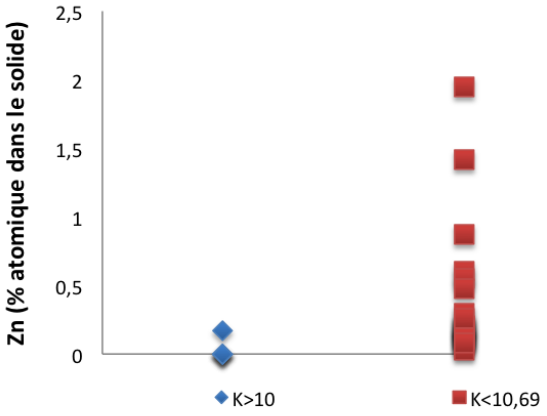


Figure 6.11 : Pourcentage atomique en Zn à la surface des particules du sol de Jales témoin en fonction de la proportion de K.

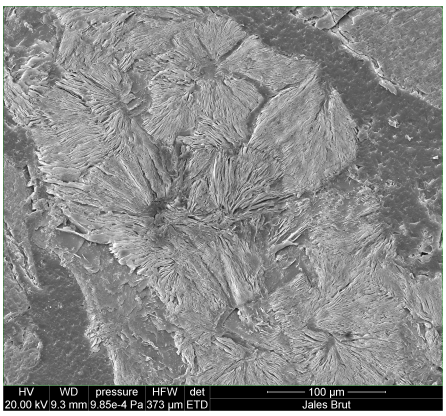
Phases porteuses de Plomb

La concentration en Pb dans cet échantillon est faible, il a donc été difficile de

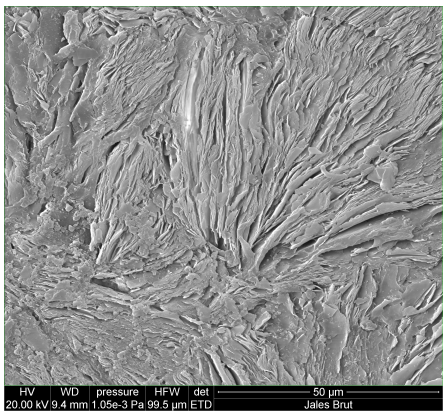
caractériser les phases en contenant. Cependant nous avons pu détecter une faible quantité de Pb sur des oxydes de fer (tableau 6.7 page 196).

Phases porteuses de Cadmium

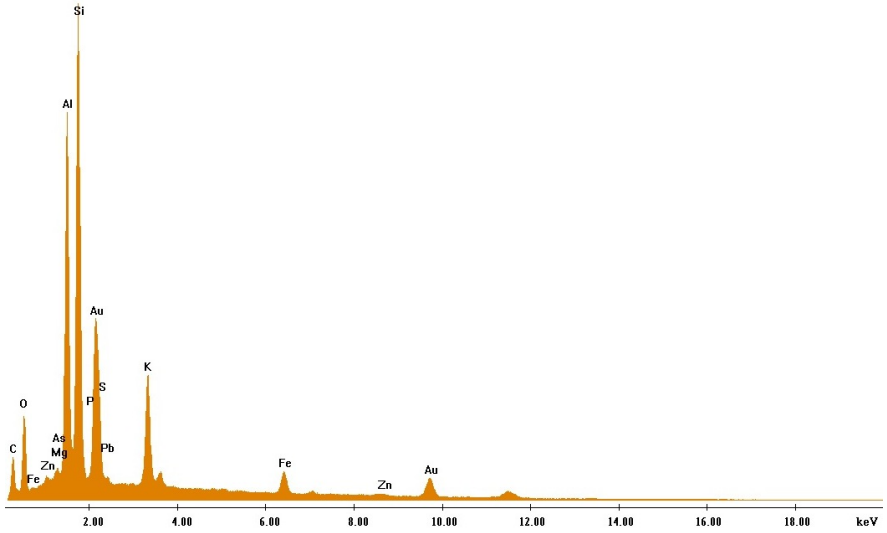
La proportion en Cd dans ce sol est trop faible pour pouvoir être détecté, autant en FluoX qu'au MEB-EDS et WDS.



(a) EDT *800



(b) EDT *3000



(c) Spectre EDS réalisé sur la zone de l'image *3000

Figure 6.10 : Image MEB et spectre EDS associé d'une argile ferreuse contenant du Zinc observé dans l'échantillon Jales témoin.

6.3.2.1.2 Saint-Laurent le Minier

Le sol de Saint-Laurent le Minier est caractérisé par une variété de minéraux et par la petite taille de ceux-ci allant de 3 à 20 μm (figure 6.12). Comme les éléments sont de petites tailles, les analyses réalisées en FluoX n'ont pas permis de déterminer précisément la nature des minéraux. De même, la présence de Zn, Pb et Ca en grandes quantités sur l'ensemble des minéraux ont empêché l'interprétation des spectres réalisés en FluoX (figure 6.13).
Comme le minerai extrait du gisement était de la dolomite métallifère, on peut penser que les phases contenant beaucoup de Ca proviennent de ce minerai.

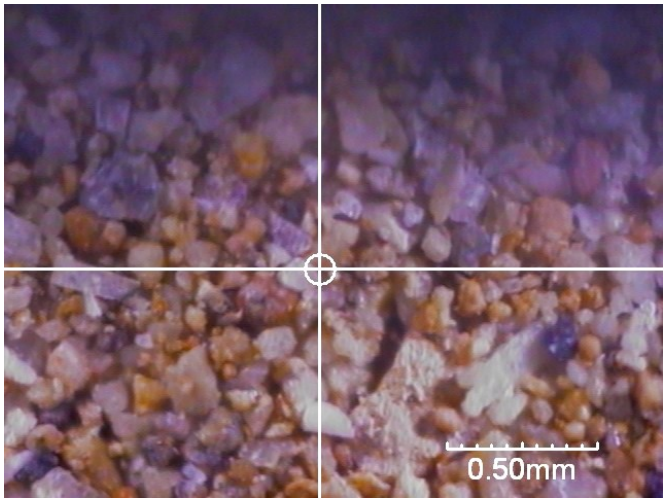
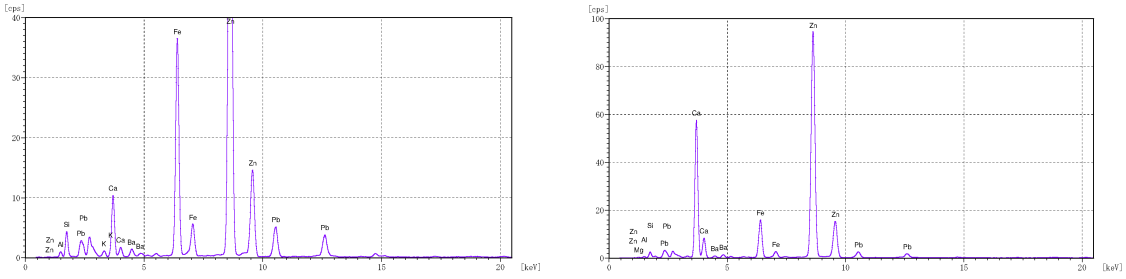


Figure 6.12 : Image microscope optique d'une zone représentative du sol de Saint-Laurent le Minier.



(a) (b)

Figure 6.13 : Spectres FluoX du sol de Saint-Laurent le Minier.

Cette présence systématique de Ca, Zn et Pb sur tous les spectres réalisés en FluoX peut être due à :

1. soit une complexation de surface ;
2. soit une précipitation de surface ;
3. soit un mélange de minéraux de petite taille dont beaucoup contiennent du Ca.

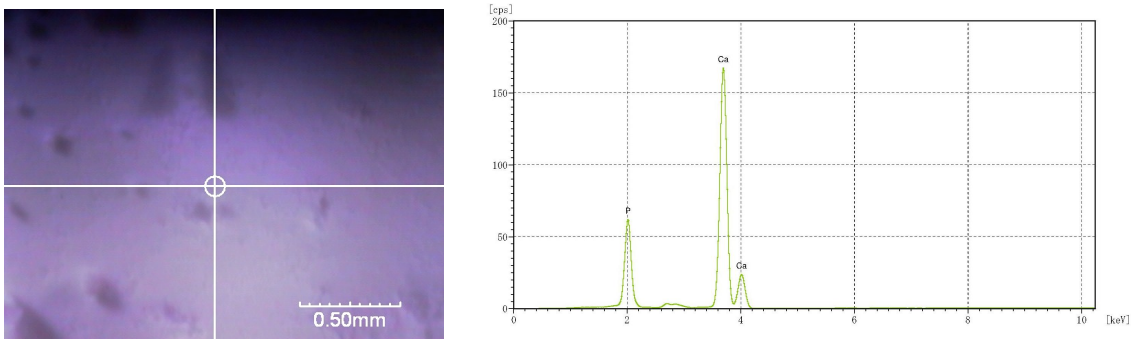
Comme ces éléments sont très faiblement extractibles au $CaCl_2$, il doit donc s'agir de précipitation.

Les analyses réalisées au microscope électronique couplé à l'EDS et WDS ont permis de mettre en évidence la présence de quelques phases caractéristiques du sol. Les phases métallifères sont composées de sulfures, de carbonates et d'oxydes. La variété et l'abondance relative sont présentées dans le tableau 6.8 (page 197) et les images et cartographies réalisées aux MEB sont présentées en Annexe.

6.3.2.2 Apport d'hydroxyapatite dans les sols

6.3.2.2.1 Hydroxyapatite brute

Afin d'identifier l'effet de l'hydroxyapatite sur la localisation des ETs, il est nécessaire de caractériser ce composé avant son apport dans le sol. Cette caractérisation a été réalisée en FluoX. L'hydroxyapatite est essentiellement composée de Ca et P. Le ratio Ca/P pour cette hydroxyapatite est de $2,15 \pm 0,01$ (% atomique). Ce ratio est le ratio mesuré à l'aide de la FluoX, mais ne correspond pas au ratio Ca/P de la phase pure (qui est de 1,66 dans la formule $Ca_5(PO_4)_3(OH)$), nous en tiendrons compte par la suite.



(a) image (b) spectre FLUO X

Figure 6.14 : Image au microscope optique de l'hydroxyapatite et son spectre Fluo X associé.

6.3.2.2.2 Les minéraux phosphatés

Jales

Comme le témoin, l'échantillon de Jales Hydroxyapatite est principalement constitué de phases assez communes (tableau 6.7, (page 196)).

L'analyse des spectres réalisés en FluoX a permis de montrer une augmentation significative des pourcentages atomiques en Ca et P lors de l'ajout de HA (figure 6.15).

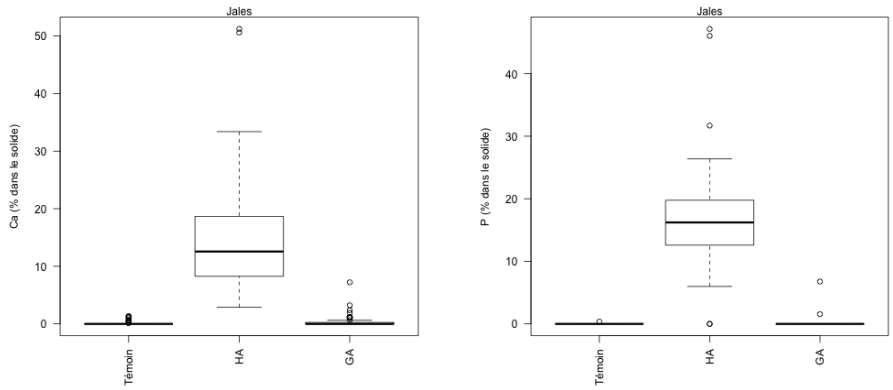


Figure 6.15 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en Ca (a) et P (b) en surface du solide suite à l'analyse systématique des minéraux présents dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA en FluoX.

L'image 6.16 obtenue en microscopie optique montre une zone caractéristique de cet échantillon. Les minéraux phosphatés se déposent sur les différents grains du sol, sous forme de petites boules micrométriques (des flèches montrent quelques grains de minéraux phosphatés déposés en surface).

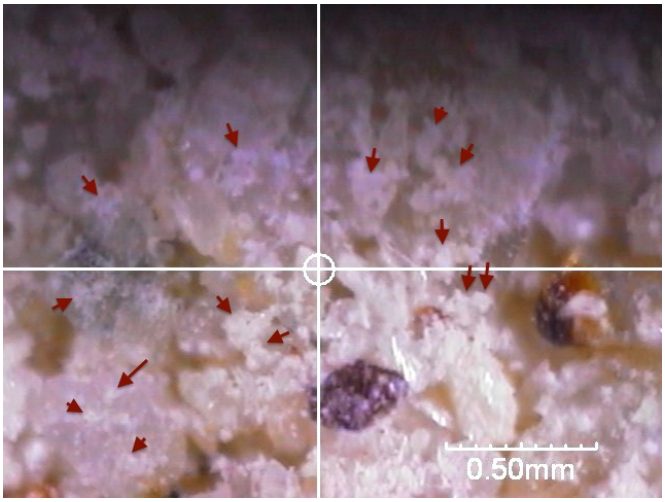
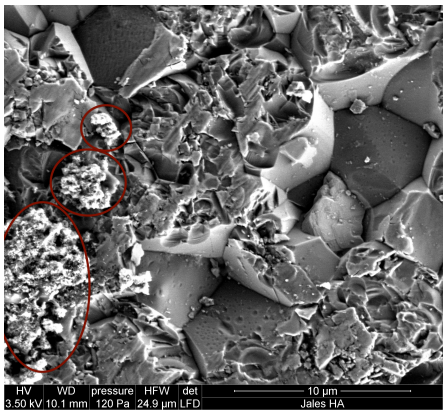


Figure 6.16 : Image réalisée au microscope optique d'une zone représentative du sol de Jales Hydroxyapatite. Les fléches montrent quelques grains minéraux phosphatés

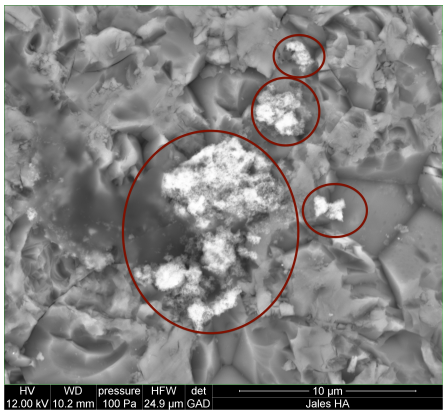
Comme ces minéraux phosphatés sont de petites tailles, il a été nécessaire de les caractériser au MEB-EDS et WDS. Nous avons pu détecter deux formes différentes de minéraux phosphatés :

- **Minéral phosphaté mal cristallisé** : Au centre de la figure 6.17 on remarque la présence d'un minéral moutonneux. Le spectre EDS montre la présence de Ca, P, Si et Zn. On a donc un minéral phosphaté contenant du Zinc. La présence de Si est certainement due au quartz présent sous ces grains.

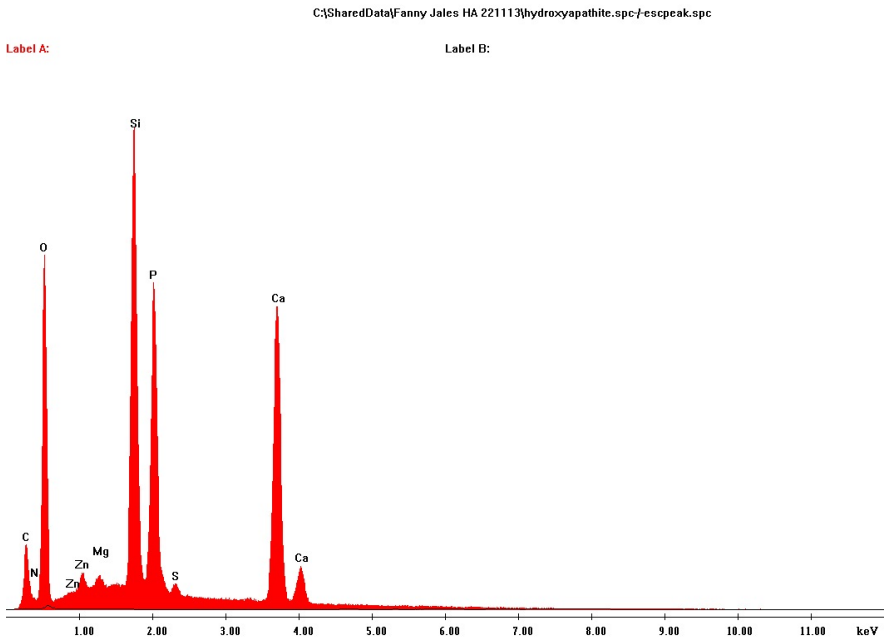
- **Minéral phosphaté bien cristallisé** : La figure 6.18 montre un minéral phosphaté, intégré à l'intérieur de la matrice. Il s'agit d'un exemple, mais nous en avons trouvé une grande quantité, tous de la même forme. Ces minéraux phosphatés bien cristallisés ne contenaient pas d'ETs.



(a) LFD (secondaire)

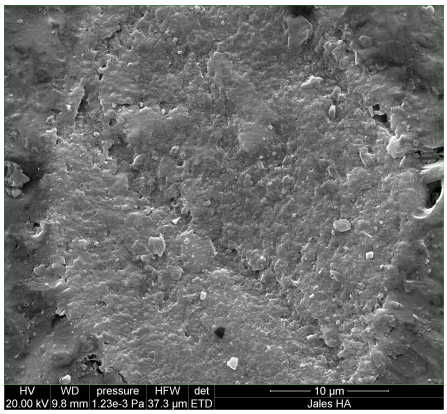


(b) Gad (BSE n atomique = contraste en z)

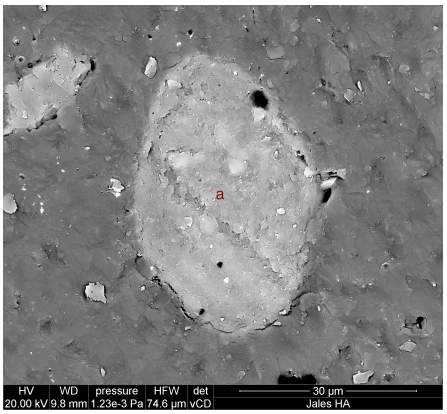


(c) Spectre EDS

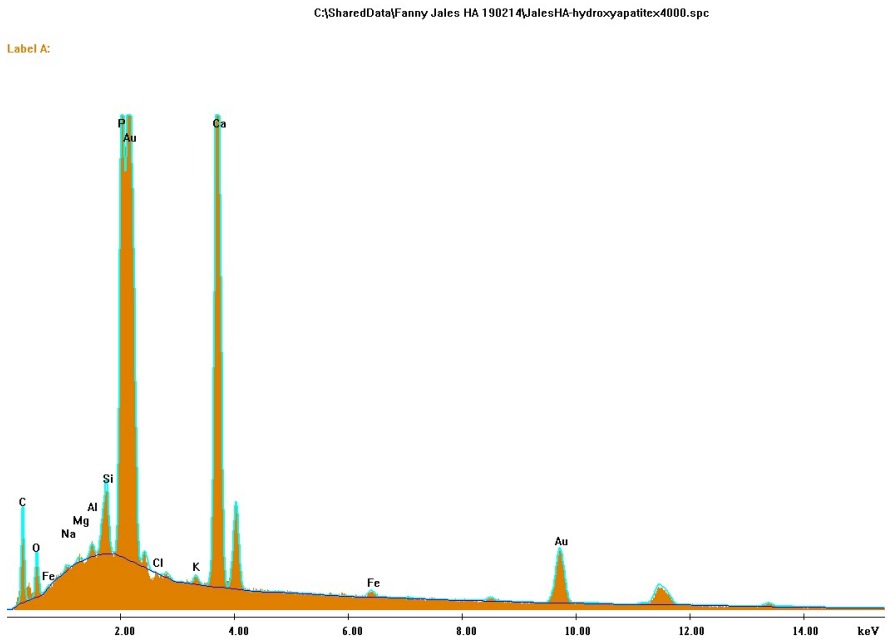
Figure 6.17 : Image MEB et spectre EDS associé de grains d'hydroxyapatite mal cristallisé et contenant du Zinc dans l'échantillon de Jales hydroxyapatite.



(a) ETD (secondaire = topographie) *8000



(b) VCD (BSE n atomique) *4000



(c) Spectre EDS de la zone notée (a) réalisée sur l'image en *4000

Figure 6.18 : Image MEB et spectre EDS associé d'un grain d'hydroxyapatite bien cristallisée dans l'échantillon de Jales hydroxyapatite.

L'étude des spectres réalisées en FluoX, ont permis de déterminer les ratio entre Ca et P provenant des minéraux phosphatés à la surface des grains du sol. La figure 6.19 présente la proportion en Ca (% atomique) en surface des grains en fonction de la proportion en P, pour l'hydroxyapatite brute (analysée seule) et pour l'échantillon de Jales HA.
On constate qu'il existe une corrélation nette entre Ca et P, mais aussi que la proportion entre Ca et P dans ces minéraux est différente de celle de l'hydroxyapatite seule (avant l'apport dans le sol HA-Brut). En effet, la proportion de P est plus importante que dans la composition originale de HA-brut, on peut donc dire que l'apport de HA dans le sol de Jales conduit à la formation de minéraux phosphatés secondaires.

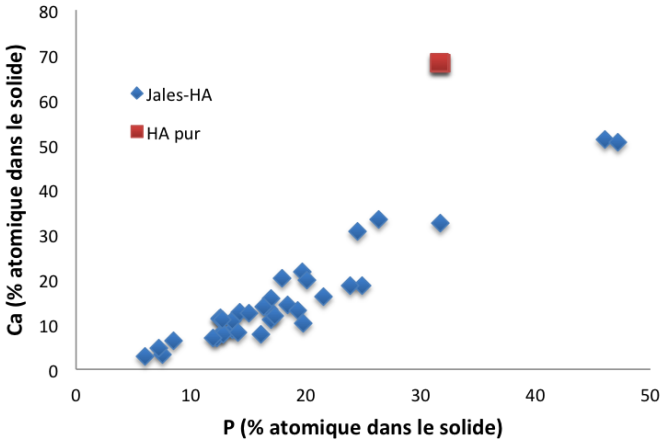


Figure 6.19 : Pourcentage atomique de P en fonction de Ca dans le sol de Jales hydroxyapatite, déterminé en FluoX.

Saint-Laurent le Minier

Comme pour le sol de Jales, l'hydroxyapatite se dépose sur les différents grains constituants du sol, sous forme de petites boules micromètriques (figure 6.20).

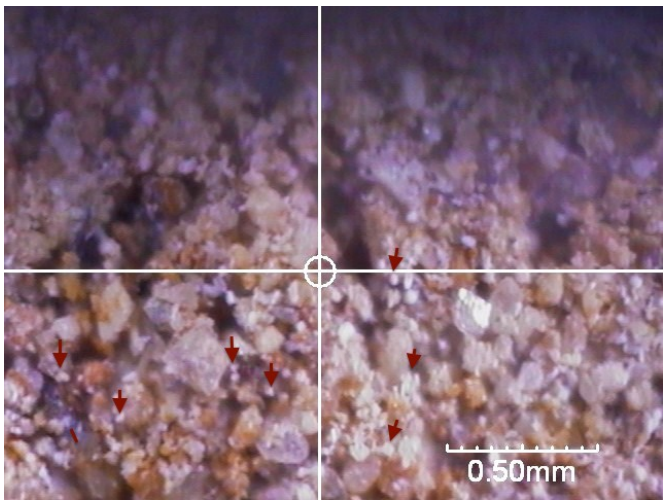


Figure 6.20 : Image microscope optique d'une zone représentative du sol de Saint-Laurent le Minier hydroxyapatite.

L'analyse des spectres réalisés en FluoX a permis de montrer une augmentation significative des pourcentages atomiques en P (figure 6.21). L'augmentation en Ca est moins nette que sur Jales car le témoin de Saint-Laurent le Minier contient déjà beaucoup de Ca.

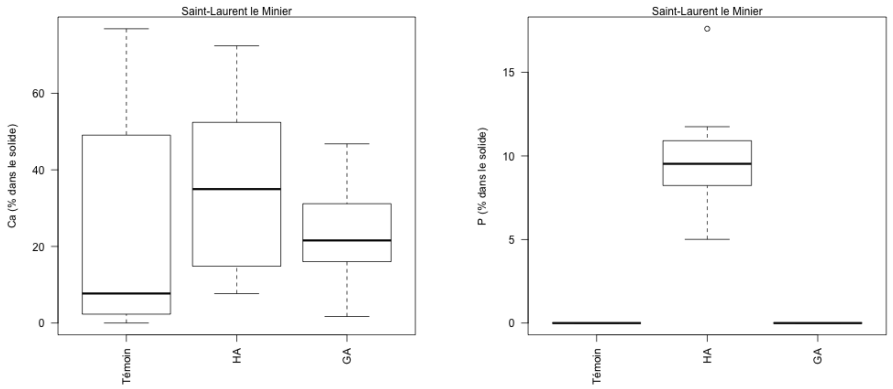


Figure 6.21 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en Ca (a) et P (b) en surface du solide suite à l'analyse systèmatique des minéraux présents dans les échantillons de Saint-Laurent le Minier témoin, HA et GA.

Lors des analyses réalisées au MEB, les deux types de minéraux phosphatés

ont également été rencontrés (minéraux phosphatés bien et mal cristallisés), les cartographies présentant ces minéraux sont présentées en Annexe.

Le graphique 6.22 présente la proportion de Ca en fonction de la proportion en P dans le solide pour l'hydroxyapatite brute (non ajoutées au sol) et le sol de Saint-Laurent le Minier amendés avec l'hydroxyapatite.
Lors de l'apport de HA dans le sol, on constate que la proportion entre Ca et P dans ces minéraux est différente de celles de l'hydroxyapatite seule (avant l'apport dans le sol HA-Brut). En effet, la proportion de Ca est plus importante que la composition originale de HA-brut et il n'y a pas de corrélation entre Ca et P. Dans ce sol, il y a peu de reprécipitation de minéraux phosphatés secondaires (seul les observations au MEB ont permis de détecter quelques minéraux phosphatés secondaires mal cristallisés).
La formation de ces minéraux secondaires pourrait avoir été dûe à la précipitation de Ca, Zn et Pb à la surface des minéraux en présence de concentraitons de Ca élevées.

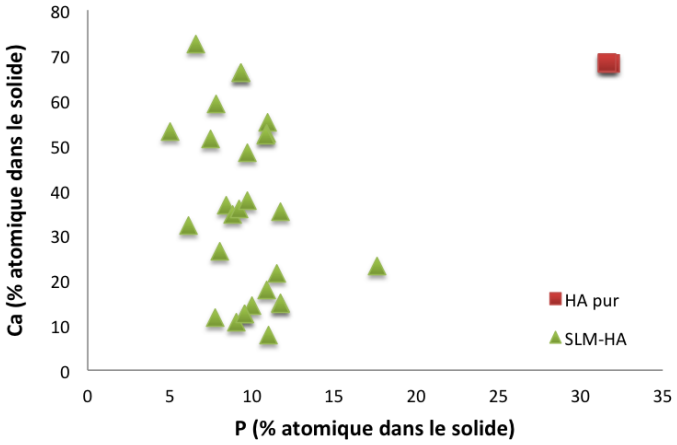


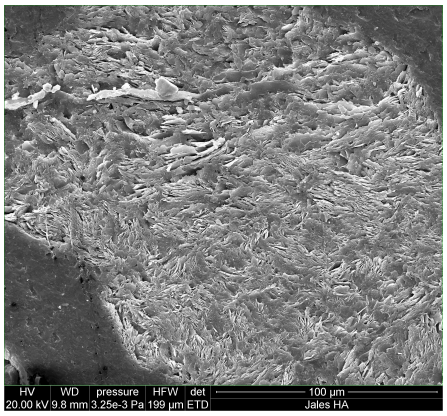
Figure 6.22 : Pourcentage atomique de P en fonction de Ca dans le sol de Saint Laurent le Minier hydroxyapatite, déterminé en FluoX.

6.3.2.2.3 Devenir du Zinc dans le solide après l'apport de HA

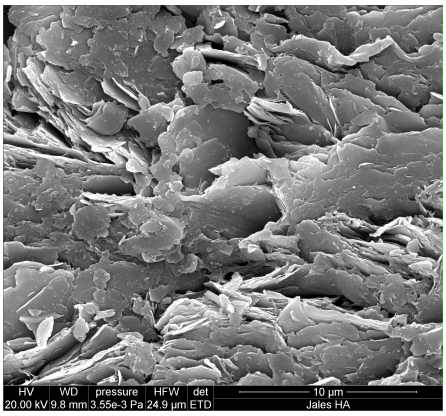
Jales

Les analyses réalisées au MEB-EDS ont permis de montrer la présence de

minéraux argileux du même type que ceux observés dans l'échantillon témoin (figure 6.23). Ces argiles ne contiennent pas de Zn (spectre non présenté). Il s'agit d'un exemple, mais nous en avons trouvé une grande quantité, toutes de la même forme et ne contenant aucun métal.



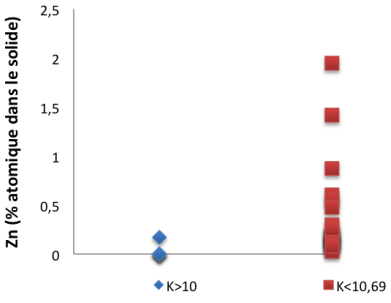
(a) ETD (secondaire = topographie) *1500



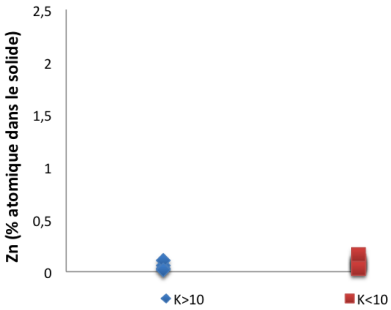
(b) ETD *12 000

Figure 6.23 : Image MEB de l'échantillon Jales hydroxyapatite : Argile

Comme pour l'échantillon de Jales témoin, un grand nombre de spectres (52 spectres pour l'échantillon de Jales Hydroxyapatite) ont été réalisés en FluoX (figure 6.24). La figure 6.24 montre que dans les phases argileuses dont la proportion de K est inférieure à 10%, la quantité de Zn détectée est significativement plus faible dans le sol de Jales HA que dans le sol témoin (figure 6.11).
On peut donc penser que lors de l'apport de HA dans le sol de Jales, le Zn est désorbé des phases argileuses.



(a) Échantillon Jales témoin



(b) Échantillon Jales HA

Figure 6.24 : Pourcentage atomique en Zn dans/sur les particules du sol de Jales Hydroxyapatite en fonction de la proportion de K.

La figure 6.25 présente la proportion en Zn analysé à la surface des minéraux. On constate que la proportion en Zn à la surface de l'échantillon de Jales HA

a diminué par rapport à la proportion en Zn dans l'échantillon de Jales témoin (figure 6.25).

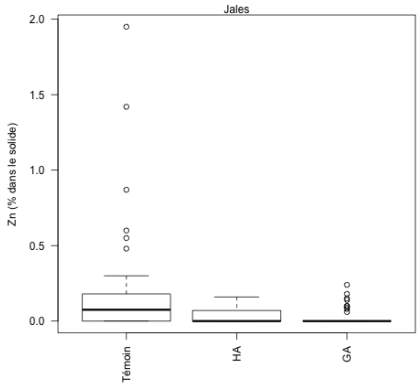


Figure 6.25 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en Zn en surface du solide suite à l'analyse systématique des minéraux présents dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA.

L'observation des spectres réalisés en FluoX a permis de montrer la présence de Zn sur un grand nombre de minéraux phosphaté secondaires, comme le montre le spectre en figure 6.26.
Cependant, lors de l'analyse de ces données, nous n'avons pas pu montrer de corrélation entre la proportion de P dans les minéraux et celle de Zn.
Ceci suggère que le Zinc n'est plus uniquement en surface des minéraux mais qu'il est aussi à l'intérieur des minéraux phosphatés secondaires.

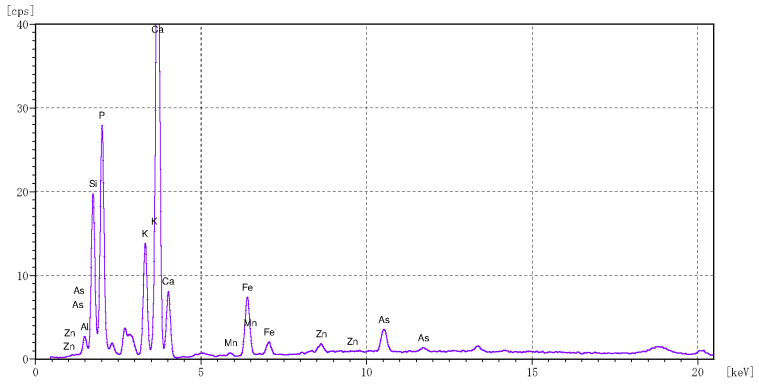


Figure 6.26 : Spectre réalisé en FluoX d'un minéral phoshaté secondaire contenant du Zn.

Saint-Laurent le Minier

Pour le sol de Saint-Laurent le Minier, les analyses réalisées en FluoX montrent que la proportion de Zn à la surface des particules est quasiment similaire à l'échantillon témoin.

Toutefois, comme nous n'avons pas pu caractériser les phases contenant du Zn, nous ne pouvons conclure quant à l'évolution de ces phases suite à l'apport de HA.

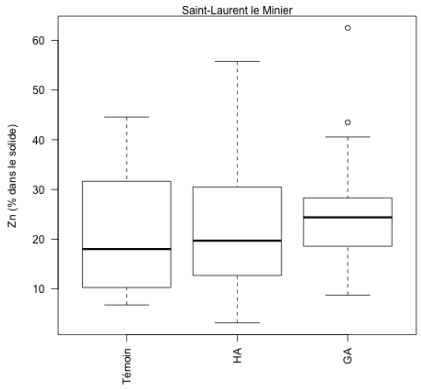
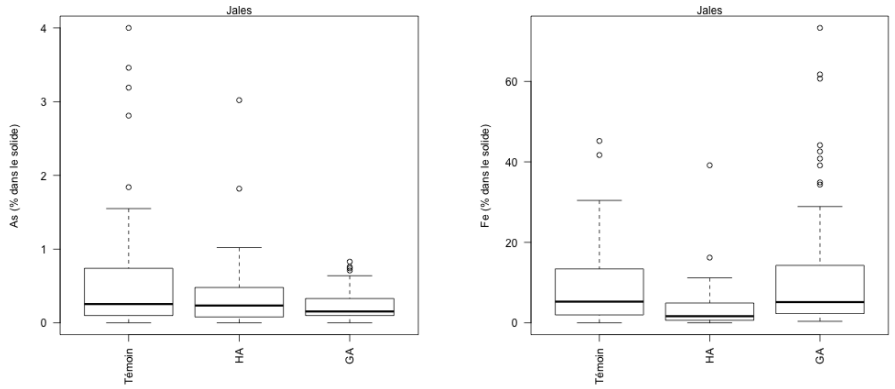


Figure 6.27 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en Zn en surface du solide suite à l'analyse systématique des minéraux présents dans les échantillons de Saint-Laurent le Minier témoin, HA et GA.

6.3.2.2.4 Devenir de l'Arsenic dans le solide après l'apport de HA

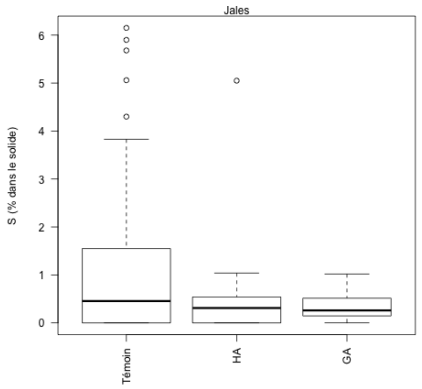
Jales

L'arsenic est présent sous la forme d'un minéral de type arsénopyrite dans le sol brut. La quantité d'As et de Fe surfacique a légèrement diminué après l'apport de HA dans le sol de Jales, et on constate également une diminution significative de S (figure 6.28).
On peut donc penser que l'apport de HA dans le sol de Jales, dissous les minéraux de type Arsénopyrite, qui sont présents en surface du minéral.



(a) As

(b) Fe



(c) S

Figure 6.28 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en As (a), Fe (b) et S (c) en surface du solide suite à l'analyse systèmatique des minéraux présents dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA.

Il n'y a pas de corrélation entre le ratio Ca/P et la quantité de As. L'As n'est donc pas fixé préférentiellement sur les minéraux phosphatés secondaires. En revanche, il existe une faible corrélation entre la quantité de As en surface avec la quantité de Fe (figure 6.29), qui est légèrement plus nette après l'apport de HA ($R^2 = 0,47$) par rapport au témoin ($R^2 = 0,35$). L'arsenic peut donc être adsorbé sur les oxydes de fer reprécipités.

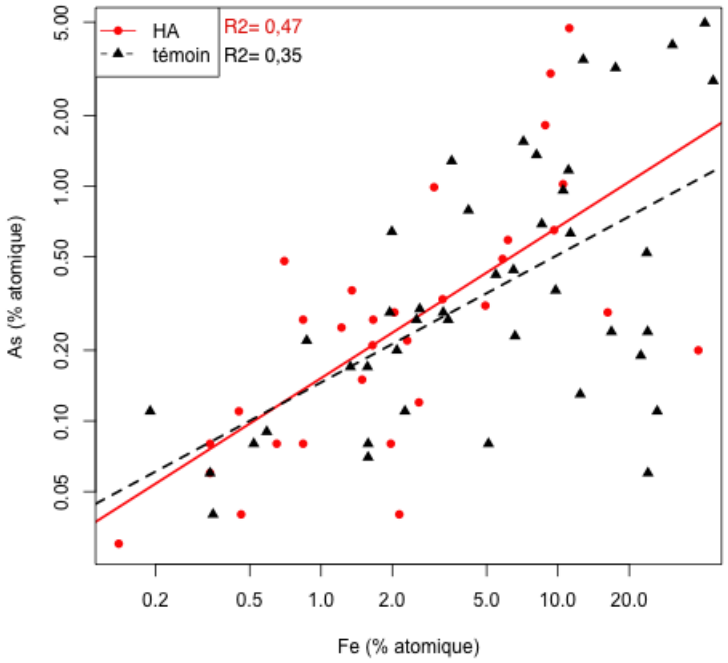
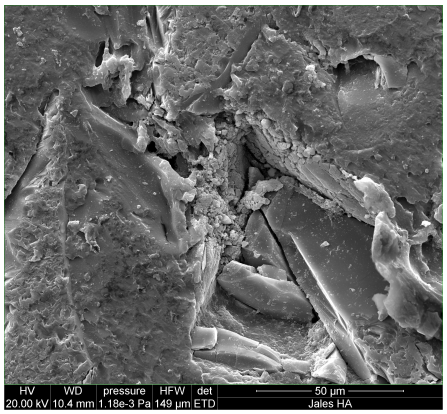


Figure 6.29 : Pourcentage atomique en Fe en fonction de l'As sur les particules du sol de Jales Hydroxyapatite ainsi que les droites de régression linéaires associées. Axes : log-log

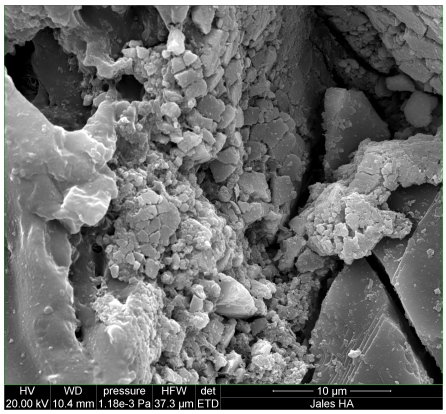
La figure 6.30 montre une zone en forme de boule déposée autour de grains de quartz et contenant principalement de O, As et Fe. Il s'agit d'un exemple, mais nous en avons trouvé une grande quantité, toutes de la même forme. L'hypothèse de la présence de As sur les oxydes de Fe reprécipités est donc confirmée par les observations au MEB-EDS et WDS.

Saint-Laurent le Minier

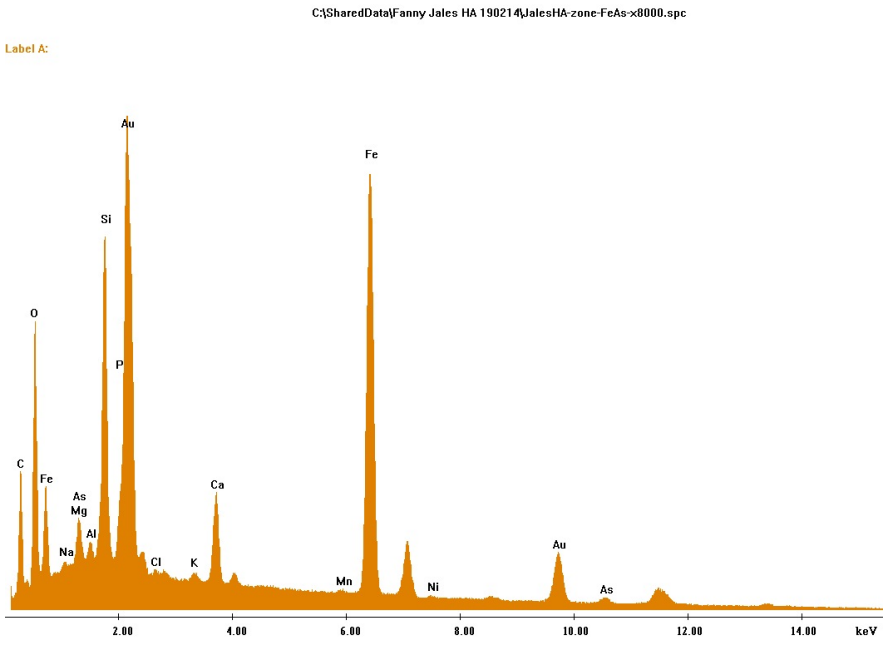
Du fait de sa faible concentration, l'As n'a pas pu être détecté à l'aide du MEB ou de la FluoX dans ce sol.



(a) ETD (secondaire = topographie) *2000



(b) ETD (secondaire = topographie) *8000



Spectre EDS réalisée sur l'image en *8000

Figure 6.30 : Images MEB et spectre EDS associés sur l'échantillon de Jales hydroxyapatite : Oxyde de fer contenant As.

6.3.2.2.5 Devenir du Plomb dans le solide après l'apport de HA

Jales

Dans l'échantillon de Jales témoin, le Pb a été détecté en relation avec des oxydes de Fe. Lors d'un apport de HA dans ce sol, nous avons détecté une faible quantité de Pb. Le spectre de la particule contenant du Pb est présenté en figure 6.31. On note la présence de Fe, Pb et As, pouvant correspondre à un oxyde contenant du Pb et As. On note aussi la présence de Ca et P, pouvant correspondre à une particule phosphatée.
La présence de Ca et P peut être due à un oxyde de Fe sur lequel s'est déposé une particule phosphatée. En effet, la taille des minéraux phosphatés sont de l'ordre du nanomètre tandis que la sonde a une résolution spatiale de 100 μm.

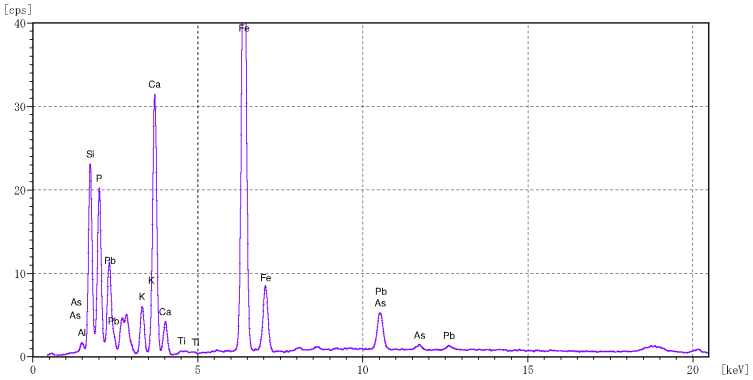


Figure 6.31 : Spectre réalisé en FluoX d'une particule contenant du Pb dans l'échantillon de Jales HA.

Saint-Laurent le Minier

La quantité de Pb diminue légèrement à la surface des minéraux lors de l'apport de HA dans le sol (figure 6.32). Toutefois, Pb se trouve sur l'ensemble des spectres réalisés en FluoX, ce qui empêche d'identifier si les phases phosphatées contiennent Pb.

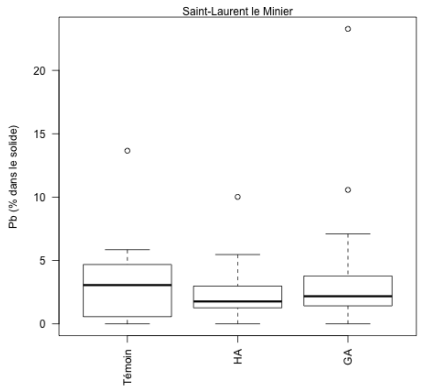


Figure 6.32 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en Pb en surface du solide suite à l'analyse systèmatique des minéraux présents dans les échantillons de Saint-Laurent le Minier témoin, HA et GA.

6.3.2.2.6 Devenir de Cd dans le solide après l'apport de HA

Du fait de sa faible concentration, Cd n'a pas pu être détecté à l'aide du MEB ou de la FluoX.

6.3.2.2.7 Conclusion

La figure 6.33 schématise la composition minéralogique du sol de Jales et les hypothèses de mécanismes impliqués suite à l'apport de HA et les conséquences de ceux-ci vis-à-vis des ETs étudiés. Dans le sol de **Jales**, les ETs sont présents sous formes diverses. Nous avons pu voir que le zinc était adsorbé sur les argiles strictes (et non les micas). L'arsenic est présent sous forme de minéraux de type Arsénopyrite tandis que le Pb est, lui, fixé sur des oxydes de Fe.

Lors de l'apport de HA au sol de **Jales**, iIl y a formation de minéraux phosphatés secondaires (MPS). Le Zn reste associé aux zones contenant Ca et P. On peut donc penser que les ETs sont préférentiellement fixés sur ces minéraux.
Comme nous avons constaté la présence de deux types de minéraux phosphatés (cristalisés et mal cristalisés) et que ceux contenant des ETs se trouvaient sous une forme mal cristallisée, on peut penser que les ETs sont inclus dans ces minéraux.
Le **Zn** disparait des argiles pour se fixer sur les minéraux phosphatés secondaires (MPS). Comme la proportion en Zn à la surface du solide diminue par rapport à l'échantillon témoin, le Zn est alors à l'intérieur de ces MPS.

L'arsenic est présent sous forme de minéraux de type Arsénopyrite dans

l'échantillon témoin du sol de **Jales** (figure 6.33). Lors de l'apport de HA, on constate une diminution de la proportion en S en surface des minéraux, ainsi que la présence d'As sur les oxydes de Fe et les MPS. Donc l'apport de HA dans le sol déstabilise les minéraux de type Arsénopyrite qui sont alors dissous. Il y a alors libération de Fe, As et S. L'As se fixe sur les oxydes de Fe et sur les MPS.
Le **Plomb** dans les sol de **Jales** est en faible concentration, il est donc difficile de le caractériser. Toutefois, une faible proportion a été détectée sur les minéraux contenant Fe, Ca et P. On peut émettre l'hypothèse que le plomb est sorbé sur les oxydes de Fe et que des petites particules de MPS sont déposés sur ces oxydes.

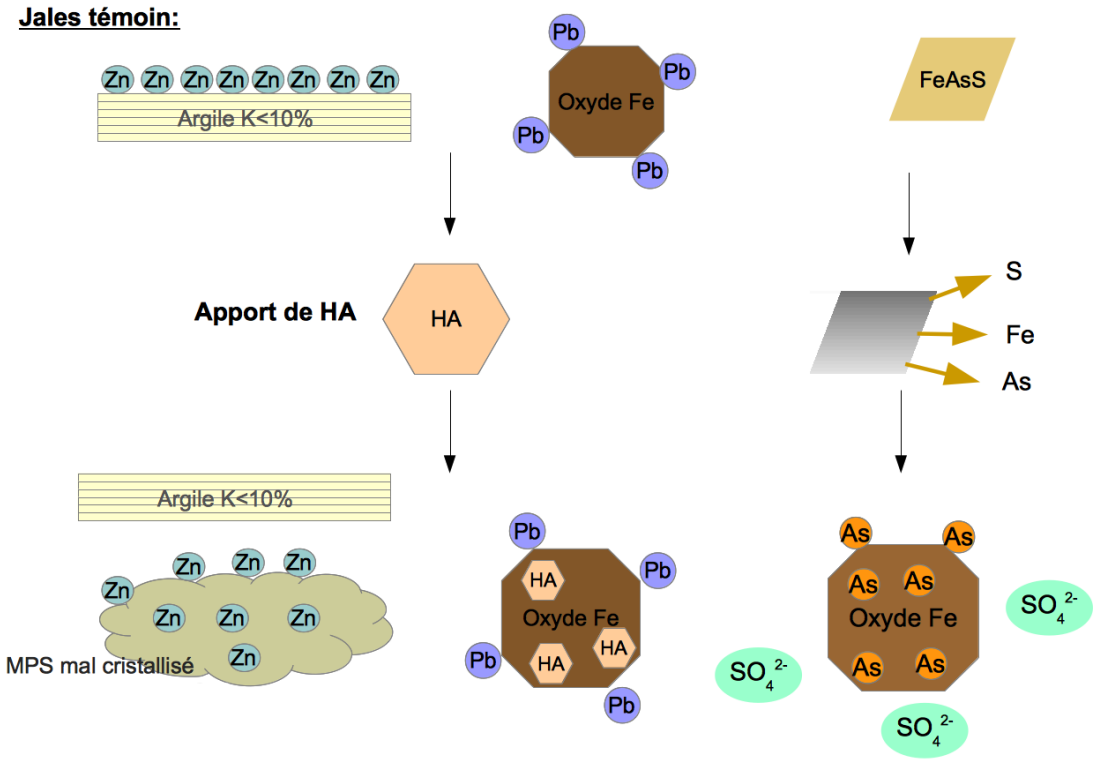


Figure 6.33 : Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation de As, Zn et Pb lors de l'apport de HA aux sols de Jales.

La figure 6.34 schématise la composition minéralogique du sol de Saint-Laurent le Minier et les hypothèses de mécanismes suite à l'apport de HA et les conséquences de ceux-ci vis-à-vis des ETs étudiés.

Lors de l'apport de HA dans le sol de **Saint-Laurent le Minier**, il n'y a pas eu de formation de minéraux phosphatés secondaires (MPS), probablement dû à une trop forte proportion de Ca en surface des minéraux. On peut donc penser que les ETs sont alors fixés en surface des minéraux phosphatés.

La quantité de **Zn** en surface des minéraux augmente lors de l'apport de HA (figure 6.34). Comme une faible proportion du Zn est extractible au $CaCl_2$, on peut penser que cette fraction mobile est venue se fixer en surface des minéraux phosphatés.
Le **Pb** diminue en surface de l'échantillon, mais nous n'avons pas pu déterminer les phases porteuses du Pb, mais comme pour le Zn, nous faisons l'hypothèse qu'il est sorbé sur les minéraux phosphatés.

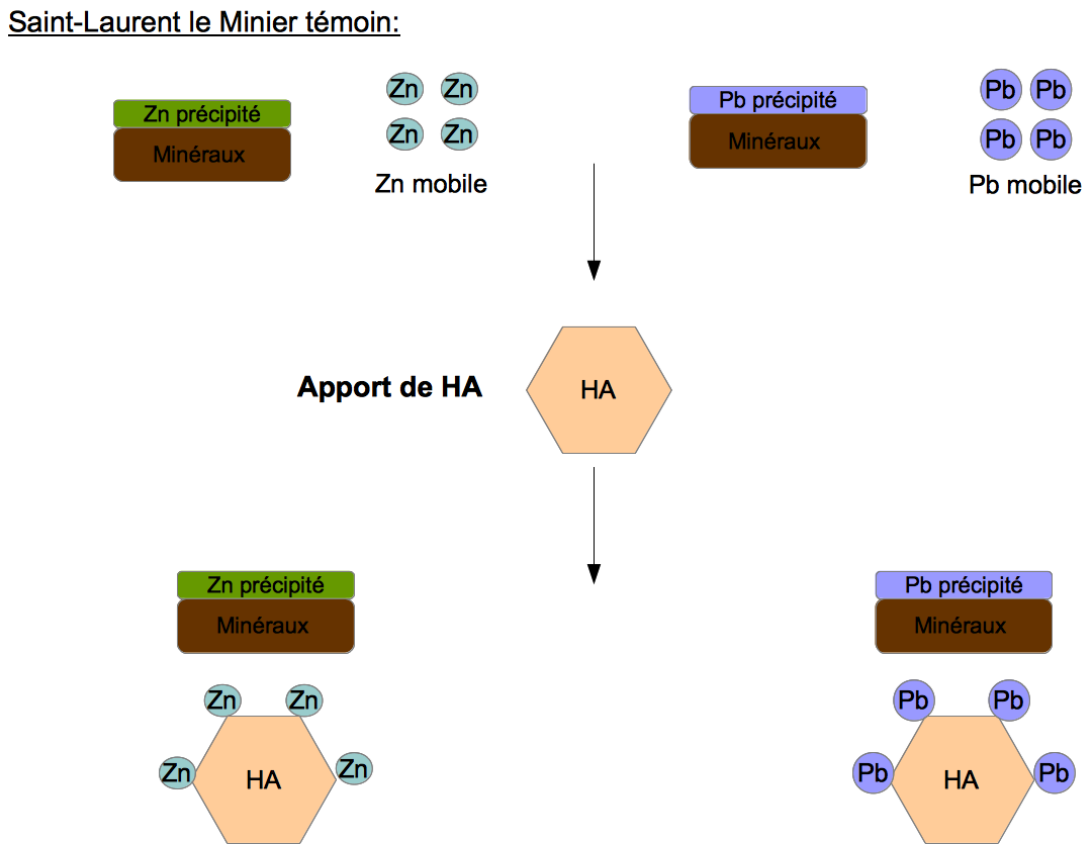
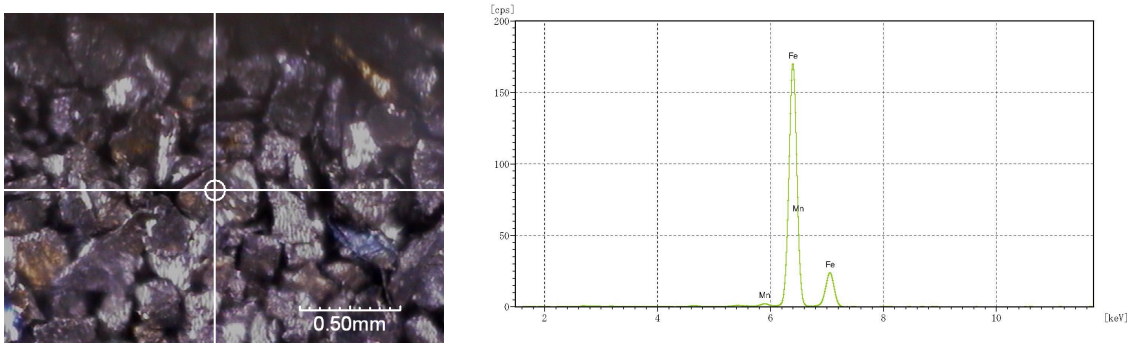


Figure 6.34 : Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation de Zn et Pb lors de l'apport de HA aux sols de Saint-Laurent le Minier.

6.3.2.3 Apport de grenaille d'acier dans les sols

6.3.2.3.1 Grenaille d'acier brute

Afin d'identifier l'effet de la grenaille d'acier sur les ETs dans les sols, il est nécessaire de caractériser cette phase avant son apport dans le sol. Cette caractérisation a été réalisée en Fluo X. La grenaille d'acier se présente sous forme de minéraux d'environ $20\mu m$ et est essentiellement composée de Fe métal (Sappin-Didier, 1995) et de Mn (figure 6.35).



(a) image (b) spectre FLUO X

Figure 6.35 : Image au microscope optique de la grenaille d'acier et son spectre fluo X associé.

6.3.2.3.2 Evolution de la minéralogie

Jales

Lors de l'apport de Grenaille d'acier dans le sol de Jales, la minéralogie reste inchangée (quartz, minéraux argileux, feldspath et oxydes de Fe)(figure 6.36). Des grains d'oxydes de Fe ont pu être détectés lors des analyses réalisées au MEB-EDS (figure 6.38, page 193). On peut voir que la taille de ces oxydes est de l'ordre de 5 à 10 μm.

La figure 6.37 présente la proportion en Fe (% atomique) dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA. On constate que la proportion de Fe, lors de l'apport de grenaille d'acier, reste inchangée (tableau 6.7, page 196).

Le fait que la proportion de Fe en surface (figure 6.37) ne soit pas modifiée dans l'échantillon de Jales GA par rapport au témoin, peut être due à la petite taille des particules de Fe, qui, intercalées entre des particules plus grosses, sont sous-représentées en FluoX.

Les grains de grenaille d'acier sont de 20 μm avant l'apport de celle-ci dans les sol, tandis que les grains d'oxydes de Fer néoformés sont de l'ordre de 5 à

10 μm dans l'échantillon de Jales GA (figure 6.38, page 193). On peut émettre l'hypothèse que la grenaille d'acier a été dissoute ou partiellement dissoue, puis s'est reprécipitée sous une forme de particules plus petites. Ces oxydes de Fe recouvrent les grains de quartz et d'argiles d'une couche jaune marron, comme le montre la figure 6.36.

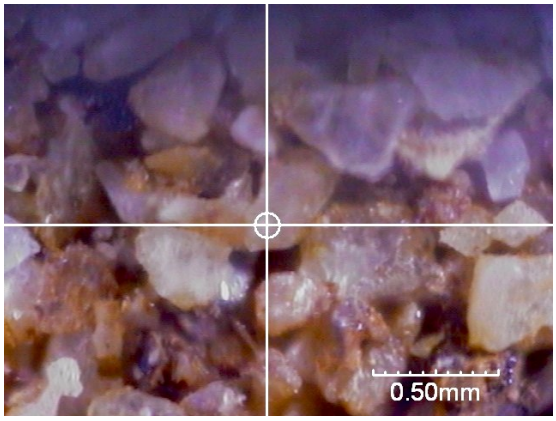


Figure 6.36 : Image microscope optique d'une zone représentative du sol de Jales Grenaille d'acier.

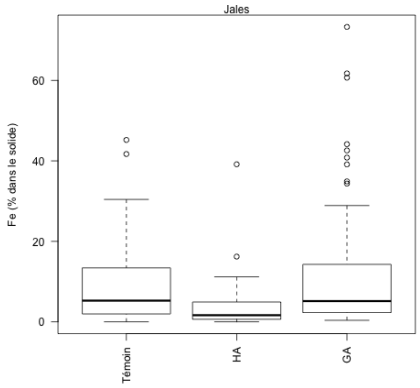


Figure 6.37 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en Fe en surface du solide suite à l'analyse systèmatique des minéraux présents dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA.

Saint-Laurent le Minier

Lors de l'apport de GA au sol de Saint-Laurent le Minier, on constate également que la teinte des grains a jauni (figure 6.39).

La figure 6.40 présente les proportions en Fe et Ca en surface des minéraux pour le sol de Saint-Laurent le Minier. On constate que lors de l'apport de GA, la proportion de Fe médiane est similaire à celle obtenu dans l'échantillon témoin. Par contre, la proportion en Ca augmente significativement, alors que nous n'en avons pas apporté de Ca dans le sol. Il y a peut être eu dissolution d'un minéral contenant du Ca qui aurait reprécipité en surface.

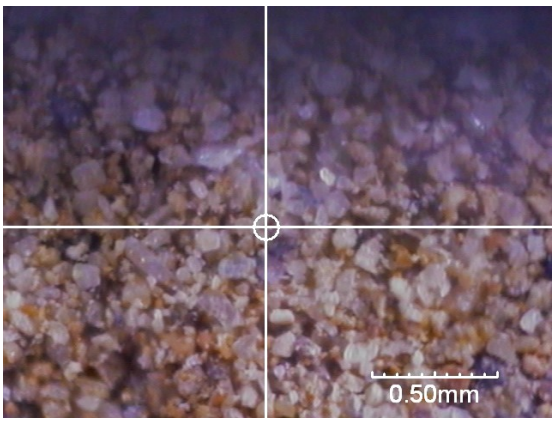
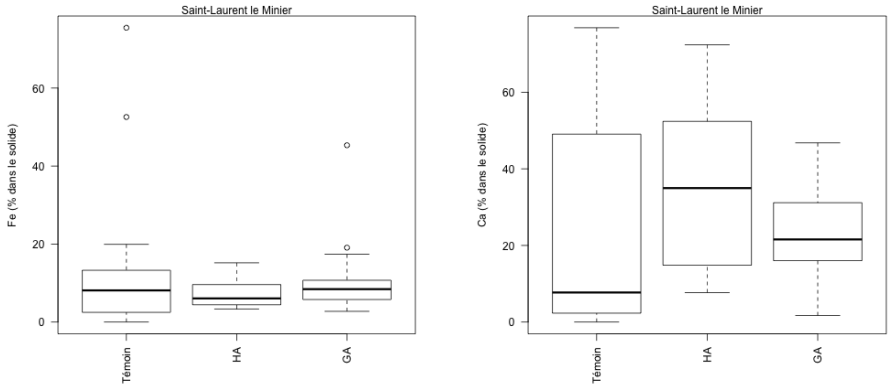


Figure 6.39 : Image microscope optique d'une zone représentative du sol de Saint-Laurent le Minier Grenaille d'acier.



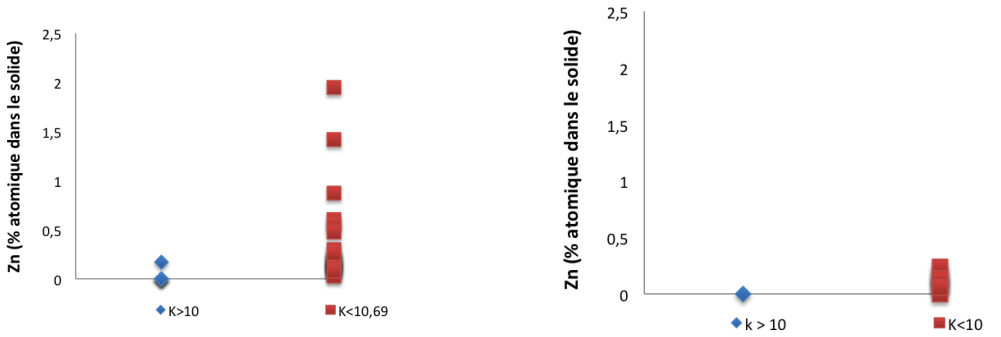
(a) Fe (b) Ca

Figure 6.40 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en Fe (a) et Ca (b) en surface du solide suite à l'analyse systèmatique des minéraux présents dans les échantillons de Saint-Laurent le Minier témoin, HA et GA.

6.3.2.3.3 Devenir du Zinc dans le solide après l'apport de GA

Jales

Comme pour l'échantillon de Jales témoin, un grand nombre de spectres ont été réalisés en FluoX (figure 6.41). Le graphique (figure 6.41) montre que dans les phases argileuses dont la proportion de K inférieure à 10 %, la quantité de Zn détectée est significativement plus faible dans le sol de Jales GA que dans de l'échantillon Jales témoin. Notre hypothèse est donc que lors de l'apport de GA dans le sol de Jales, le Zn est désorbé des phases argileuses.



(a) Échantillon Jales témoin (b) Échantillon Jales GA

Figure 6.41 : Pourcentage atomique en Zn dans/sur les particules du sol de Jales Grenaille d'acier en fonction de la proportion de K.

On peut également remarquer que la quantité de Zn à la surface du solide détectée en FluoX, a significativement diminué après l'apport de GA au sol (figue 6.42).

Il semble donc que Zn ait été désorbé de la surface des argiles et a reprécipité sous forme moins "visible". Comme dans le cas de l'apport de HA, on peut supposer que le Zn a coprécipité avec les oxydes de Fe, qui sont peu visibles en surface à la FluoX.

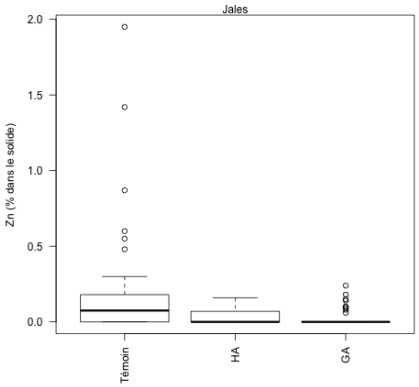


Figure 6.42 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en Zn en surface du solide suite à l'analyse systèmatique des minéraux présents dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA.

Saint-Laurent le Minier

La figure 6.43 présente la proportion de Zn détecté en FluoX, celle-ci augmente légèrement après l'apport de GA dans le sol. De plus, nous avons constaté une augmentation significative de la proportion en Ca (figure 6.40).
La quantité de Zinc surfacique augmente avec l'apport de GA, alors que la quantité de Fe n'a pas augmenté dans cet échantillon.
Il semble donc que l'apport de GA conduise à une dissolution de Ca et Zn qui reprécipitent à la surface des grains, mais pas sur les particules d'oxydes de Fe.

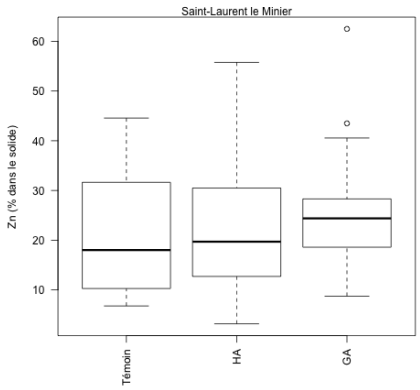


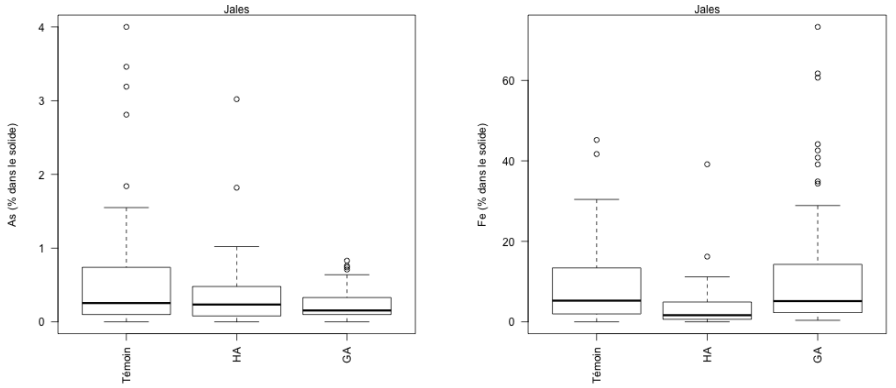
Figure 6.43 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en Zn en surface du solide suite à l'analyse systèmatique des minéraux présents dans les échantillons de Saint-Laurent le Minier témoin, HA et GA.

6.3.2.3.4 Devenir de l'Arsenic dans le solide après l'apport de GA

Jales

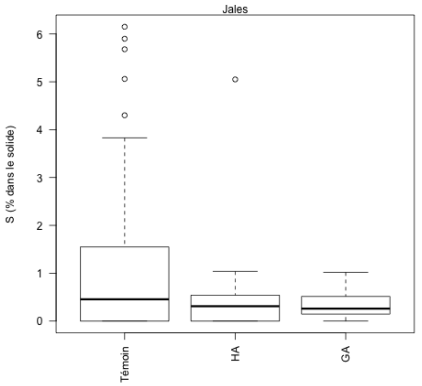
Lors de l'apport de GA dans le sol de Jales, on constate un diminution significative de la proportion en S et As en surface des grains (figure 6.44). On peut donc penser que les minéraux de type Arsénopyrite ont été partiellement dissous.

Comme les oxydes de fer sont de petites tailles (figure 6.38), il a été difficile d'en détecter une grande quantité. Cependant, les spectres déterminés en FluoX ont montré que la quantité de As est corrélée avec la quantité de Fe présent dans le sol (figure 6.45). Comme la quantité de As en surface diminue avec lors de l'apport de GA, l'hypothèse est que l'As vient se fixer sur les oxydes de fer formés après dissolution de GA.



(a) As

(b) Fe



(c) S

Figure 6.44 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en As (a), Fe (b) et S (c) en surface du solide suite à l'analyse systèmatique des minéraux présents dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA.

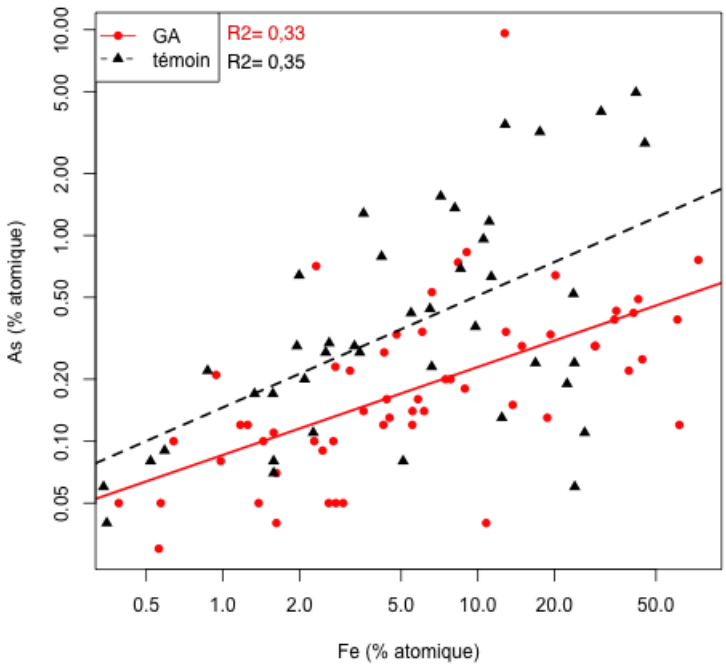


Figure 6.45 : Pourcentage atomique en Fe en fonction de l'As sur les particules du sol de Jales Grenaille d'acier ainsi que les droites de régression linéaires associées. Axes : log-log

6.3.2.3.5 Devenir du Plomb dans le solide après l'apport de GA

Jales

Dans l'échantillon de Jales témoin, le Pb a été détecté sur des oxydes de Fe. Lors d'un apport de GA dans ce sol, la proportion de Pb en surface des particules de sol n'a pas été modifiée (figure 6.47).
Malgré la faible proportion de Pb dans ce sol, quelques oxydes de Fe contenant du Pb ont été détectés (figure 6.46). On peut donc penser que l'apport de GA dans le sol de Jales, n'a pas ou peu modifié les phases porteuses de Pb.

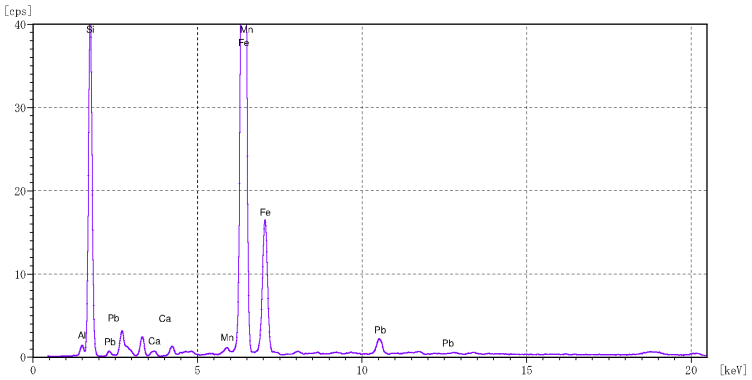


Figure 6.46 : Spectre réalisé en FluoX d'un oxyde de fer contenant du Pb.

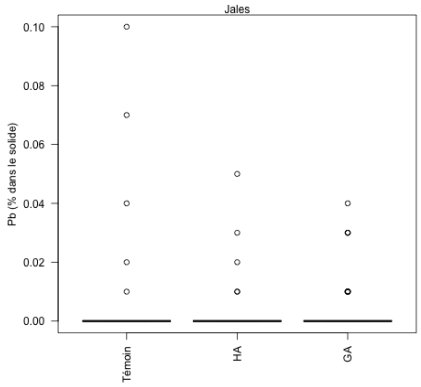


Figure 6.47 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en Pb en surface du solide suite à l'analyse systèmatique des minéraux présents dans les échantillons de Jales témoin, HA et GA.

Saint-Laurent le Minier

Dans le sol de Saint-Laurent le Minier, la proportion de Pb en surface des particules du sol diminue faiblement (figure 6.48) lors de l'apport de GA. Pourtant, lors des essais en batch, nous avons constaté une augmentation de la mobilité du Pb de 5% par rapport au témoin. On peut donc penser que les oxydes de fer formés lors de la dissolution de la grenaille, ont plus d'affinité pour les ETs concurents du Pb (Zn, Cd).

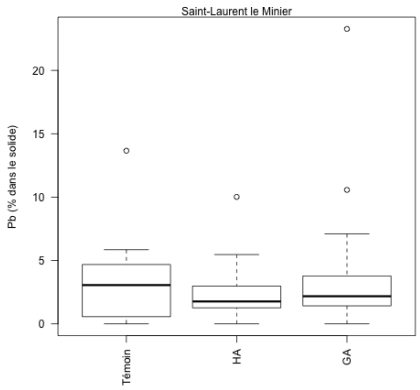
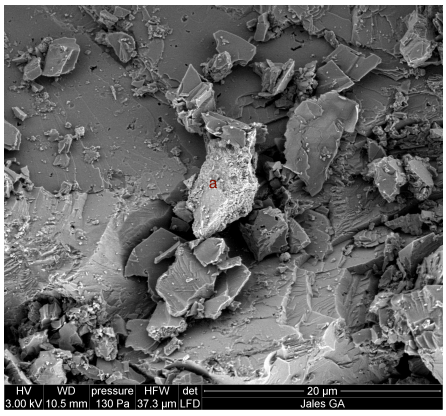
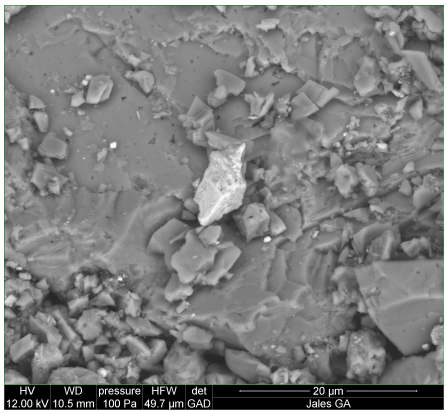


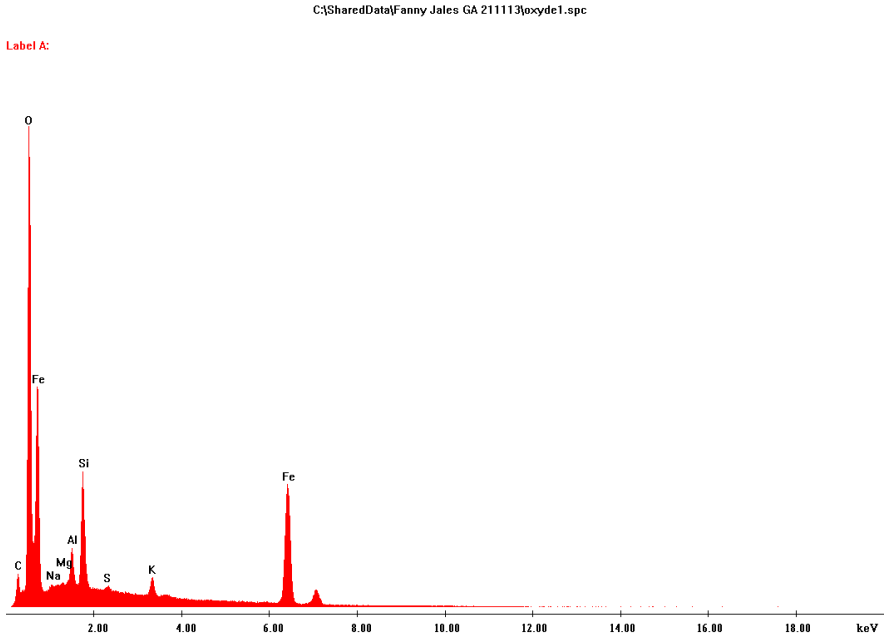
Figure 6.48 : Boxplots présentant le pourcentage atomique en Pb en surface du solide suite à l'analyse systèmatique des minéraux présents dans les échantillons de Saint-Laurent le Minier témoin, HA et GA.



(a) ETD (SE) *12000



(b) VCD (BSE) *12000



Spectre EDS réalisée sur la zone notée (a) sur l'image en ETD

Figure 6.38 : Image MEB et spectre EDS associé de l'échantillon Jales + grenaille d'acier

6.3.2.3.6 Conclusion

Évolution du sol en présence de grenaille d'acier

Lors d'un apport au sol, la grenaille d'acier se dissous et reprécipite sous formes d'oxydes de Fe et Mn. Pourtant nos résultats montrent que la proportion en fer à la surface des minéraux n'est pas modifiée. Grace aux observations au MEB, nous avons pu identifier que la taille des oxydes de fer néoformés était de l'ordre de 5 à 10 μm, ce qui rend difficile leurs observations. Les oxydes de fer néoformés sont probablement cachés entre des minéraux plus gros.

Dynamique des éléments traces

La figure 6.49 schématise la composition minéralogique des sols de Jales et Saint-Laurent le Minier et résume nos hypothèses quant aux mécanismes d'immobilisation des ETs suite à l'apport de GA dans ces sols.

Dans le sol de **Jales**, **Zn** est sorbé sur les argiles (et non sur les micas) (figure 6.49). Lors de l'apport de GA dans le sol, le Zn disparait des argiles pour se fixer sur des oxydes de fer. Comme la proportion en Zn à la surface du solide diminue par rapport à l'échantillon témoin, notre hypothèse est alors qu'il y a coprécipitation des oxydes de Fe en présence de Zn, et incorporation du Zn dans ces oxydes.

L'arsenic est présent sous forme de minéraux de type Arsénopyrite dans l'échantillon témoin du sol de **Jales** (figure 6.49). Lors de l'apport de GA, on constate une diminution de la proportion en S en surface des minéraux, ainsi qu'une corrélation entre Fe et As en surface des minéraux. L'hypothèse est que l'As a plus d'affinité pour les oxydes de fe, et migre vers ceux-ci pour y être immobilisé.

Sur le sol de **Saint-Laurent le Minier**, la quantité de **Zn** en surface des minéraux augmente faiblement lors de l'apport de GA. Notre hypothèse est que le Zn est alors adsorbé en surface des oxydes de Fe reprécipités mais surtout sur l'ensemble des minéraux du sol.

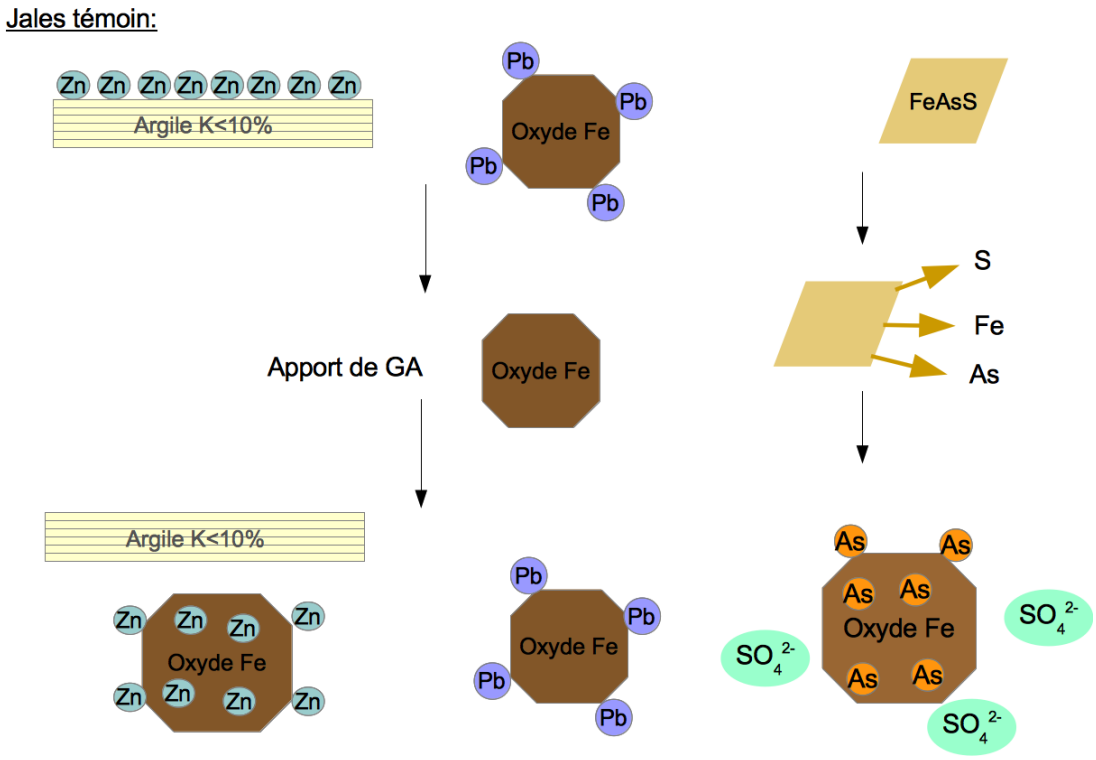


Figure 6.49 : Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation l'As du Zn et Pb lors de l'apport de GA au sol de Jales.

Tableau 6.7 : Phases identifiées au MEB dans les échantillons du sol de Jales et abondance relative basée sur des estimations visuelles (+++abondant, ++fréquent, +rare, -non observé)

Groupe	Minéral	Composition idéale	Jales Témoin	Jales HA	Jales GA
Silicates	Quartz	SiO_2	+++	+++	+++
	Feldspath		++	++	
	Argile K>10% contenant Zn		+++		
	Argile K>10% sans Zn			+++	+++
	Muscovite ou biotite		+++	+++	+++
Oxydes	Anastase ou Brookite	TiO_2	+	-	
	Oxydes multimetallique			++	
	Oxyde Fe		-	-	++
	Oxyde Fe Mn		-	-	++
Sulfures	Arsénopyrite	FeAsS	++	+	
	Sphalérite	ZnS	+		
	Arsénopyrite contenant Zn		+		
Phosphates	Hydroxyapatite	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	-	+++	-
	Hydroxyapatite mal cristallisée et contenant du Zn	$Zn_3(PO_4)_2 4H_2O$	-	+	-

Tableau 6.8 : Phases identifiées au MEB dans les échantillons du sol de Saint Laurent le Minier et abondance relative basée sur des estimations visuelles (+++abondant, ++fréquent, +rare, -non observé)

Groupe	**Minéral**	**Composition idéale**	**Saint-Laurent témoin**	**Saint-Laurent HA**	**Saint-Laurent GA**
Silicates	Quartz	SiO_2	+++	+++	+++
	Feldspath		++	++	++
	Willémite	Zn_2SiO_4	-	+	-
Carbonates	Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	+++	+++	+++
	Cérusite	$PbCO_3$	++	++	++
	Smithonite	$ZnCO_3$	++	++	++
Sulfates	Barytine	$BaSO_4$	-	++	++
Sulfures	Sphalérite	ZnS	+	+	-
	Galène	PbS	+	+	-
	Pyrite	FeS_2	-	+	-
Phosphates	Hydroxyapatite	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	-	+++	-
	Hydroxyapatite mal cristalisée Contenant Pb, Z, et Fe		-	+	-
Oxydes	Oxyde Fe		++	++	++
Argile	Argile Mn Al		++	-	-
	Argile Zn, Pb		-	+	+
Metal	Ba				+
	Zn				
	Pb				

6.4 Lixiviation des ETS en colonnes de laboratoire non-saturées après immobilisation

Dans cette deuxième partie, nous avons étudié la lixiviation des éléments (As, Cd, Pb et Zn) dans des colonnes de laboratoire non-saturées contenant les sols de Jales et Saint-Laurent le Minier amendés ou non par de la grenaille d'acier (GA, 1%) ou de l'hydroxyapatite (HA, 5%). Nous avons suivi l'évolution de l'immobilisation des ETs en fonction du temps.

6.4.1 Quantité de percolats

La quantité totale de percolat récupérée pendant 100 jours est donnée en pourcentage de la quantité totale d'eau d'arrosage pendant cette période (figure 6.50). Pour le sol de Jales, l'ajout de HA n'a pas d'effet significatif sur la quantité de percolat récoltée par rapport au témoin (73,4 et 73,3 % par rapport à la quantité de percolats récoltés dans les colonnes témoin). Par contre, l'ajout de GA diminue faiblement la quantité de percolat par rapport au témoin. Cependant, cette différence n'est pas significative.

Pour le sol de Saint-Laurent le Minier, l'ajout de HA et GA augmente respectivement de 11% et 5% la quantité de percolat. Des augmentations de la quantité de percolat récoltée avec de la grenaille d'acier ont également été constatées dans d'autres études en lysimètres sans tension (Boisson *et al.*, 1999; Vangronsveld *et al.*, 1995).
Le sol de Saint-Laurent le Minier possède une capacité de rétention en eau beaucoup plus forte que celle du sol de Jales. L'influence des amendements sur la quantité de percolats est donc dépendante du sol.

L'augmentation de la lixiviation dans le sol de Saint-Laurent le Minier peut être due à une diminution de la capacité de rétention en eau du sol et/ou à une différence de la structure du sol. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les colonnes de sol de Saint-Laurent le Minier témoin se sont tassées et qu'il apparait, à la surface de ces colonnes, une croute de battance, ce qui n'est pas le cas pour les colonnes amendées. La formation éventuelle de phases mal cristallisées dans les sols amendés augmenterait la porosité du sol.

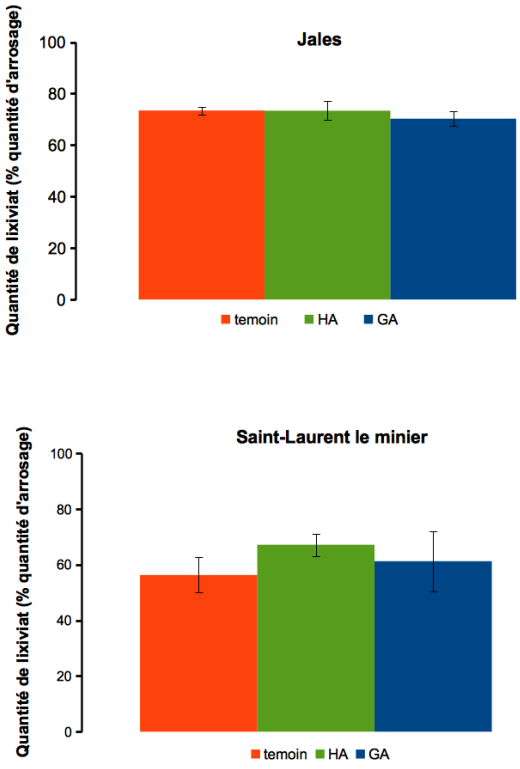


Figure 6.50 : Quantité de percolat (moyenne) pendant les 100 jours de l'expérience

6.4.2 Composition des percolats

Les figures 6.51 et 6.52 présentent les valeurs moyennes (pour des ratios L/S allant de 0,1 à 0,4 $l\ kg^{-1}$) du pH et des concentrations lixiviables en As, Cd, Pb et Zn dans les colonnes de laboratoire. Les concentrations présentées sont les concentrations obtenues dans chaque colonne pour des ratios L/S allant de 0,1 à 0,4 $l\ kg^{-1}$ pour chacune des colonnes (ex : témoin 1, témoin 2 et témoins 3). Dans la suite de cette partie, nous appelerons ces concentrations des concentrations moyennes.

6.4.2.1 Jales

La figure 6.51 présente les résultats obtenus en colonne pour le sol de Jales.

Le pH moyen des solutions de percolation est présenté sur la figure 6.51 (a). Dans les colonnes témoins, le pH des solutions moyennes de percolation varie de 4,3 à 5.
L'apport d'hydroxyapatite dans le sol de Jales permet une augmentation signifi-

cative du pH pour les colonnes 2 et 3 (avec un pH de 5,0 et 6,3 respectivement). Pour la colonne 1 le pH moyen est de 3,7. On peut donc noter qu'il y a une variation importante de pH entre les différentes colonnes.
L'apport de GA ne diminue pas le pH des solutions par rapport au sol témoin, la variabilité entre les trois colonnes est très faible (4,14 ; 4,16 et 4,32 pour les réplicats 1, 2 et 3 respectivement).

Les concentrations moyennes en As (figure 6.51 (b)) dans les colonnes témoin sont de l'ordre de 0,06 $mg\ l^{-1}$ (sauf pour la colonne 1 dont la concentration en As est nulle). Il existe une grande variabilité entre chaque colonne.
L'apport de HA dans le sol de Jales augmente la mobilité de As et atteint des concentrations moyennes de 0,10 ; 0,08 ; 0,13 $mg\ l^{-1}$ pour les colonnes 1, 2 et 3 avec une grande variabilité pour chaque colonne.
L'apport de GA dans les colonnes de laboratoire, permet de diminuer significativement la concentration en As lixivié. En effet les concentrations en As dans les colonnes amendées avec de la grenaille d'acier sont nulles (inférieures à la limite de quantification).

Les concentrations moyennes en Cd (figure 6.51 (c)) dans les colonnes témoin sont de l'ordre de 0,25 $mg\ l^{-1}$. Il n'y a pas de différence entre les colonnes.
L'apport de HA permet de diminuer par un facteur de 90 la concentration en Cd lixivié par rapport aux colonnes témoin avec une faible variabilité des concentrations.
L'ajout de GA permet également de diminuer significativement la concentration en Cd lixivié mais dans une moindre mesure : 2,7 fois.

Les concentrations moyennes en Pb (figure 6.51 (d)) dans les colonnes témoin sont variables selon les colonnes (0,008 ; 0,015 ; 0,026 $mg\ l^{-1}$ pour les réplicats 1, 2 et 3 respectivement).
L'ajout de HA donne également des concentrations très variables selon les colonnes. On a une forte mobilisation du Pb dans les colonnes 1 et 2 (avec 0,47 et 0,15 $mg\ l^{-1}$), et une immobilisation du Pb dans la colonne 3 (avec 0,02 $mg\ l^{-1}$ en moyenne). Cette variabilité entre les colonnes est également liée au pH. Plus le pH est faible, plus la concentration en Pb est importante et plus le pH est élevé, plus la concentration en Pb dans la solution de percolation est faible.

L'apport de GA ne permet pas de diminuer significativement la concentration

en Pb en sortie de colonne et les différences de concentrations entre les colonnes sont également significatives (0,068 ; 0,044 et 0,073 $mg\ l^{-1}$ pour les colonnes 1, 2 et 3 respectivement).

La concentration en Zn (figure 6.51 (e)) dans les colonnes témoin est de 9,3 ; 7,9 ; 7,8 $mg\ l^{-1}$ pour les réplicats 1, 2 et 3 respectivement.
L'apport de HA permet de diminuer significativement les concentrations lixiviées avec une diminution de 16 fois la concentration moyenne par rapport aux colonnes témoin. Il n'y a pas de différence entre les colonnes.
De même, l'apport de GA permet de diminuer la concentration d'un facteur 7. Il n'y a pas de différence significative entre les colonnes.

En résumé, l'apport de HA ou GA dans le sol de Jales conduit à une diminution significative des concentrations en Cd et Zn, mais augmente la mobilité de As et Pb. De plus HA conduit également à une augmentation significative du pH. L'apport de GA ne modifie pas le pH des solutions, quelque soit la colonne.

6.4.2.2 Saint Laurent le Minier

La figure 6.52 présente les résultats obtenus en colonne pour le sol de Saint Laurent le Minier.

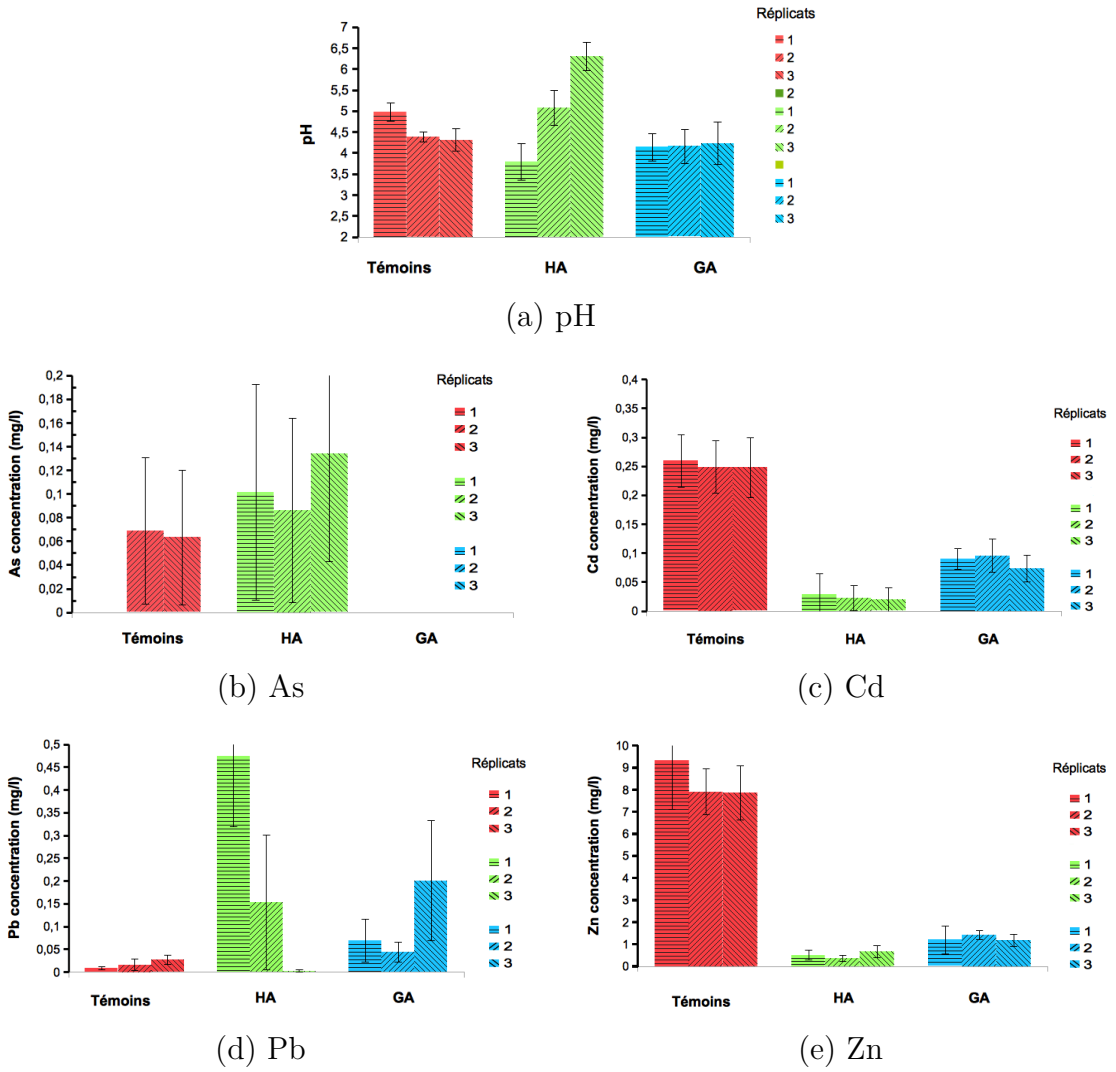
Le pH des solutions lixiviées est présenté sur la figure 6.52a. Le pH des solutions moyennes collectées dans les colonnes témoin varie de 4,3 à 5,8.
L'apport de HA dans le sol de Saint-Laurent le Minier permet une augmentation significative du pH dans les colonnes (avec un pH de 6,6 ; 6,9 et 6,3 pour les colonnes 1, 2 et 3 respectivement) tandis que l'apport de GA n'a pas d'effet significatif sur le pH.

La concentration moyenne en Cd (figure 6.52b) dans les colonnes témoin est de 0,62 ; 0,47 et 0,36 $mg\ l^{-1}$ pour les colonnes 1, 2 et 3 respectivement.
L'apport de HA permet de diviser d'un fatcteur 48 en moyenne la concentration en Cd lixiviée par rapport aux colonnes témoin. L'ajout de GA permet également de diminuer significativement la concentration en Cd lixiviée mais dans une moindre mesure : 2,2 fois. Pour ces deux série, il n'y a pas de différence entre les colonnes.

Les concentrations moyennes en Pb (figure 6.52 c) dans les colonnes témoin sont

variables selon les colonnes et sont 0,18 ; 0,006 ; 0,018 $mg\ l^{-1}$ pour les réplicats 1, 2 et 3 respectivement. En raison de cette variabilité entre les témoins, il est difficile de déterminer l'effet du traitement. On peut seulement constater que l'apport de HA au sol de Saint-Laurent le Minier permet une meilleure fixation de Pb que l'apport de GA.
Les concentrations moyennes en Zn (figure 6.52 d) dans les colonnes témoin sont de 24 ; 19 ; 17 $mg\ l^{-1}$ pour les réplicats 1, 2 et 3 respectivement.
L'apport de HA permet de diminuer significativement les concentrations lixiviées avec une diminution de 100 fois la concentration moyenne pour les colonnes 1 et 3 et par 7 pour la colonne 2.
De même l'apport de GA permet de diminuer les concentrations par 1,8.

En résumé, l'apport de HA et GA dans le sol de Saint-Laurent le Minier permet une diminution des concentrations en Pb, Zn et Cd, avec une efficacité supérieure pour HA.



(a) pH

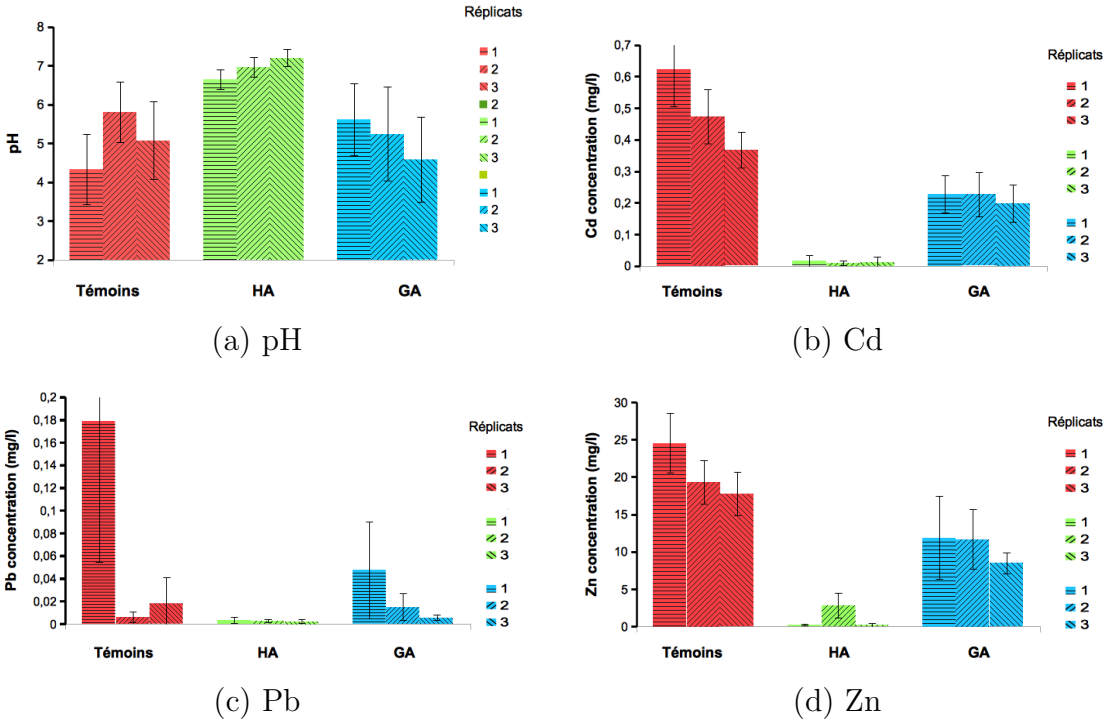
(b) As

(c) Cd

(d) Pb

(e) Zn

Figure 6.51 : Valeurs moyennes du pH et des concentrations en As, Cd, Pb et Zn des solutions de percolation dans les colonnes de laboratoire pour des ratios L/S allant de 0,1 à 0,4 $l\ kg^{-1}$ dans le sol de Jales. Les barres verticales représentent les écarts-types sur l'ensemble des prélèvements de chaque colonne.



(a) pH (b) Cd

(c) Pb (d) Zn

Figure 6.52 : Valeurs moyennes du pH et des concentrations en Cd, Pb et Zn des solutions de percolation dans les colonnes de laboratoire pour des ratios L/S allant de 0,1 à 0,4 $l\ kg^{-1}$ dans le sol de Saint-Laurent le Minier. Les barres verticales représentent les écarts-types sur l'ensemble des prélèvements de chaque colonne.

6.4.3 Évolution temporelle de la solution de percolation

Les figures 6.53 et 6.56 présentent l'évolution des logarithmes népérien des concentrations (en $mg\,l^{-1}$) en As, Mn, S, CA, Pb, Fe, Cd et Zn sous forme de diagrammes polaires pour différents ratio L/S. Elles permettent ainsi de visualiser l'évolution de la solution de percolation sortant des colonnes de laboratoire.

6.4.3.1 Jales

La figure 6.53 présente l'évolution de la composition en ETs dans la solution de percolation des colonnes contenant le sol de Jales pour différents ratio L/S pour les colonnes témoins (non-amendées) (a), les colonnes amendées avec de l'hydroxyapatite (b) et de la grenaille d'acier (c).
Les figures 6.54 et 6.55 présentent l'évolution des concentrations en Ca (figure 6.54) et Fe (figure 6.55) dans les solutions de percolation, les concentrations en Pb et Zn ainsi que le pH.

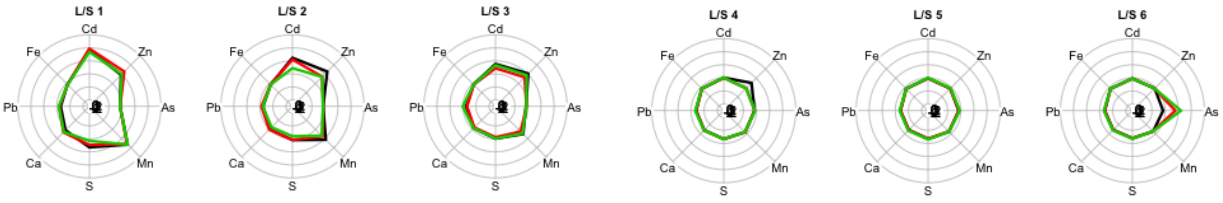
Pour les colonnes témoins (figure 6.53 a), on constate un relargage de Cd, Mn et Zn pour les colonnes 1 et 2 pour un ratio L/S compris entre 0,01 et 0,03 $l\ kg^{-1}$. Ensuite, les concentrations en Cd et Mn diminuent rapidement alors que la concentration en Zn diminue progressivement tout au long de l'expérience. En fin d'expérience, pour des ratios L/S compris entre 0,22 et 0,27 $l\ kg^{-1}$, une quantité significative de As est libérée par les colonnes 2 et 3.

Dans les colonnes amendées avec de l'hydroxyapatite (figure 6.53 b), les concentrations en Zn, Mn et Cd des solutions de percolations sont significativement plus faibles que celles des colonnes témoins. En revanche, on constate une libération importante de S, Pb et As (par rapport aux colonnes témoin) qui se poursuit jusqu'à un L/S de 0,13 $l\ kg^{-1}$ pour les colonnes 1 et 2 et seulement Ca pour la colonne 3. En sortie de la colonne 1, on peut également voir une libération du Pb tout au long de l'expérience. En fin d'expérience, les colonnes 1 et 3 relarguent une concentration significative en As et cela de façon plus importante que celle relarguée par les colonnes témoin.
Comme le montre la figure 6.54 (a), en début d'expérience (pour un ratio L/S de 0 à 0,12 $l\ kg^{-1}$) le Ca est fortement libéré, tout comme le Zn. Cette phase correspond donc à la dissolution de HA (ainsi qu'une désorption du Zn). Ensuite, les concentrations en Ca et Zn diminuent fortement. Il s'agit alors de la phase de précipitation de minéraux phosphatés secondaires (MPS) qui immobilisent le Zn. Pour le Cd (figure nonprésentée), la phase de dissolution du Ca entraine une li-

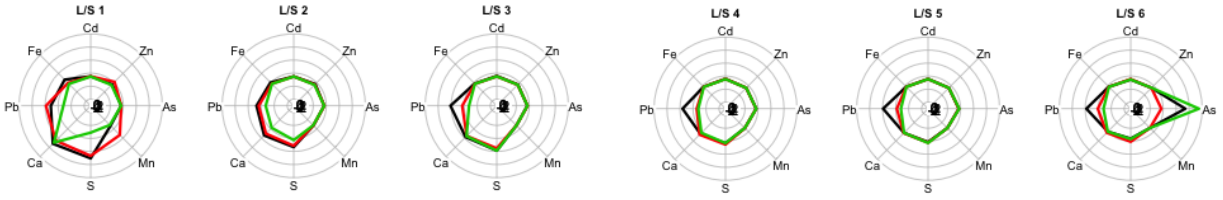
bération tardive (pour des ratios L/S entre 0,10 et 0,15 $l\ kg^{-1}$) du Cd. Puis une immobilisation de celui-ci.
Pour le Pb (figure 6.54 c), on constate que la précipitation des MPS n'a pas d'effet sur la concentration en Pb dans la solution de percolation car sa concentration ne varie pas en fonction du ratio L/S.
Enfin, l'As a une concentration faible en début d'expérience (figure 6.54 d), et celle-ci augmente tout au long de l'expérience. Ceci confirme l'hypothèse que la dissolution de HA entraine une dissolution des minéraux de type Arsénopyrite. De plus, comme la concentration en As augmente lors de la précipitation des MPS, on peut donc penser que l'As n'est pas fixé sur les MPS.

Pour les colonnes amendées avec de la grenaille d'acier (figure 6.53 c), les concentrations en Zn, Mn et Cd des solutions de percolations sont significativement plus faibles que celles des colonnes témoins. En revanche, jusqu'à un L/S de 0,03 $l\ kg^{-1}$ on constate un relargage de Fe et Mn dans toutes les colonnes. Ce relargage est de plus en plus faible quand le L/S augmente. On constate également un relargage modéré de Pb tout au long de l'expérience.

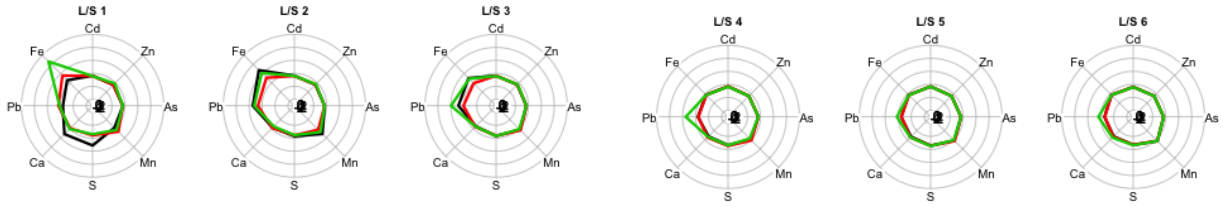
Comme le montre la figure 6.55, la libération en Fe en début d'expérience, correspond à la dissolution de GA. Dans une deuxième phase, la concentration en Fe diminue fortement, ce qui correspond à la précipitation des oxydes de Fe. Cette précipitation coïncide avec une diminution significative de la concentration en Zn dans la solution de percolation. L'hypothèse est que le Zn est immobilisé par les oxydes de fer précipités. Comme les concentrations en Fe et Zn se stabilisent, on peut penser que ces oxydes de Fe néoformés sont stables. L'immobilisation est donc durable. Cette tendance est similaire pour le Cd (graphique non présenté). En revanche, pour le Pb, on constate que la synthèse d'oxyde de Fe, ne permet pas de diminuer la concentration en Pb. On peut donc penser que le Pb n'est pas fixé sur les oxydes de Fe.
Pour l'arsenic, la concentration suite à l'apport de GA dans le sol est inférieure à la limite de quantification (ICP). Ceci suggère que tout l'As mobilisé lors de la dissolution des minéraux de type Arsénopyrite est fixé par les oxydes de Fe néoformés.



(a) Jales témoin



(b) Jales Hydroxyapatite

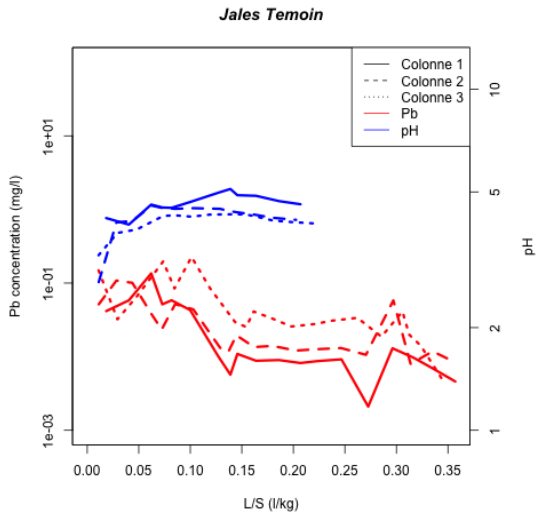


(c) Jales Grenaille d'acier

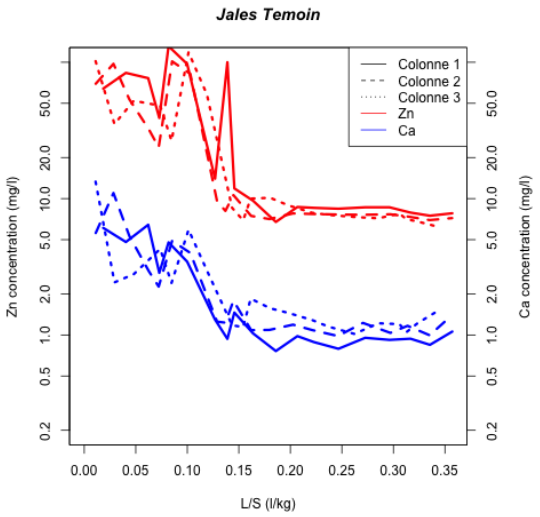
Légende :

L/S 1 : 0,01 < L/S < 0,03
L/S 2 : 0,03 < L/S < 0,05
L/S 3 : 0,05 < L/S < 0,13
L/S 4 : 0,13 < L/S < 0,17
L/S 5 : 0,17 < L/S < 0,22
L/S 6 : 0,22 < L/S < 0,27
Noir = Colonnes 1
Rouge = Colonnes 2
Vert = Colonnes 3

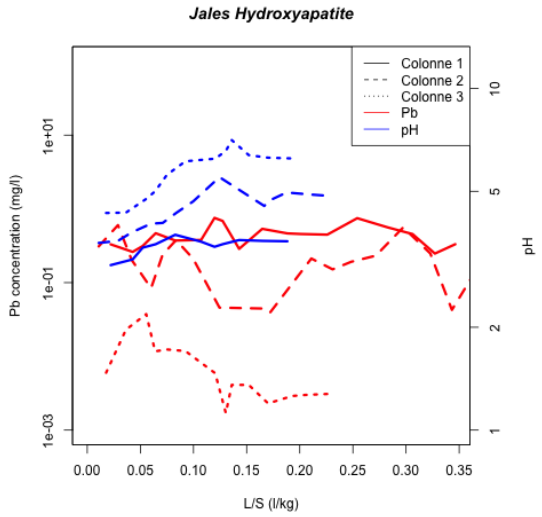
Figure 6.53 : Log des concentrations de la solution de percolation des colonnes de Jales en diagrammes polaires : Echelles des axes -5 à 5 $\log(mg\ l^{-1})$



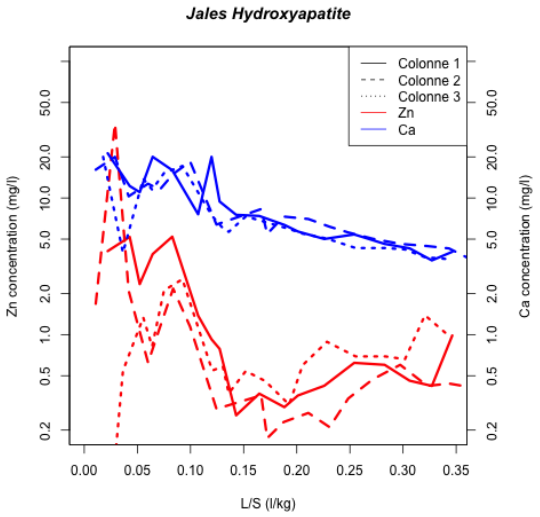
(a) Témoin Pb et pH



(b) Temoin Zn et Ca



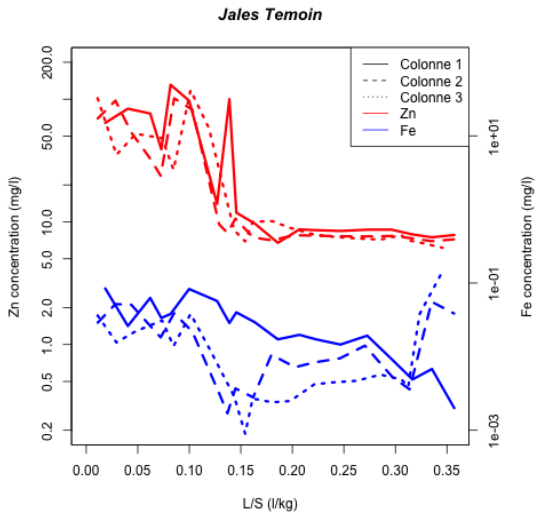
(c) Colonnes HA Pb et pH



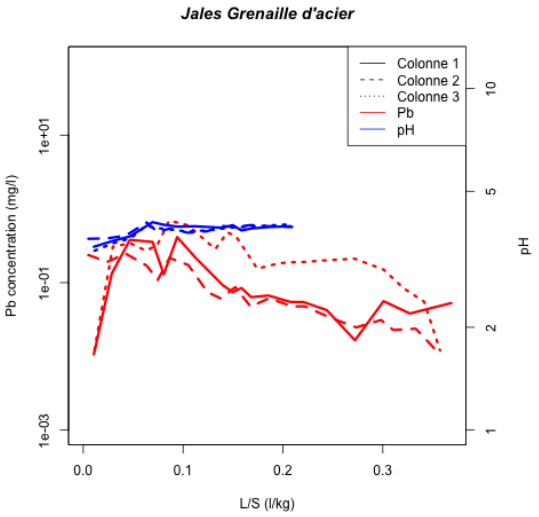
(d) Colonnes HA Zn et Ca

Figure 6.54 : Évolution des concentrations en Ca, Zn et Pb lixiviées ainsi que l'évolution du pH en fonction du ratio L/S pour les colonnes HA et Témoin du sol de Jales. Échelles log-log.

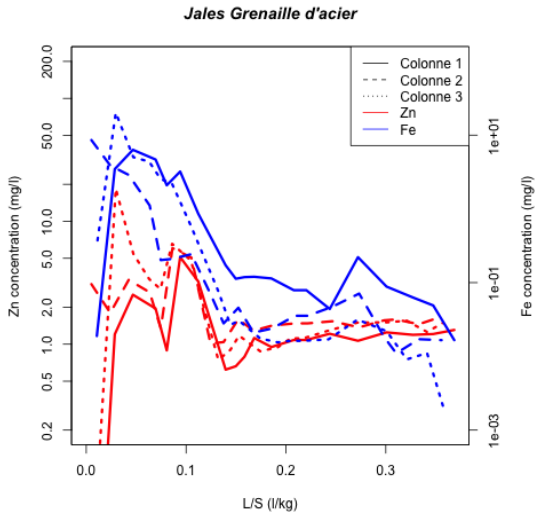
(a) Témoin Pb et pH



(b) Témoin Zn et Fe



(c) Colonnes GA Pb et pH



(d) Colonnes GA Zn et Fe

Figure 6.55 : Évolution des concentrations en Fe, Zn et Pb lixiviées ainsi que l'évolution du pH en fonction du ratio L/S pour les colonnes GA et Témoin du sol de Jales. Échelles log-log.

6.4.3.2 Saint Laurent le Minier

La figure 6.56 présente l'évolution de la solution de percolation des colonnes contenant le sol de Saint-Laurent le Minier pour différents ratios L/S pour les colonnes témoins (non-amendées) (a), les colonnes amendées avec de l'hydroxyapatite (b) et de grenaille d'acier (c).

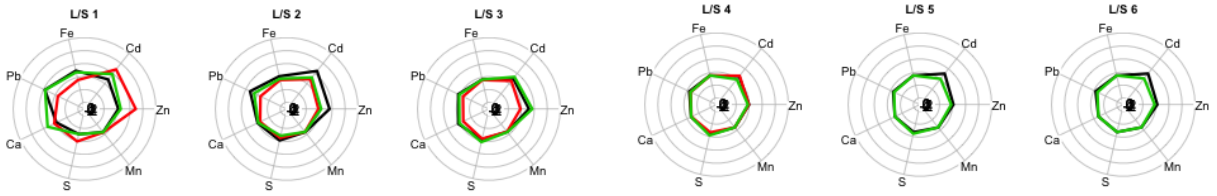
Pour les colonnes témoins, on constate un relargage de Zn, Cd et Pb jusqu'à un ratio L/S de 0,05 $l\ kg^{-1}$ pour toutes les colonnes. Le relargage de Cd se prolonge jusqu'en fin d'expérience pour la colonne 1.

Pour les colonnes amendées avec de l'hydroxyapatite, on constate un relargage de Fe, Ca et Pb et un relargage modéré de Zn et Mn en sortie de colonnes 1 et 3. En sortie de la colonne 2, on remarque un relargage de As, S, Fe, Ca et Pb en début d'expérience. De plus, on constate une libération de S tout le long de l'expérience et pour toutes les colonnes.
La figure 6.57 présente l'évolution des concentrations en Ca et Zn ainsi que le pH dans les solutions de percolations de colonnes de laboratoires.
Comme pour les sols de Jales, on constate un relargage de Ca en début d'expérience, ce qui confirme l'hypothèse de dissolution de l'hydroxyapatite. Ceci conduit, dans un deuxième temps, à l'immobilisation de Cd et Zn par précipitation de minéraux phosphatés. L'immobilisation du Cd est plus tardive.
En revanche, le Pb dans le sol de Saint-Laurent le Minier présente une tendance inverse de celle obtenue dans le sol de Jales. Suite à la dissolution de HA, la concentration en Pb dans la solution de percolation diminue significativement. Dans ce sol, on a donc fixation du Pb sur les minéraux phosphatés.

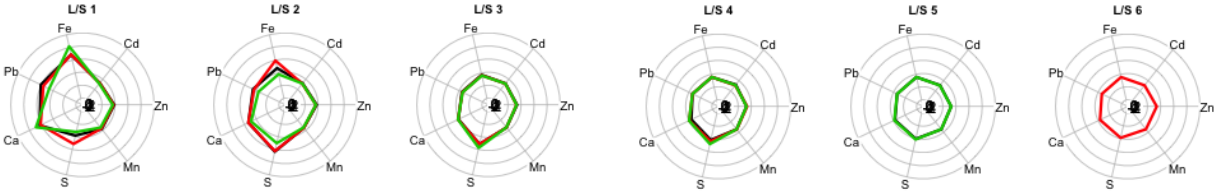
Pour les colonnes amendées avec de la grenaille d'acier (figure 6.56 c), on peut constater un relargage de Fe, Pb et Ca en tout début d'expérience (L/S 1) ensuite les solutions tendent à se stabiliser, sauf pour la colonne 1 qui libère beaucoup de Zn, Mn, Ca et Pb. En fin d'expérience, on constate une libération du Mn par toutes les colonnes.

La figure 6.58 présente l'évolution des concentrations en Fe dans les solutions de percolation ainsi que les concentration en Cd et Zn ainsi que le pH.
Comme pour le sol de Jales, la dissolution de GA puis la précipitation d'oxydes de Fe induit l'immobilisation de Cd et Zn. En revanche, contrairement à Jales, le Pb est, lui aussi, fixé lors de la précipitation d'oxydes de Fe. Cette immobilisation

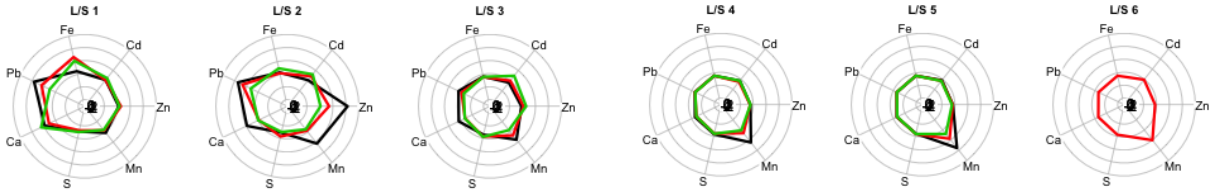
intervient très rapidement, en même temps que la précipitation des oxydes de Fe.



(a) St Laurent témoin



(b) St Laurent Hydroxyapatite

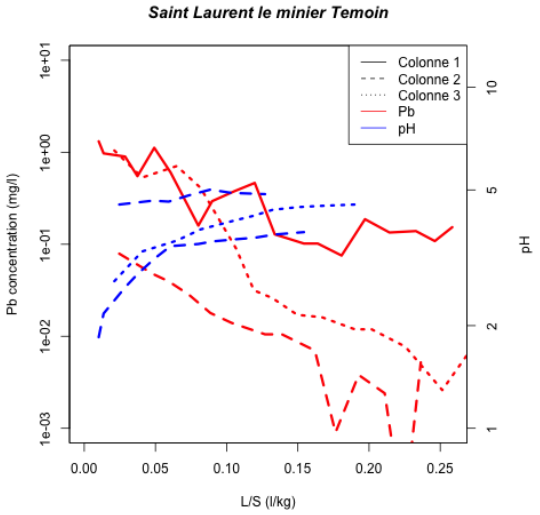


(c) Jales Grenaille d'acier

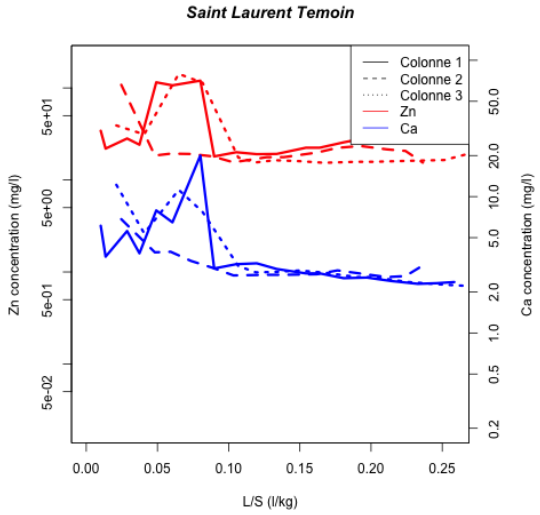
Légende :

L/S 1 : 0,01 < L/S < 0,03
L/S 2 : 0,03 < L/S < 0,05
L/S 3 : 0,05 < L/S < 0,13
L/S 4 : 0,13 < L/S < 0,17
L/S 5 : 0,17 < L/S < 0,22
L/S 6 : 0,22 < L/S < 0,27
Noir = Colonnes 1
Rouge = Colonnes 2
Vert = Colonnes 3

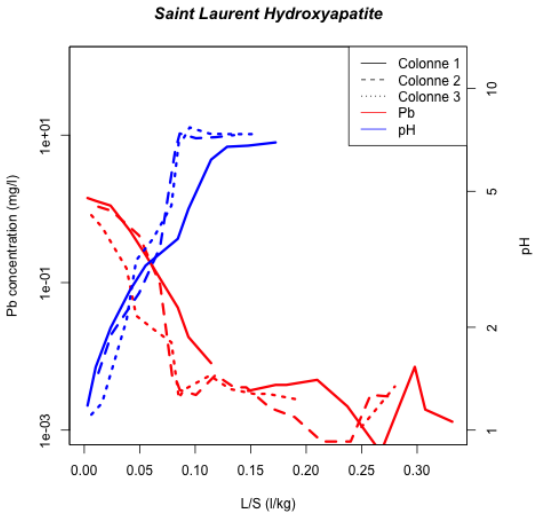
Figure 6.56 : Log des concentrations de la solution de percolation des colonnes de Saint Laurent en diagrammes polaires : Echelles des axes -5 à 5 $\log(mg\ l^{-1})$



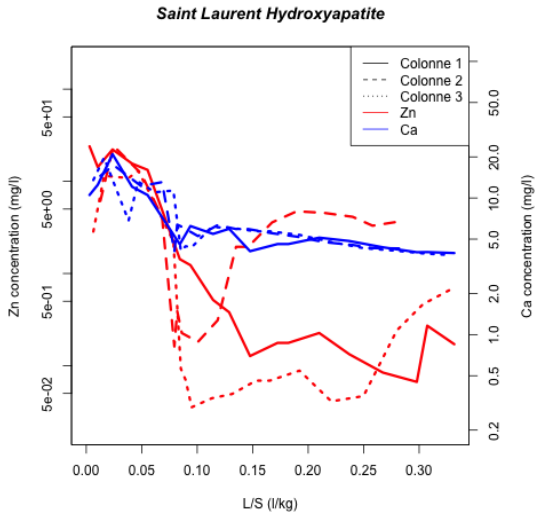
(a) Témoin Pb et pH



(b) Témoin Zn et Ca

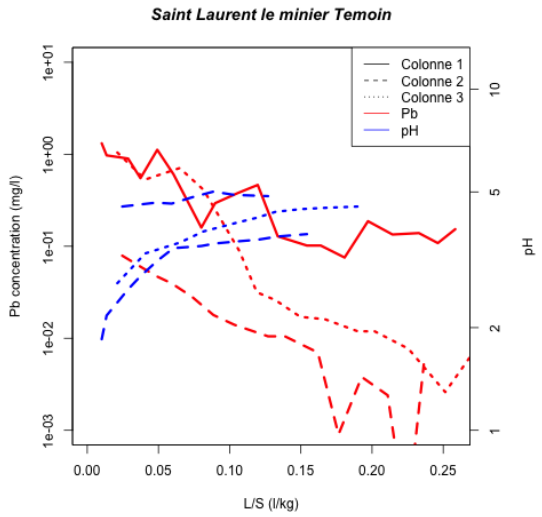


(c) HA Pb et pH

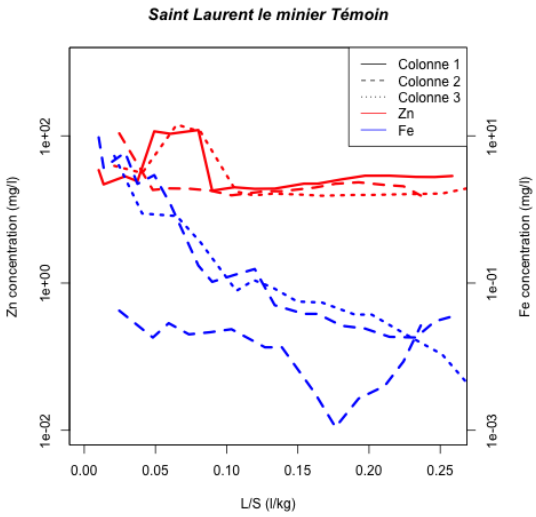


(d) HA Zn et Ca

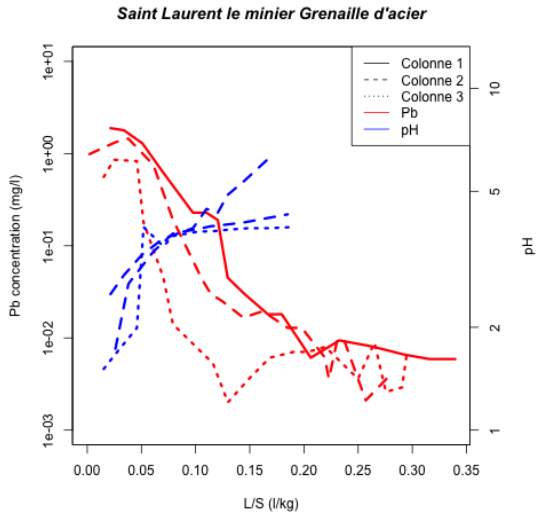
Figure 6.57 : Évolution des concentrations en Ca, Zn et Pb lixiviées ainsi que l'évolution du pH en fonction du ratio L/S pour les colonnes HA et Témoin du sol de Saint-Laurent le Minier. Échelles log-log.



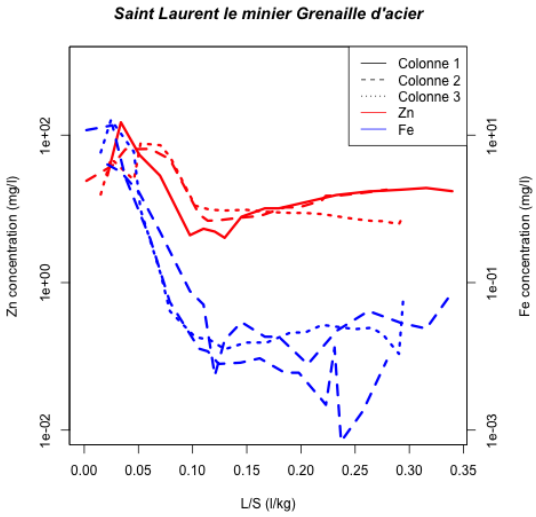
(a) Témoin Pb et pH



(b) Témoin Zn et Fe



(c) GA Pb et pH



(d) GA Zn et Fe

Figure 6.58 : Évolution des concentrations en Fe, Zn et Pb lixiviées ainsi que l'évolution du pH en fonction du ratio L/S pour les colonnes GA et Témoin du sol de Saint-Laurent le Minier. Échelles log-log.

6.5 Discussion

La discussion porte tout d'abord sur la mobilité des éléments traces dans les sols non-amendés. Ensuite, nous évaluerons l'effet des amendements sur la mobilité des éléments traces puis les mécanismes d'immobilisation potentiels impliqués pour chaque amendement. Nous discuterons alors, des processus responsables des différences d'immobilisation entre colonne de laboratoire non saturée et extraction en batch.

6.5.1 Mobilité des ETs dans les sols non-traités

Le site de Jales est principalement contaminé par des résidus miniers alors que le site de Saint-Laurent le Minier est lui un substrat provenant des bassins de décantation des résidus miniers dans lesquels des quantités importantes de solvants et acides sont aussi présents. La fixation des éléments traces sur les minéraux présents dans les sols peut alors être très différente. Le sol de Jales est essentiellement composé de quartz, de minéraux argileux, de feldspath et d'oxydes de Fe, tandis que pour le sol de Saint-Laurent le Minier la minéralogie n'a pas pu être déterminée de manière précise, mais il contient des précipités de Ca, Zn et Pb ainsi que des carbonates et sulfures de Zn et Pb.

Dans le sol de Jales l'extractabilité (au $CaCl_2$ 0,1M) du Zinc est de 45% (avec une concentration de 20,9 $mg\ l^{-1}$) contre 0,06% dans le sol de Saint-Laurent le Minier (avec une concentration de 17,8 $mg\ l^{-1}$) . Cette différence peut s'expliquer par deux phénomènes :

- Le pH du sol de Jales est de 4 tandis qu'il varie entre 4 et 6 en sortie des colonnes du sol de Saint-Laurent le Minier. En milieu acide, l'adsorption du Zinc est régie par l'échange d'ions. Plus le pH est faible, plus le zinc est disponible.

- Une différence de minéralogie. En effet dans le sol de Jales le Zinc est essentiellement sorbé sur les argiles facilement extractible, alors que dans le sol de Saint-Laurent le Minier, le zinc est présent sous forme de sulfures (produit de solubilité (log K) de ZnS sous forme de sphalérite est de 10^{-11}) mais aussi sous forme de carbonates (produit de solubilité (log K) de $ZnCO_3$ est de 10^{-10}), donc la solution d'extraction ($CaCl_2$ 0,1M) n'est pas capable de solubiliser ces éléments.

Dans le sol de Saint Laurent l'extractabilité de As est plus faible que dans celui de Jales.
Les phases initiales contenant Cd et Pb n'ont pas pu être caractérisées à l'aide du MEB.

Nous avons également pu constater que Pb, Zn et Ca étaient présents sur toutes les particules du sol de Saint Laurent le Minier. Ceci peut être du au process. Dans le bassin de décantation, de la chaux (CaO) a pu être apportée, dans le but d'augmenter le pH du substrat, il s'agit d'une pratique courante sur les sites miniers. Cette augmentation du pH a alors entrainé une précipitation du Zinc sur les surfaces des constituants du sol.

6.5.2 Effet des amendements sur le pH du sol

Contrairement à la bibliographie (Boisson *et al.*, 1998; Sappin-Didier, 1995), l'apport de grenaille d'acier dans les sols de Jales a conduit à une faible diminution du pH (qui est déjà bas) et n'a pas eu d'effet significatif sur le pH du sol de Saint-Laurent le Minier. La capacité de la grenaille d'acier à immobiliser les éléments traces n'est donc pas due à un effet pH dans les sols étudiés.

L'apport d'hydroxyapatite dans les sols de Jales et Saint Laurent le Minier, a conduit à une augmentation du pH de la solution pouvant atteindre 1,5 unité pH. Cette augmentation est conforme à celle constatée dans le bibliographie (Boisson *et al.*, 1998; Kumpiene *et al.*, 2008; Melamed *et al.*, 2003; Seaman *et al.*, 2001).
L'augmentation du pH du sol après un apport d'hydoxyapatite peut s'expliquer par la dissolution de ce minéral (équation 6.1). L'équilibre dans l'eau (pH_{H_2O}) ne rend pas compte de la totalité des ions acides (protons et ions alumineux) fixés sur le complexe d'échange du sol. Ces ions acides fixés constituent une acidité potentielle, ou acidité d'échange, au pH du sol. La faible acidité d'échange après l'apport d'hydroxyapatite serait due au remplacement des ions acides sur le complexe d'échange du sol par le Ca. En effet, le Ca est libéré quand l'hydroxyapatite se solubilise.
Cette équation a été proposée comme processus d'immobilisation des ETs par l'hydroxyapatite (Ma *et al.*, 1993).

$$Ca_5(PO_4)(OH) + 7H^+ \longleftrightarrow 5Ca^{2+} + 3H_2PO_4^- + H_2O \qquad (6.1)$$

6.5.3 Processus d'immobilisation

Lors des essais en batch, la grenaille d'acier (1%) et l'hydroxyapatite (5%) ont permis de diminuer significativement l'extraction de As, Cd, Pb et Zn au $CaCl_2$. La figure 6.59 permet de comparer nos résultats obtenus en batch avec des données de la bibliographie réalisées dans les mêmes conditions (extraction en batch au $CaCl_2$). Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la bibliographie et montrent de bons taux d'immobilisation sur ces sols comparés aux sols utilisés dans la bibliographie (figure 6.59).

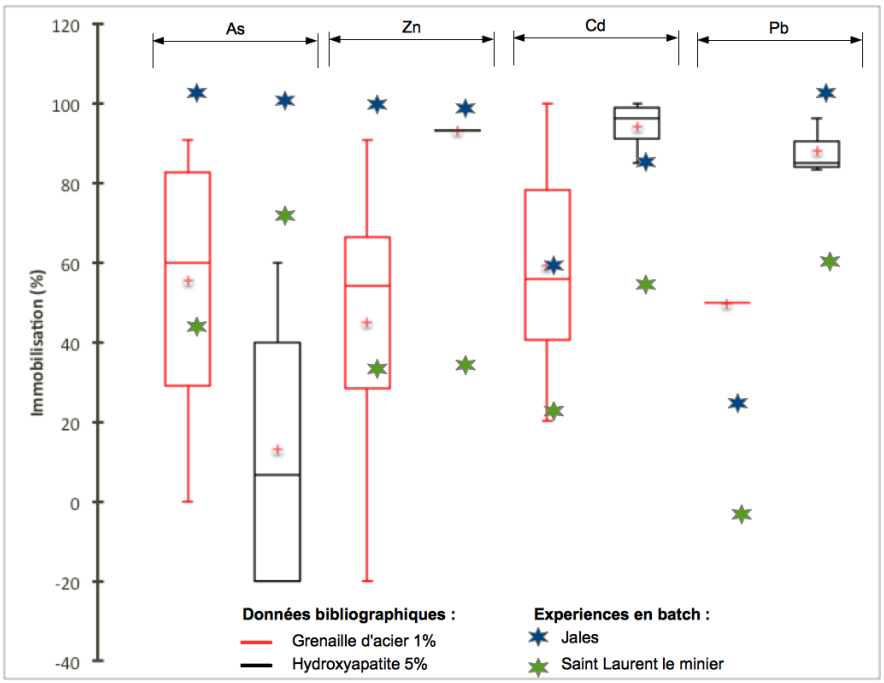


Figure 6.59 : Pourcentage d'immobilisation d'As, Cd, Zn et Pb en batch lors d'une immobilisation par la grenaille d'acier et l'hydroxyapatite. Les box plot représentent les données bibliographique et les étoiles la quantité de As, Cd, Pb et Zn extrait au $CaCl_2$ dans les échantillons de St Laurent le Minier et Jales amendés (Grenaille d'acier (GA) et Hydroxyapatite (HA)). (Basta *et al.*, 2001; Boisson *et al.*, 1998; Boisson-Gruppen, 1999; Hartley *et al.*, 2004; Mench *et al.*, 2003; Seaman *et al.*, 2001; Vangronsveld *et al.*, 1995)

6.5.3.1 Hydroxyapatite

Lors des essais en batch, l'hydroxyapatite a permis d'immobiliser significativement As, Cd, Pb et Zn (figure 6.59). En revanche, lors des essais en colonnes de

laboratoire, l'hydroxyapatite a permis de diminuer la mobilité de Cd et Zn, mais a augmenté la mobilité du Pb et As pour le sol de Jales. Le Pb a été immobilisé dans le sol de Saint-Laurent le Minier. Les analyses réalisées au MEB couplé à la micro-analyse X ont permis de mettre en évidence des mécanismes d'immobilisation des éléments traces (As, Zn et Pb).

Lors de l'apport dans le sol, l'hydroxyapatite se dépose sur les particules du sol sous formes de petites boules nanomètriques.

6.5.3.1.1 Les minéraux phosphatés secondaires

Dans les sols de Jales et Saint-Laurent le Minier, en colonne de laboratoire, on note que l'hydroxyapatite se solubilise. Ceci a également été montré lors des essais en FluoX. En effet, on note une première étape de libération de Ca dans la solution de percolation suite à la solubilisation de l'hydroxyapatite. Ensuite, nous avons pu montrer une diminution de cette concentration libérée correspondant à la précipitation de minéraux phosphatés (figures 6.53 et 6.56).
Lors des analyses réalisées en FluoX, nous avons pu déterminer la nature de ces minéraux phosphatés.
Dans les sols de Jales, on note une modification du ratio entre P et Ca dans les minéraux phosphatés par rapport à celui de l'hydroxyapatite brute. La proportion de P dans ces minéraux est supérieure à celle de l'hydroxyapatite brut. Il y a donc eu une formation de minéraux phosphatés secondaires (MPS) lors de l'apport de HA dans ce sol.

En revanche, dans le sol de Saint-Laurent le Minier, il n'y a pas eu de formation de minéraux phosphatés secondaires (MPS), ceci est probablement dû à une trop forte proportion de Ca en surface des minéraux. On peut donc penser que les ETs sont alors fixés en surface des minéraux phosphatés.

Les essais réalisés au MEB ont permis de mettre en évidence deux formes distinctes de minéraux phosphatés :

- **Minéral phosphaté mal cristallisé** : et contenant des ETs.
- **Minéral phosphaté bien cristallisé** : intégré à l'intérieure de la matrice, mais ne contenant aucun ETs.

Seaman *et al.* (2001) ont observé des comportements similaires lors de l'apport de HA dans un sol. En effet, celle-ci se dissous et reprécipite sous deux formes différentes :

- Sous forme de phosphates secondaires nanocristallin caractérisés par une proportion en Ca faible. Seaman *et al.* (2001) ont pu montrer que ces phases contenaient des ETs.

- Par contre, des grains plus gros et bien cristallisés contenant une quantité de Ca^{2+} importante ont été observés. Ces phases ne contenaient pas d'éléments traces.

Nos résultats confirment donc ceux de Seaman *et al.* (2001). La sorption des éléments traces se fait par des grains altérés d'hydroxyapatite dont la proportion en Ca est plus faible que celle de l'hydroxyapatite brute.
De plus, nous montrons des adsorptions différentes selon les métaux.

6.5.3.1.2 Mécanismes de fixation de l'As

L'apport de HA au sol de Jales a permis de diminuer significativement la concentration en As extraite lors des essais en batch (figure 6.60). Cependant, lors des essais en colonnes de laboratoire, nous avons constaté une forte libération de l'As, sur toutes les colonnes, par rapport au témoin en fin d'expérience, corrélée avec le relargage de S. Pourtant les trois colonnes ont des pH différents. Dans le sol de Jales, l'As est présent sous forme de minéraux de type Arsénopyrite. Lors de l'apport de HA dans le sol, il a été constaté une diminution de la quantité de Fe et S à la surface du solide. Avec des résultats obtenus en colonnes de laboratoire, ces données confirment donc la dissolution des minéraux de types Arsénopyrite. Comme avec l'ajout d'hydroxyapatite on a une libération plus importante de As (en colonne), on peut faire l'hypothèse que l'hydroxyapatite augmente la dissolution de l'arsénopyrite par rapport à la dissolution naturelle.
Lors des analyses microscopiques, nous avons pu identifier qu'une partie de cet As est reprécipité au sein de minéraux phosphatés secondaires, et une partie avec les oxydes de Fer.
On peut donc dire qu'en batch (T1 figure 6.60), l'As se fixe sur les oxydes de fer. De plus, le pH des essais en batch étant de 4,5, l'As est fortement adsorbé.
En revanche, en colonnes de laboratoire, le pH augmente significativement par rapport aux essais en batch, une partie de l'acidité a été lessivée, la dissolution des minéraux de type Arsénopyrite se poursuit. Une fois que les surfaces disponibles pour adsorber l'As sont saturées, l'As est encore libéré et il n'y a plus de surface disponible, on a donc une libération de l'As dans le milieu (T2 figure 6.60).
De plus, l'ion phosphate, par ses similarités chimiques et physiques avec l'ion arséniate, peut remplacer l'arséniate sur des sites d'adsorption du sol (Boisson *et al.*, 1999; Hartley *et al.*, 2013; Peryea, 1991).

La dissolution des sulfures est une dissolution lente. On a pu constater que la libération de S, dans les solutions de percolation, se produisait tout au long de l'expérience, nous sommes donc dans le cas d'une cinétique lente.

Le relargage d'Arsenic, lors de l'apport de HA dans les sols a également été constaté dans la bibliographie (Boisson *et al.*, 1999; Hartley *et al.*, 2013; Peryea, 1991). Ces études ont interprété ce phénomène de relargage de l'As comme une substitutions de PO_4^{3-} sur les sites d'adsorption du sol.

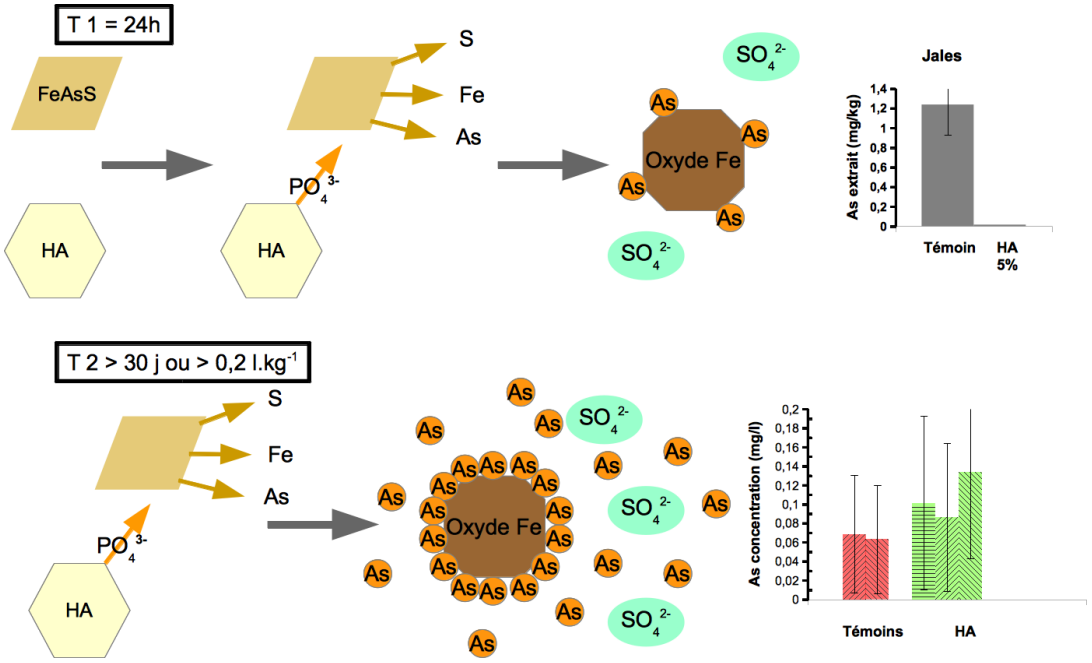


Figure 6.60 : Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation l'As lors de l'apport de HA au sol de Jales.

6.5.3.1.3 Mécanismes de fixations de Zn et Cd

L'apport de HA au sol de Jales et Saint-Laurent le minier, a permis de diminuer significativement les concentrations en Zn et Cd autant en batch qu'en colonnes de laboratoires.

Du fait de sa faible concentration, nous n'avons pas été en mesure de détecter et caractériser les phases minérales contenant du Cd avant et après l'apport d'amendement.

Les essais réalisés au MEB et à la FluoX, ont permis de mettre en évidence

les phases contenant du Zn.
Dans le sol de Jales, le Zn est sorbé sur les argiles mais pas les micas. Lors de l'apport de HA dans le sol, le Zn disparait des argiles pour se fixer sur les minéraux phosphatés secondaires. Des études antérieures ont montré qu'en présence d'hydroxyapatite en solution, le Zn peut précipiter sous forme de **hopeïte :** $Zn_3(PO_4)_2\,4H_2O$ (Oliva *et al.*, 2012).
De plus, la proportion en Zn à la surface du solide diminue par rapport à l'échantillon témoin, cela traduit une inclusion du Zn dans le réseaux cristallins des MPS.

D'autre part, nous avons pu constater en colonne de laboratoire, que la phase de diminution de la concentration en Ca libéré lors de la précipitation de minéraux phosphatés secondaires, était corrélée avec la diminution significative de la concentration en Zn dans les solutions de percolation. Cependant le ratio Zn/P n'est pas de 2/3, il doit donc y avoir un peu d'hopeïte et d'autres phosphates dans les MPS. Donc, l'apport d'hydroxyapatite dans les sol de Jales conduit à la formation de MPS et d'hopeïte et permet une immobilisation en colonne de laboratoire. Cette immobilisation semble également durable, puisque la concentration en Zn en colonnes de laboratoire, reste stable au moins 60 jours après cette précipitation.

Dans le sol de Saint-Laurent le Minier (figure 6.61), le Zn est présent sous forme de précipité à la surface des particules mais aussi dans les minéraux spécifique (ZnS, et $ZnCO_3$ ont été identifiés). Mais nous savons qu'une faible proportion de ce Zn est mobile puisque seulement 0,06% de la concentration totale est extractible au $CaCl_2$.
Les essais en batch et en colonnes de laboratoire ont révélé que l'hydroxyapatite était très performante pour immobiliser ce Zn. On pourrait donc penser que le Zn se fixe sur les minéraux phosphatés du sol de Saint-Laurent le Minier.
Cependant la formation de minéraux phosphatés secondaires, n'a pas eu lieu dans ce sol et la quantité de Zn en surface des minéraux augmente lors de l'apport de HA (essai en FluoX). On peut donc penser que la formation des minéraux secondaires mal cristallisés a été contrariée dans ce sol. De plus lors de l'apport de HA au sol, le pH augmente, ce qui favorise la précipitation de Zn. On peut donc penser que le Zn est alors sorbé à la surface des minéraux phosphatés mais aussi à la surface des minéraux du sol.

De plus, l'hydroxyapatite est moins efficace en batch pour le sol de Saint Laurent le minier par rapport au sol de Jales. Par contre en colonne, l'hydroxyapatite est

plus efficace pour le sol de Saint-Laurent le Minier, ceci peut être dû au fait que les éléments dans ce sol sont présents en grandes quantités mais ne sont que peu disponibles. La concentration en solution est donc plus faible et les reprécipitations sont plus lentes. Lee *et al.* (2005) ont montré que la vitesse de sorption du Zn sur les hydroxyapatites était dépendante de la concentration de celui-ci dans la solution. Plus la concentration en Zn est importante, plus la sorption sur les hydroxyapatites est rapide.

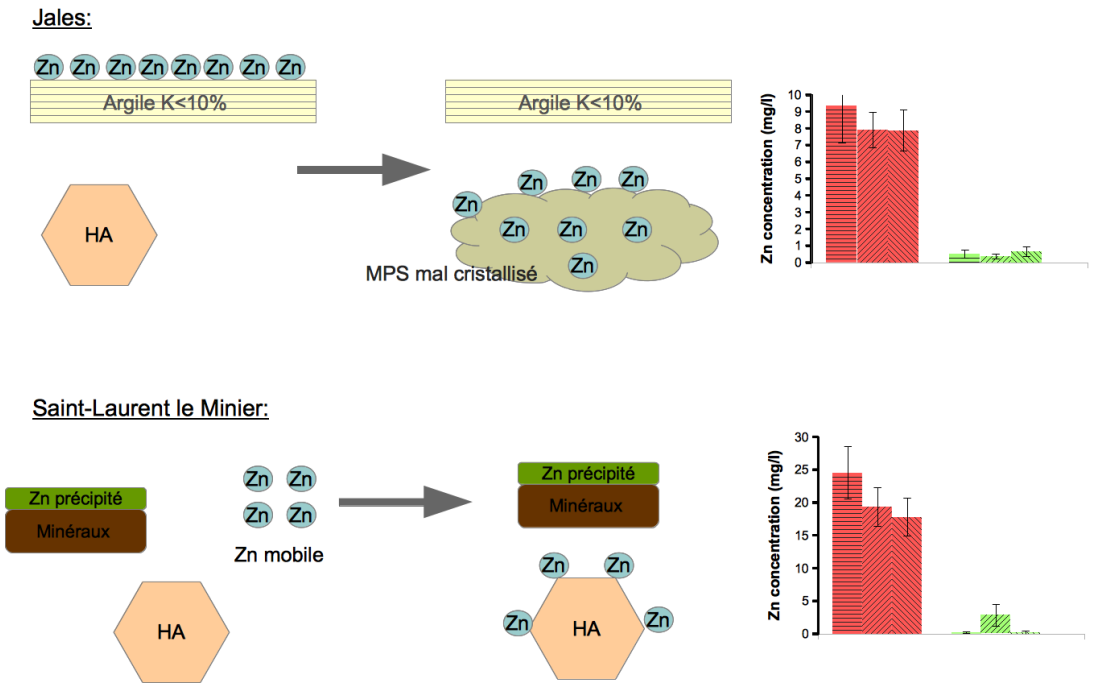


Figure 6.61 : Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation de Zn lors de l'apport de HA aux sols de Jales et Saint-Laurent le Minier.

L'immobilisation du Zinc peut alors se produire grâce à plusieurs mécanismes, en accord avec les processus proposés dans la bibliographie, pour expliquer l'immobilisation du Zn : (i) des processus d'échange d'ions à la surface de l'hydroxyapatite (peut être le cas à Saint-Laurent le Minier), (ii) formation de complexes à la surface (cas de Jales), (iii) précipitation des phosphates de métaux amorphes, iiii) substitution du Ca dans l'hydoxyapatite par d'autres métaux pendant la recristallisation (Kumpiene *et al.*, 2008).

6.5.3.1.4 Mécanismes de fixations du Pb

Dans le sol de Jales, le Pb a difficilement été détecté, mais nous avons pu en détecter une partie sous forme d'oxyde de Fe. Suite à l'apport de HA au sol nous

avons également trouvé de nouvelles preuves de la présence de Pb sur les oxydes de Fe.
Les résultats obtenus en batch ont laissé penser que l'immobilisation du Pb été effective. Cependant, en colonnes de laboratoire, nous avons constaté un fort relargage du Pb.

Pour le sol de Saint-Laurent, les phases contenant du Pb sont les précipités de Zn, Pb et de Ca ainsi que des sulfures et des carbonates (tableau 6.8). Ainsi, la concentration en Pb mobile est beaucoup plus faible que dans le sol de Jales. De plus, la concentration totale en Arsenic est très faible dans ce sol, et la fraction mobile est quasi nulle. Il n'y a donc pas d'ETs concurrents pour la fixation du Pb sur les hydroxyapatites (figure 6.62).
Comme la proportion en Pb en surface des minéraux ne varie pas lors de l'apport de HA au sol de Saint-Laurent le Minier, il n'est donc pas piégé a l'interieur des minéraux phosphatés. Il pourrait donc être en surface des minéraux phosphatés mais aussi précipité en surface des minéraux du sol.

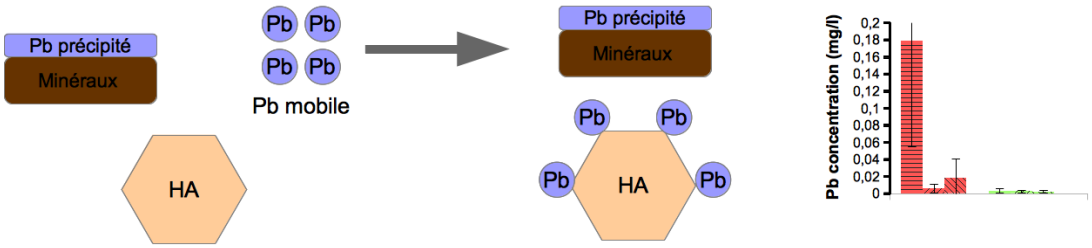


Figure 6.62 : Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation Du Pb lors de l'apport de HA au sol de Saint-Laurent le Minier.

6.5.3.2 Grenailles d'acier

La diminution de la mobilité de As, Cd, Zn et Pb en batch après apport de grenaille d'acier confirme les résultats obtenus lors études antérieures (Boisson-Gruppen, 1999; Sappin-Didier, 1995) autant en batch (figure 6.59) qu'en colonne de laboratoire (sauf pour Pb dans le sol de Saint Laurent le Minier).

Lors de l'apport au sol, la grenaille d'acier se solubilise et reprécipite sous forme d'oxydes de Fe et de Mn (Sappin-Didier, 1995). Les expérimentations en colonne de laboratoires montrent une libération de Fe et Mn en début d'expérience. Ceci peut être due à l'oxydation de la grenaille d'acier et la présence transitoire de Fe en solution avant la formation d'(hydr)oxydes $in - situ$ dans le processus d'im-

mobilisation.
Pourtant, lors de l'apport de Grenaille d'acier dans les sols, la proportion en fer à la surface des minéraux n'est pas augmentée. Les observations au MEB, montrent que la taille des oxydes de fer néoformés étaient de l'ordre de 5 à 10 μm, se qui alors rend difficile les observations. Les oxydes de fer néoformés sont probablement cachés au milieu des minéraux plus gros.

6.5.3.2.1 Mécanismes de fixation de l'As

L'apport de GA dans le sol de Jales, permet une immobilisation significative de l'As autant en batch qu'en colonne de laboratoire.
L'arsenic est présent sous forme de minéraux de type Arsénopyrite dans l'échantillon témoin du sol de Jales. Lors de l'apport de GA, on constate une diminution de la proportion en S en surface des minéraux, ainsi que la présence d'As sur les oxydes de Fe. Lors d'un apport de GA dans le sol, qui augmente significativement la quantité de fer total. L'As a plus d'affinité pour les oxydes de Fe, et migre vers ceux-ci.

L'extractibilité de l'As est généralement fortement corrélée avec le taux de fer dans le sol. Le fait que l'As est préférentiellement sorbé sur les oxydes de fer a également été montré lors des analyses au MEB et FluoX.
Dans la bibliographie la fixation de l'As dans des oxydes de fer a souvent été démontrée (Goldberg et Johnston, 2001; McKenzie, 1980; Raven *et al.*, 1998). Les mécanismes de fixation de l'As sur les oxydes ont été démontrés à l'aide de spectrométrie et d'essais de sorption (Goldberg et Johnston, 2001) et sont les suivants :

- Les formes composés de As^V (forme la plus répandue dans les sols), forment des complexes de sphères interne sur les oxydes de Fe ;

- tandis que les formes de As^{III}, forment des complexes de sphères internes et externes sur des oxydes de Fe amorphes.

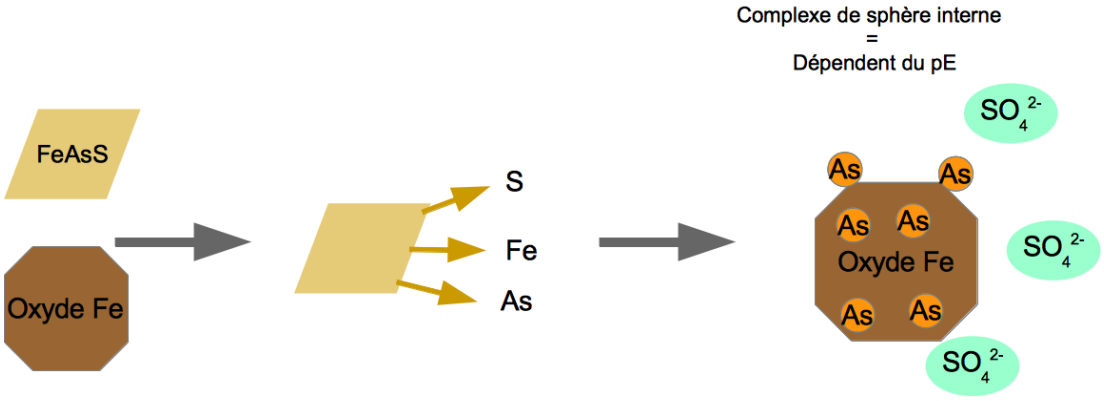


Figure 6.63 : Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation l'As lors de l'apport de GA au sol de Jales.

6.5.3.2.2 Mécanismes de fixation de Zn et Cd

L'apport de GA au sol de Jales et Saint-Laurent le minier, a permis de diminuer significativement les concentrations en Zn et Cd autant en batch qu'en colonne de laboratoire.

Les essais réalisés au MEB et à la FluoX, ont permis de mettre en évidence les phases contenant du Zn.
Dans le sol de Jales, le Zn est sorbé sur les argiles. Lors de l'apport de GA dans le sol, le Zn disparait des argiles pour se fixer sur des oxydes de fer. La proportion en Zn à la surface du solide diminue par rapport à l'échantillon témoin. L'hypothèse est que lors de la dissolution de GA, il y a formation d'oxydes en présence de métal en solution (Cd, Zn), il y aurait alors formation d'oxydes avec incorporation des métaux (Cd, Zn) dans le réseau cristallin des oxydes nouvellement formés.

Sur le sol de Saint-Laurent le Minier, la quantité de Zn en surface des minéraux augmente lors de l'apport de GA (figure 6.64).
L'immobilisation du Zinc peut alors se produire grâce à plusieurs mécanismes, en accord avec les processus proposés dans la bibliographie, pour expliquer l'immobilisation du Zn :

- La co-précipitation du Zn avec les oxydes de fer formés $in - situ$, est le processus qui explique le mieux le phénomène observé dans le sol de Jales (équation 6.3).
- Adsorption du Zn sur les oxydes de fer est, quant à lui, le processus expliquant le phénomènes observé pour l'immobilisation du Zn dans le sol de

Saint-Laurent le Minier (équation 6.2).

Hypothèses des mécanismes suite à l'hydrolyse de la grenaille d'acier :

$$FeOOH + Zn \rightarrow Fe - O - Zn \qquad Adsorption\ spécifique\ (complexation) \quad (6.2)$$

$$FeO + Zn^{2+} + H_2O \rightarrow (Fe, Zn)OOH \qquad Co - précipitation \qquad (6.3)$$

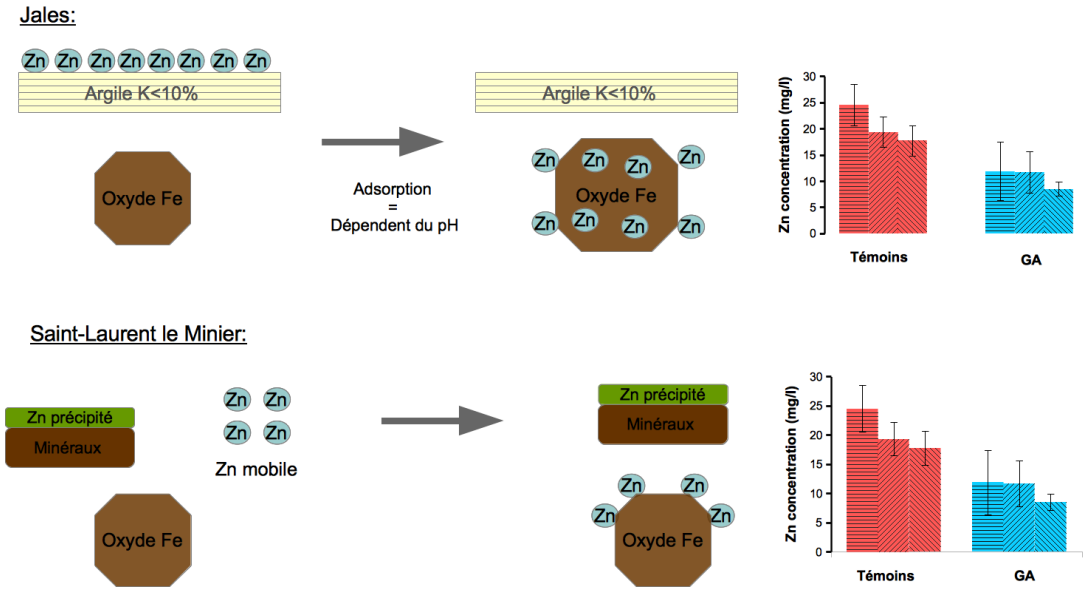


Figure 6.64 : Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation du Zn lors de l'apport de GA aux sols de Jales et Saint-Laurent le Minier.

6.5.3.2.3 Mécanismes de fixation du Pb

Dans l'échantillon de Jales témoin, le Pb a été détecté sur les oxydes de Fe. Lors d'un apport de GA dans ce sol, la proportion de Pb en surface des particules de sol n'a pas été modifiée.

Malgré la faible proportion de Pb dans ce sol, quelques oxydes de Fe contenant du Pb ont été détectés. On peut donc penser que l'apport de GA dans le sol de Jales, n'a pas modifié les phases porteuses de Pb.

Lors des essais en batch, l'immobilisation du Pb a été de l'ordre de 20% par rapport au témoin. Cependant, nous avons constaté un relargage de Pb en colonne de laboratoire.

La dissolution des minéraux de type Arsénopyrite, peut libérer des sulfates (SO_4^{2-})dans la solution (figure 6.65).

Comme le Pb est connu pour former des complexes solubles avec les sulfates (Abumaizar et Khan, 1996; Arnfalk *et al.*, 1996; Knechtenhofer *et al.*, 2003), on peut donc penser que ces complexes se forment lors de la dissolution d'arsénopyrite. Ce phénomène a également été constaté dans la bibliographie, Hartley *et al.* (2004) ont également constaté un relargage de Pb en colonne de laboratoire, lors de l'apport d'oxydes de Fe en présence d'As dans le sol.

Pour Saint-Laurent, le Pb pourrait se fixer sur les oxydes de Fe en l'absence d'élément concurent (As).

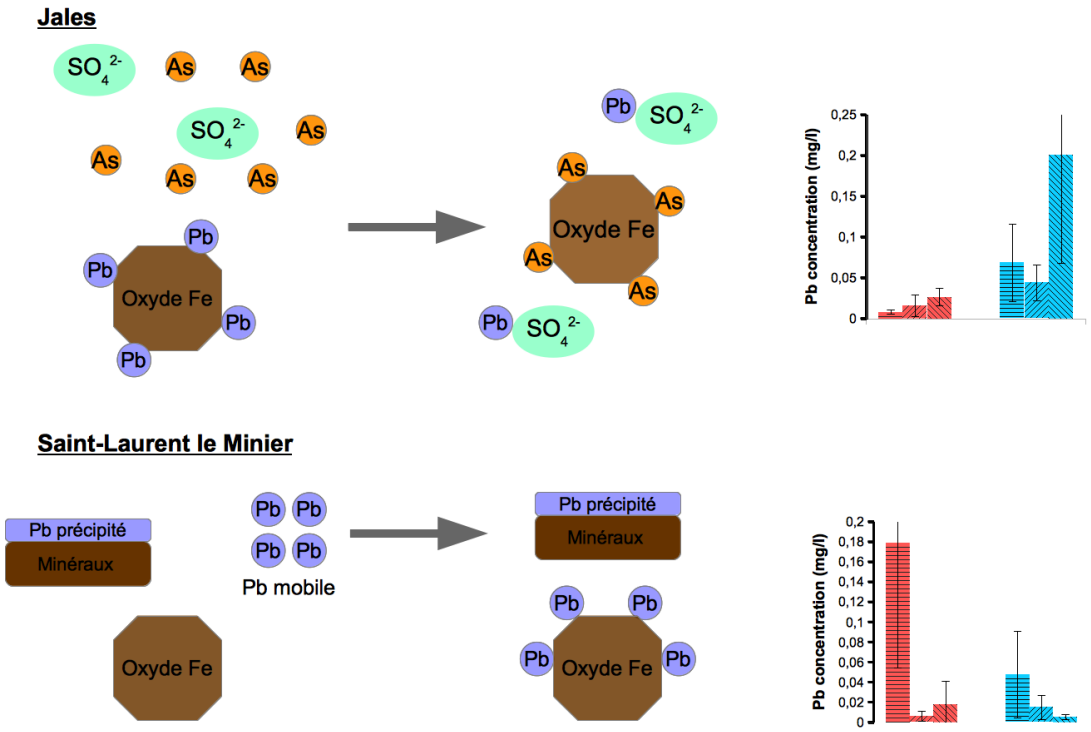


Figure 6.65 : Schéma conclusion des mécanismes d'immobilisation du Pb lors de l'apport de GA aux sols de Jales et Saint-Laurent le Minier.

6.5.4 Durabilité de l'immobilisation

Les expériences en colonnes de laboratoire permettent d'évaluer la durabilité de l'immobilisation, du fait du temps de l'étude (90 jours) mais également du fait des apports d'eau réguliers, qui implique une accélération des processus ($\approx$ à trois ans sous un climat océanique).

Nous avons pu constater une augmentation de la quantité de percolat lors de l'ajout de HA et GA sur le sol de Saint-Laurent le Minier. Même si la quantité de

percolat augmente, la diminution de la concentration en Zn est telle que l'ajout des amendements diminue la quantité lixiviée en 90 jours d'expérience par rapport au témoin. Dans les deux cas, la diminution de la concentration en Zn dans le lixiviat, ne compense pas l'augmentation de la quantité de celui-ci. On peut donc dire que l'ajout de GA et HA sur le sol de Saint-Laurent permet de diminuer le flux d'éléments lixiviés.

Il faut rappeler qu'en plein champ, les amendements sont mélangés avec l'horizon de surface (0-20 cm). L'augmentation de la quantité d'eau lixiviée de ces premiers centimètres pourrait jouer un rôle mineur dans la lixiviation totale. Dans ce cas, la concentration en Zn dans le lixiviat serait le seul facteur déterminant les risques liés au transfert vers les horizons profonds.

En colonne de laboratoire la concentration en Zn est stable une fois immobilisé par l'hydroxyapatite, ce qui laisse penser que l'immobilisation est durable.
On constate une diminution progressive de la concentration en Zn libéré par les colonnes de laboratoire lors de l'apport de grenaille d'acier. Le processus de transformation des phases primaires en phases secondaires est évolutif avec le temps. Ceci impliquerait que le temps soit un facteur important dans l'immobilisation des métaux. Dans des études en laboratoires et en plein champ, il a en effet été montré que l'immobilisation des métaux par la grenaille d'acier augmente avec le temps (Boisson *et al.*, 1999; Iskandar, 2000).

6.5.5 Immobilisation en bacth vs. immobilisation en colonne

Pour Zn et Cd, nous avons pu constater que les essais en batch et en colonnes de laboratoire, suite à l'apport des amendements aux sols, permettaient d'émettre des conclusions similaires.

En revanche, dans le cas de As suite à l'apport de HA, les essais en batch, montraient une immobilisation totale de l'As. Alors que les essais en colonnes ont permis de montrer un relargage de celui ci. Donc, dans le cas d'une cinétique de dissolution lente les batch ne sont pas capable de représenter la réalité.

En conclusion, nous avons constaté que dans le cas de As (lors de l'apport de HA) et Pb (lors de l'apport de HA et GA), les essais en batch pouvaient conduire à une surestimation de l'immobilisation, voir même à une erreur d'interprétation des mécanismes.

Chapitre 7

Conclusion générale

La contamination étendue des sols par les éléments traces (ETs) en provenance de diverses industries et le transfert de ces éléments vers les différents compartiments de l'environnement ont été beaucoup étudiés au cours des deux dernières décennies. Les flux d'éléments traces qui transitent dans les sols vers les nappes d'eau souterraines sont des paramètres d'entrée importants pour prévoir le devenir de ces polluants et évaluer le risque de contamination des ressources en eau.

Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse étaient de tester des méthodes, existantes ou novatrices, permettant de mesurer les flux massiques d'éléments traces en milieu saturé et non saturé. Nous voulions à l'échelle du laboratoire, répondre à plusieurs questions :

Lors du prélèvement de la solution de sol,

- Quel est l'effet de la succion sur le comportement des métaux en solution dans les sols ?
- Quels sont les paramètres pédo-physico-chimiques qui influencent le transport des éléments traces dans les sols ?
- Comment ce transfert peut-il évoluer dans le temps ?

Les objectifs de la thèse étaient donc de :

- Proposer une méthode nouvelle pour estimer les flux d'ETs
- Utiliser cette méthodologie pour suivre les flux d'éléments traces après leur immobilisation par une technique de réhabilitation (immobilisation in-situ).

Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthodes normalisées qui permettent de répondre à ces questions, notamment en milieu non-saturé. En effet, les tests de lixiviation en batch ou en colonnes à percolation ascendante, utilisés actuellement pour estimer les flux, ne sont représentatifs que des transferts en milieu saturé.
Notre travail a donc consisté à élaborer une série d'expérimentations à l'échelle du laboratoire pour obtenir le maximum d'informations sur la façon la plus appropriée d'estimer ces flux.
Cette méthodologie repose sur des essais de percolation/lixiviation en colonne saturée et non-saturée. Le long de la colonne, sont positionnés des échantillonneurs, connectés entre eux et reliés à un dispositif de prélèvement sous vide. Ceci permet d'assurer des conditions non-saturées en permanence. La première phase d'essai a consisté à tester différents types de préleveurs. Les flux obtenus ont été comparés aux flux d'Ets mesurés en sortie de colonne. Ces tests ont été réalisés sur un substrat artificiel contaminé par de l'arsenic, du chrome et du zinc. Cette première phase d'essai de lixiviation/percolation a montré la difficulté d'étudier ces flux, due notamment à la grande complexité du substrat étudié, mais également à la variabilité des résultats en fonction de la technique de prélèvement utilisée.

Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec des méthodes de lixiviation normalisées comprenant batch et colonne saturée. Cette étape a été effectuée sur les colonnes de substrat artificiel mais aussi sur des colonnes de cendres. Une comparaison impliquant uniquement les colonnes non saturées et batch a été effectuée sur deux sols contaminés provenant de sites miniers. Et enfin, la dernière étape a consisté à tester la colonne de laboratoire non-saturée développée précédemment pour étudier l'immobilisation des ETs, lors de l'apport d'amendements minéraux, technique utilisée pour la réhabilitation des sols pollués. Cette étape a été appliquée uniquement sur les sols miniers contaminés.

Ces différentes expérimentations nous ont aidés à caractériser les phénomènes responsables de la lixiviation des éléments traces et ainsi permis une estimation à long-terme des flux. Ces résultats ouvrent des perspectives nouvelles dans le domaine de l'étude des risques de pollutions des eaux souterraines.

Processus liés à l'écoulement

Les processus d'écoulement de la solution de sol sont des paramètres essentiels pour l'estimation du transfert des ETs vers les eaux souterraines. Durant cette thèse nous avons pu identifier plusieurs phénomènes liés à ces écoulements qui ont un effet significatif sur la chimie de la solution.

Afin de tester les effets de la succion, la solution de sol a été prélevée par des Rhizons® connectés à différents préleveurs : la seringue, le flux dévié et le préleveur sous vide.
Les résultats obtenus lors de l'expérience en statique (chapitre 4) montrent que pour As, Cr et Zn, les concentrations en solution prélevées sont constantes pour une saturation en eau variant entre 50 et 90%. Ceci indique que dans cette plage de saturation en eau, la succion n'est pas responsable des variations de concentrations.

Comme cela a déjà été observé dans la littérature (Di Bonito, 2005; Klute et Wagenet, 1986; Musy et Soutter, 1991), des vitesses variables d'écoulement ont été indirectement observées dans nos expériences. La présence de ce type d'écoulement a été mis en évidence par :

- La différence significative de concentration de la solution prélevée au même temps à la même profondeur ou à des profondeurs très proches (22 et 25 cm), mais également entre ces profondeurs et la sortie de la colonne ;

- La variabilité des valeurs des pics de concentrations entre différentes profondeurs.

Les différents préleveurs développés au cours de cette thèse n'ont pas permis de réduire cette incertitude, certainement en raison d'une plus faible efficacité de prélèvement. Il semble donc que le prélèvement type seringue reste le meilleur mode de prélèvement malgré la forte dépression exercée.
Nous pensons que les différences de chimie constatées sont dues au fait qu'une partie de l'eau s'écoule de manière rapide et se déplace au travers de chemins préférentiels, qui semble-t-il existent même dans un sable homogène, lors d'écoulements non saturés. Ces résultats indiquent nettement un écoulement non-uniforme au sein du substrat (Bloem *et al.*, 2009). Ainsi l'eau prélevée par des échantillonneurs ne correspond pas exactement à l'ensemble de l'eau se déplaçant dans le sol.
Toutefois, ces différences dans les colonnes entre les échantillonnages à 22 et 25

cm et les flux en sortie apparaissent beaucoup plus faibles que celles se produisant dans des conditions naturelles (Stutter *et al.*, 2005).
Ces phénomènes avaient déjà été mis en évidence mais n'avaient pas été, à notre connaissance, appliqués à l'estimation des flux d'éléments traces vers la nappe.

Nous soulignons aussi que l'incertitude associée au prélèvement est plus importante pour des éléments traces ajoutés en surface du sol par spikage, que pour des éléments majeurs déjà présents dans le sol. Outre le fait que ces travaux soulignent l'importance de l'utilisation de lysimètre en conditions non saturées, ils conduisent aussi à avoir une grande prudence lors de l'estimation de flux vers la nappe à partir de prélèvements classiques (en un point du profil) en zone non saturée.

Mécanismes géochimiques au cours de la lixiviation

La réactivité du substrat est également un phénomène important lors de la lixiviation des ETs. Cette réactivité est le résultat de l'effet combiné de la minéralogie et des conditions du milieu (pH, redox), qui peuvent évoluer dans le temps. Au cours nos études sur la lixiviation, différents mécanismes ayant un effet sur la chimie de la solution ont été identifiés.

Influence des cinétiques de dissolutions : rapide et lente

Tout d'abord, l'exemple du Na dans le substrat « cendres », montre que la concentration en solution peut être régie par deux phénomènes temporels : (i) la dissolution rapide de minéraux solubles (exemple de l'Halite NaCl) et (ii) dans un deuxième temps, des phénomènes de dissolution plus lents (Albite $NaAlSi_3O_8$). Ce sont ces derniers qui contrôlent la chimie des flux à long-terme car ils libèrent petit à petit les éléments dans la solution. Ces deux types de cinétiques ont pu être déterminées grâce à l'apport de la modélisation.

Dans le même substrat, nous avons pu constater que les concentrations (en $mol\ L^{-1}$) pouvaient être similaires entre les différentes échelles de lixiviation (batch, colonne ascendante et colonne non saturée) pour un même ratio L/S, c'est notamment le cas de As et Zn. Ceci traduit un pseudo-équilibre avec les minéraux du substrat durant toute la phase de dissolution. Dans ce cas, on peut

considérer qu'un équilibre entre la solution et les minéraux est alors atteint à toutes les échelles temporelles.

Réorganisation minéralogique

Les essais en batch stabilisés sur le substrat artificiel ont permis de montrer une évolution du substrat très importante, certainement due à une modification de la minéralogie avec le temps. Par exemple, dans un essai en batch, nous avons pu constater une différence très importante entre les concentrations à T=0 et T=60j entre la mesure de la concentration réalisée directement après la fabrication du mélange (sol/contaminant) (test (T=0)) et celle mesurée après un mois de stabilisation à 60% de la capacité de rétention en eau du sol (T=60 j). Les concentrations à T=60j sont de l'ordre de 100 fois inférieures à celles mesurées sur les échantillons à T=0. Ceci traduit une maturation du substrat ou une immobilisation des éléments traces par le substrat, qui n'aurait pas pu être appréhendée avec les essais d'extraction en batch normalisés car ils sont réalisés sur une durée limitée équivalent à T=0.

La minéralogie des substrats peut également évoluer lors de l'apport de nouvelles phases. En effet, il a été constaté, lors de l'apport d'hydroxyapatite ou de grenaille d'acier au sol minier de Jales, que la dissolution des minéraux de type Arsénopyrite était favorisée par l'apport d'hydroxyapatite dans ce sol. Après cette étape, une partie de l'arsenic reprécipite sous une autre forme minérale. Précisons que les deux phénomènes ont été mis en évidence sur des batch stabilisés, c'est à dire que la réorganisation minérale s'est fait sans écoulement d'eau et en milieu non saturé.

Comportement à long-terme

La prévision à long terme de la lixiviation des ETs d'un substrat est l'objectif majeur de ce type d'étude. Sur la base de nos résultats, nous avons pu identifier des tendances différentes pour chaque élément :

- En ce qui concerne l'arsenic, il est présent sous forme adsorbée, à de faibles concentrations dans de nombreuses situations. Ceci conduit, notamment dans les cendres ou dans les sols miniers contaminés étudiés, à une libération relativement constante et indépendante de la vitesse de transfert de l'eau. Les flux à long terme semblent donc pouvoir être extrapolés à partir d'expériences sur colonnes.

- En ce qui concerne le Zn, cette situation (libération constante de Zn) a été constatée dans un seul sol étudié, alors que pour les autres sols ou substrats, la lixiviation semble dépendre de la vitesse de transfert de l'eau ou de la saturation en eau du système. Ceci est montré grâce aux différences entre batch, colonne de percolation ascendante et colonne non saturée. Dans ce cas, l'utilisation comparée de ces échelles permet de définir s'il est possible d'obtenir des flux à long terme à partir des expériences de laboratoire.

- En revanche, la mobilité de Cr est régit par des phénomènes d'oxydo-réduction. Nous avons pu voir, lors de nos expériences que sa concentration en solution pouvait également être influencée par le pH. Dans ce cas, seul le modèle géochimique basé sur une caractérisation solide de la minéralogie et des expériences réalisées en conditions de pH et d'oxydo-réduction variables peut permettre une prévision à long-terme.

Conséquences de ces mécanismes (écoulement et géochimiques) sur les tests de lixiviation

L'objectif des tests de lixiviation est d'estimer le relargage à long-terme des ETs des substrats. Comme nous venons de le voir, les mécanismes d'écoulement et géochimiques ont une influence sur le comportement du substrat. Ces mécanismes sont donc à prendre en considération lors de la réalisation d'essais de lixiviation.

Lorsque des phénomènes de dissolutions lentes interviennent, il apparaît donc évident que les tests en batch ne permettent pas de mettre en évidence le comportement à long terme du substrat. En effet, les mécanismes de dissolution des minéraux en batch sont essentiellement régis par des mécanismes de dissolution rapide et peuvent donc cacher des cinétiques de dissolution plus lentes qui sont responsables de la lixiviation à long terme.
Ces différences sont aussi liées aux mécanismes de mise en contact entre la phase liquide et la phase solide. En effet, les lixiviations en milieu dispersé agité (batch), provoquent la désagrégation des particules de sol au cours de l'agitation. Ce phénomène conduit à la transformation du sol avec comme conséquence la modification des propriétés de relargage du sol, donc du terme source de la pollution.

Les colonnes de percolation, quant à elles, sont aptes à identifier si la concentration dépend du ratio L/S. C'est notamment le cas pour Zn et As (dans le sub-

strat « cendre ») dont les concentrations similaires entre les différentes échelles d'études. Dans ce cas, la colonne ascendante peut alors être utilisée pour simuler des scenarii de lixiviation à plus long terme (ou ratio L/S plus grand). Cependant, lorsque des phénomènes de cinétiques interviennent, les concentrations ne sont, alors, pas dépendantes du ratio L/S et le facteur temps devient le paramètre le plus important. Dans ce cas, les concentrations ne peuvent plus être extrapolées. Le modèle de transport géochimique peut alors être utilisé, car il permet d'identifier les phénomènes cinétiques responsables de la lixiviation pour les différents scenarii.
Cependant, il reste encore des informations à acquérir. En premier lieu, des analyses de caractérisation de la minéralogie doivent être menées, comme ceci est montré par d'autres auteurs (Izquierdo et Querol, 2012; Tiruta-Barna *et al.*, 2006), la caractérisation physique du substrat en DRX n'est pas suffisante, il faudrait donc réaliser des analyses en Fluorescence X. En deuxième lieu, les scénarii de lixiviation proposés lors de simulation ne tiennent pas compte d'éventuels changement de conditions physico-chimiques (par exemple pH, redox...) qui ont une influence significative sur l'évolution de la lixiviation. Il convient donc de tester ces conditions.

Conséquences sur l'immobilisation

La technique d'immobilisation in-situ consistant à diminuer la mobilité, la biodisponibilité des ETs est une technique utilisée pour réhabiliter des sols pollués. Différents amendements sont disponibles suite à de nombreux travaux réalisés depuis une vingtaine d'années.
Généralement, les études d'immobilisation s'intéressent aux effets de l'immobilisation sur les transferts des contaminants vers les plantes, sur la concentration en contaminant extractible ou sur les effets écotoxicologiques. Peu de recherches ont étudié l'effet de l'immobilisation sur les flux d'ETs vers les eaux souterraines.

Deux types d'amendements minéraux ont été testés en colonne de laboratoire non-saturée dans le but d'étudier l'évolution de l'immobilisation : l'hydroxyapatite (HA, 5%) et la grenaille d'acier (GA, 1%).
Ces amendements ont permis de diminuer significativement la lixiviation de Zn et Cd sur des sols miniers de Jales et Saint-Laurent le Minier en les immobilisant. Mais un relargage significatif de As et Pb lors de l'apport de HA au sol de Jales et un relargage de Pb lors de l'apport de GA a été constaté. Nos résul-

tats montrent donc, comme cela a été précisé dans la littérature (Hanauer *et al.*, 2012; Kumpiene, 2010), que l'apport d'amendements dans un sol ne permet pas une immobilisation de tous les éléments polluants, sur tous les types de sols.
Les résultats très complexes provenant des essais en batch et en colonne n'ont pu être éclaircis qu'à l'aide de l'étude conjointe de la phase solide et des percolats. Nous avons mis en évidence des évolutions minéralogiques décisives qui expliquent a posteriori les mécanismes géochimiques mis en jeu et ainsi les différences observées entre les ETs et entre les sols, mais aussi entre batch et colonne.
Il semble tout de même que les connaissances acquises par nos travaux et ceux de la littérature ne soient pas assez avancées pour prévoir a priori l'effet d'un amendement sur la lixiviation des ETs dans les sols.
Il est donc nécessaire de réaliser des tests préliminaires, afin de tester l'efficacité de différents amendements, si l'on souhaite caractériser l'immobilisation à long-terme. Ceci est nécessaire, car les phénomènes de dissolution lente (cas de la dissolution des minéraux de type arsénopyrite dans le sol de Jales) peuvent ne pas être estimés si les tests ne sont pas appropriés.
A l'inverse, nous avons pu déterminer que l'immobilisation de Zn et Cd dans les sols de Jales et Saint-Laurent le minier pouvait être durable car la solution de percolation a atteint un état stable au delà d'un ratio L/S de 0,2.

Dans cette étude, cette caractérisation à long-terme a été rendue possible grâce au couplage entre des méthodes chimiques et des méthodes physiques. Lors des expériences d'immobilisation nous avons réalisé des analyses des phases solides (MEB-EDS ou WDS et Fluorescence X). Cette démarche, est peu utilisée à notre connaissance. Seuls Seaman *et al.* (2001) et Chen *et al.* (2007) ont réalisés des expériences similaires, qui ne sont pas complétées d'une étude en colonnes non saturées.
Seul le couplage des approches chimiques et approches physiques permet une compréhension des mécanismes, dans les conditions les plus proches du milieu naturel, c'est à dire en condition non-saturée.

Perspectives :

L'expérience acquise au cours de ces travaux peut contribuer à l'élaboration d'une méthodologie relative à l'étude des mécanismes de transfert dans les sites pollués par des ETs.

Quelle perspective pour l'approche couplée ?

Dans ce travail, l'approche couplée entre des méthodes chimiques (extraction, lixiviation) et des méthodes physiques (analyses microscopiques) a été abordée. Pour avoir une vision plus complète, il serait intéressant de réaliser plusieurs points de mesures physiques au cours du temps, afin de suivre les transformation minéralogiques sur de plus longue durée. Comme l'ont montré Chen *et al.* (2007) une cristallisation complète de la pyromorphite a lieu, dans le sol, au bout de 90 jours de stabilisation, il est donc évident que le processus d'immobilisation évolue avec le temps.
De plus, l'approche de modélisation géochimique, pourrait apporter une vision à plus long-terme de l'effet de l'immobilisation. En effet, si une caractérisation minéralogique poussée est menée, l'aspect modélisation pourrait permettre de simuler la lixiviation à long-terme dans des conditions chimiques pouvant évoluer (changement de pH, d'oxydo-réduction...).

Quelle perspective pour la colonne de laboratoire ?

Lors d'essais réalisés en parallèle, nous avons testé la colonne de laboratoire en extérieur. Une portion de sol non perturbé a été prélevé selon la technique présentée en section 3.3, puis la colonne a été appareillée et réinsérée dans le sol dans le trou réalisé pour le prélèvement. Les premiers résultats obtenus avec ce "mini lysimètre" ont montré que la quantité d'eau récoltée en bas de colonne était en accord avec l'apport d'eau par les évènements pluvieux. Ce dispositif pourrait être une technique préliminaire à l'essai en plein champ afin de montrer si l'immobilisation est effective en conditions naturelles (de température, de pluviométrie et de qualité de la solution).

Evolution des substrats lors de l'apport de nouvelles phases minérales

Comme nous l'avons vu pour le substrat artificiel, le mélange de differents minéraux de solubilité connues, conduit à des comportements inexpliqués. Par exemple, la concentration en Cr extractible dans le substrat artificiel est beaucoup plus faible que la concentration extraite d'un mélange $Cr_2K_2O_7$- sable (résultats présentés en annexe). Afin de comprendre ce comportement, des experiences de cinétiques de dissolution à pH variable devraient être réalisées en complément de l'approche "chimie-physique-modèle".

Références

Abumaizar R. et Khan L. I. (1996) Laboratory investigation of heavy metal removal by soil washing. *Journal of the Air & Waste Management Association* **46**, 765–768.

ADEME (2012). Techniques et filières de traitement des sols et des eaux souterraines pollués en france. Technical report.

Adriano D., Wenzel W., Vangronsveld J. et Bolan N. (2004) Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* **122**, 121–142.

Ahnstrom Z. et Parker D. (1999) Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society of America Journal* **63**, 1650.

Ahnstrom Z. A. et Parker D. R. (2001) Cadmium reactivity in metal-contaminated soils using a coupled stable isotope dilution-sequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 121–126.

Al-Abed S. R., Jegadeesan G., Purandare J. et Allen D. (2008) Leaching behavior of mineral processing waste : Comparison of batch and column investigations. *Journal of Hazardous Materials* **153**, 1088–1092.

Alloway B. (1995) *Heavy metals in soils.* Number second edition in Blachie academic and professionanl.

Appelo C. A. J., Van Der Weiden M. J. J., Tournassat C. et Charlet L. (2002) Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3096–3103.

Armstrong A. C., Leeds Harrison P. B., Harris G. L. et Catt J. A. (1999) Measurement of solute fluxes in macroporous soils : techniques, problems and precision. *Soil Use and Management* **15**, 240–246.

Arnaud P., Chambaud G., Lissillour R. et Rouquerol F. (2004) *Chimie physique : cours et applications*. Paris : Dunod.

Arnfalk P., Wasay S. A. et Tokunaga S. (1996) A comparative study of cd, cr(III), cr(VI), hg, and pb uptake by minerals and soil materials. *Water Air Soil Pollut* **87**, 131–148.

Arnich N., Lanhers M.-C., Laurensot F., Podor R., Montiel A. et Burnel D. (2003) In vitro and in vivo studies of lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. *Environmental Pollution* **124**, 139–149.

Atteia O. (2005) *Chimie et pollutions des eaux souterraines*. Tec & Doc Lavoisier.

Baize D. et Tercé M. (2002) *Les Éléments traces métalliques dans les sols : Approches fonctionnelles et spatiales*. INRA.

Barna R., Fernandez A. et Hlavackova P. (2007) Assessment methodologies for copper and zinc mobility in a neutral synthetic soil : The influence of pH. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **306**, 56–67.

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

Basta N. et Gradwohl R. (2000) Estimation of cd, pb, and zn bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure. *Journal of Soil Contamination* **9**, 149–164.

Basta N., Gradwohl R., Snethen K. et Schroder J. (2001) Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *Journal of Environment Quality* **30**, 1222.

Beesley L., Moreno-Jiménez E., Clemente R., Lepp N. et Dickinson N. (2010) Mobility of arsenic, cadmium and zinc in a multi-element contaminated soil profile assessed by in-situ soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction. *Environmental Pollution* **158**, 155–160.

Bleeker P. M., Assunção A. G., Teiga P. M., de Koe T. et Verkleij J. A. (2002) Revegetation of the acidic, as contaminated jales mine spoil tips using a combination of spoil amendments and tolerant grasses. *Science of The Total Environment* **300**, 1–13.

Bloem E., Hogervorst F. et de Rooij G. (2009) A field experiment with variable-suction multi-compartment samplers to measure the spatio-temporal distribution of solute leaching in an agricultural soil. *Journal of Contaminant Hydrology* **105**, 131–145.

Boisson J., Mench M., Sappin-Didier V., Solda P. et Vangronsveld J. (1998) Short-term in situ immobilization of cd and ni by beringite and steel shots application to long-term sludged plots. *Agronomie* **18**, 347–359.

Boisson J., Mench M., Vangronsveld J., Ruttens A., Kopponen P. et De Koe T. (1999) Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives : Evaluation by means of chemical extractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **30**, 365–387.

Boisson J., Ruttens A., Mench M. et Vangronsveld J. (1999) Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. part 1. influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. *Environmental Pollution* **104**, 225–233.

Boisson-Gruppen J. (1999) *Rehabilitation des sols pollués en éléments traces par des amendements minéraux*. Thèse de Doctorat.

Bowman (1994) Rainfall simulator-grid lysimeter system for solute transport studies using large, intact soil blocks. *Journal of environmental quality* **23**, 815–822.

Brown S., Christensen B., Lombi E., Mclaughlin M., Mcgrath S., Colpaert J. et Vangronsveld J. (2005) An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of cd, pb, and zn in situ. *Environmental Pollution* **138**, 34–45.

Carpena J., Audubert F., Bernache D., Boyer L., Donazzon B., Lacout J. et Senamaud N. (1997) Apatitic waste forms : Process overview. *MRS Online Proceedings Library* **506**, null–null.

Carpéna J., Boyer L., Fialin M., Kiénast J.-R. et Lacout J.-L. (2001) Substitution couplee ca2+, PO43- ln3+, SiO44- dans la structure apatitique : stabilite de la fluor-britholite monosilicatee. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Series IIA Earth and Planetary Science* **333**, 373–379.

Carrillo-Gonzalez R., Simunek J., Sauvé S. et Adriano D. (2006) Mechanisms and pathways of trace element mobility in soils. *Advances in Agronomy*.

Catalano J. G., Huhmann B. L., Luo Y., Mitnick E. H., Slavney A. et Giammar D. E. (2012) Metal release and speciation changes during wet aging of coal fly ashes. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 11804–11812.

CGDD-SOeS (2013). Les sites et sols pollués en france en 2012, photographie issue de la base de données basol.

Chai J.-C., Onitsuk K. et Hayashi S. (2009) Cr(VI) concentration from batch contact/tank leaching and column percolation test using fly ash with additives. *J. Hazard. Mater.* **166**, 67–73.

Chen S., Xu M., Ma Y. et Yang J. (2007) Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **67**, 278–285.

Chowdhury M. R. I. et Mulligan C. N. (2011) Biosorption of arsenic from contaminated water by anaerobic biomass. *Journal of Hazardous Materials*.

Cornu S. et Clozel B. (2000) Extraction séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. analyse critique. pp. 179–189.

Corwin D. L. (2000) Evaluation of a simple lysimeter-design modification to minimize sidewall flow. *Journal of Contaminant Hydrology* **42**, 35–49.

Di Bonito M. (2005) *Trace Elements in Soil Pore Water : A comparison of sampling Methods*. Thèse de Doctorat, University of Nottingham.

Dingman S. L. (2002) *Physical Hydrology*. Prentice Hall.

Domínguez M. I., Carpena J., Borschnek D., Centeno M. A., Odriozola J. A. et Rose J. (2008) Apatite and portland/apatite composite cements obtained using a hydrothermal method for retaining heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* **150**, 99–108.

Donatello S., Fernández-Jiménez A. et Palomo A. (2012) An assessment of mercury immobilisation in alkali activated fly ash (AAFA) cements. *Journal of Hazardous Materials* **213–214**, 207–215.

Dong X., Ma L. Q., Gao B. et Li Y. (2011) Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. *Journal of Hazardous Materials*.

Duquette M.-C. (2010). Mesure de la concentration en métaux traces dans la solution de sol par la microlysimétrie. Technical report, Faculté des études supérieures et postdoctorales, Université de Montréal.

Escarré J., Lefèbvre C., Gruber W., Leblanc M., Lepart J., Rivière Y. et Delay B. (2000) Zinc and cadmium hyperaccumulation by thlaspi caerulescens from metalliferous and nonmetalliferous sites in the mediterranean area : implications for phytoremediation. *New Phytologist* **145**, 429–437.

Ettler V., Komárková M., Jehlička J., Coufal P., Hradil D., Machovič V. et Delorme F. (2004) Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions—implications for disposal and weathering in soil environments. *Chemosphere* **57**, 567–577.

Fevrier L. (2001) *Transfert d'un mélange Zn, Cd, Pb dans un dépôt fluvioglaciaire carbonaté. Approche en colonnes de laboratoire.* Text, Institut national des sciences appliquées de Lyon, Lyon.

Flury M. (1996) Experimental evidence of transport of pesticides through field soils - a review. *Journal of Environmental Quality* **25**, 25–45.

Flury M. et Flühler H. (1994) Susceptibility of soils to preferential flow of water : A field study. *water resources research*, 1945–1954.

Fruchter J. S., Rai D. et Zachara J. M. (1990) Identification of solubility-controlling solid phases in a large fly ash field lysimeter. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1173–1179.

Frérot H., Petit C., Lefèbvre C., Gruber W., Collin C. et Escarré J. (2003) Zinc and cadmium accumulation in controlled crosses between metallicolous and nonmetallicolous populations of thlaspi caerulescens (brassicaceae). *New Phytologist* **157**, 643–648.

Gaudet J. P., Jégat H., Vachaud G. et Wierenga P. J. (1977) Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand1. *Soil Science Society of America Journal* **41**, 665.

Geebelen W., Adriano D. C., Lelie D. v. d., Mench M., Carleer R., Clijsters H. et Vangronsveld J. (2003) Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils. *Plant and Soil* **249**, 217–228.

Geebelen W., Sappin-Didier V., Ruttens A., Carleer R., Yperman J., Bonguéboma K., Mench M., van der Lelie N. et Vangronsveld J. (2006) Evaluation of cyclonic ash, commercial na-silicates, lime and phosphoric acid for metal immobilisation purposes in contaminated soils in flanders (belgium). *Environmental Pollution* **144**, 32–39.

Geibe C., Danielsson R., Vanhees P. et Lundstrom U. (2006) Comparison of soil solution chemistry sampled by centrifugation, two types of suction lysimeters and zero-tension lysimeters. *Applied Geochemistry* **21**, 2096–2111.

Gerritse R. G. et van Driel W. (1984) The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils1. *Journal of Environment Quality* **13**, 197.

Ghorbel Ben Abid M. (2012) *Contamination métallique issue des déchets de l'ancien site minier de Jebel Ressas : modélisation des mécanismes de transfert et conception de cartes d'aléa post-mine dans un contexte carbonaté et sous un climat semi-aride. Evaluation du risque pour la santé humaine.* Thèse de Doctorat, GET - Géosciences Environnement Toulouse.

Goldberg S. et Johnston C. T. (2001) Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* **234**, 204–216.

González-Núñez R., Alba M., Orta M., Vidal M. et Rigol A. (2012) Remediation of metal-contaminated soils with the addition of materials – part II : Leaching tests to evaluate the efficiency of materials in the remediation of contaminated soils. *Chemosphere* **87**, 829–837.

Grathwohl (2003) *Guideline for grounwater risk assessment at contaminated sites (GRACOS).* Thèse de Doctorat.

Grathwohl P. et Susset B. (2009) Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests : Theory and data. *Waste Management* **29**, 2681–2688.

Gruzdkov D. Y., Shirkin L. A. et Trifonova T. A. (2009) Assessment of the migration of heavy metals in soils. *Moscow Univ. Soil Sci. Bull.* **64**, 182–188.

Guo G., Zhou Q. et Ma L. (2006) Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils : A review. *Environmental Monitoring and Assessment* **116**, 513–528.

Guyonnet D., Bodénan F., Brons-Laot G., Burnol A., Chateau L., Crest M., Méhu J., Moszkowicz P. et Piantone P. (2008) Multiple-scale dynamic leaching of a municipal solid waste incineration ash. *Waste Management* **28**, 1963–1976.

Haines B. L., Waide J. B. et Todd R. L. (1982) Soil solution nutrient concentrations sampled with tension and zero-tension lysimeters : Report of discrepancies1. *Soil Science Society of America Journal* **46**, 658.

Hanauer T., Jung S., Felix-Henningsen P., Schnell S. et Steffens D. (2012) Suitability of inorganic and organic amendments for in situ immobilization of cd, cu, and zn in a strongly contaminated kastanozem of the mashavera valley, SE georgia – i. effect of amendments on metal mobility and microbial activity in soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, n/a–n/a.

Hansen L. D., Silberman D. et Fisher G. L. (1981) Crystalline components of stack-collected, size-fractionated coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 1057–1062.

Hareeparsad S., Tiruta-Barna L., Brouckaert C. J. et Buckley C. A. (2011) Quantitative geochemical modelling using leaching tests : Application for coal ashes produced by two south african thermal processes. *Journal of Hazardous Materials* **186**, 1163–1173.

Hartley T. N., Macdonald A. J., McGrath S. P. et Zhao F.-J. (2013) Historical arsenic contamination of soil due to long-term phosphate fertiliser applications. *Environmental Pollution* **180**, 259–264.

Hartley W., Edwards R. et Lepp N. W. (2004) Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution* **131**, 495–504.

Hendershot W. H. et Courchesne F. (1991) Comparison of soil solution chemistry in zero tension and ceramic cup tension lysimeters. *Journal of Soil Science* **42**, 577–583.

Hettiarachchi G. M. et Pierzynski G. M. (2004) Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils : A review. *Environmental Progress* **23**, 78–93.

Hillel D. (1980) Fundamentals of soil physics. pp. 413pp.

Hlavackova P. (2005) *Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies.* Thèse de Doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Houben D., Pircar J. et Sonnet P. (2011) Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil : Effects on metal leaching and phytoavailability. *Journal of Geochemical Exploration* (0).

Iskandar I. K. (2000) *Environmental Restoration of Metals-Contaminated Soils.* Taylor & Francis.

Izquierdo M. et Querol X. (2012) Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash : An overview. *International Journal of Coal Geology.*

Jacques D. et Šimůnek J. (2005) User manual of the multicomponent variably-saturated flow and transport model HP1, description, verification and examples, version 1.0. *Waste and Disposal*, 79 pp.

Jego G. (2008) *Influence des activités agricoles sur la pollution nitrique des eaux souterraines. Analyses par modélisation des impacts des systèmes de grande culture sur les fuites de nitrate dans les plaines alluviales.* Thèse de Doctorat, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier.

Juste C. (1988) Apreciation de la mobilité et de la biodisponibilté des elements traces du sol. *Science du sol*, 103–112.

Kabata-Pendias A. (2010) *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition* (4 ed.). CRC Press.

Kabata-Pendias Alina (2000) *Trace elements in soils and plants* (Third Edition ed.). crs press.

Kalbe U., Berger W., Eckardt J. et Simon F.-G. (2008) Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. *Waste Management* **28**, 1027–1038.

Kasteel R., Pütz T. et Vereecken H. (2007) An experimental and numerical study on flow and transport in a field soil using zero tension lysimeters and suction plates. *European Journal of Soil Science* **58**, 632–645.

Keller C., Marchetti M., Rossi L. et Lugon-Moulin N. (2005) Reduction of cadmium availability to tobacco (nicotiana tabacum) plants using soil amendments in low cadmium-contaminated agricultural soils : A pot experiment. *Plant Soil* **276**, 69–84.

Keller C., McGrath S. P. et Dunham S. J. (2002) Trace metal leaching through a soil–grassland system after sewage sludge application. *Journal of Environment Quality* **31**, 1550.

Keller C. et Vedy J.-C. (1991) Apport de la lysimétrie sans tension pour l'étude des transferts de cu et cd dans les sols forestiers faiblement pollués. *Science du sol* **29**, 107–124.

Klute A. et Wagenet R. J. (1986). Water and solute flux. In *SSSA Book Series*. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy.

Knechtenhofer L. A., Xifra I. O., Scheinost A. C., Flühler H. et Kretzschmar R. (2003) Fate of heavy metals in a strongly acidic shooting-range soil : small-scale metal distribution and its relation to preferential water flow. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **166**, 84–92.

Kosugi K. et Katsuyama M. (2004) Controlled-suction period lysimeter for measuring vertical water flux and convective chemical fluxes. *Soil Science Societyof America*, 371–382.

Kowalik P. J. (2006) Drainage and capillary rise components in water balance of alluvial soils. *Agricultural Water Management* **86**, 206–211.

Krüger O., Kalbe U., Berger W., Simon F.-G. et Meza S. L. (2012) Leaching experiments on the release of heavy metals and PAH from soil and waste materials. *Journal of Hazardous Materials* **207–208**, 51–55.

Kumpiene J. (2010). Trace element immobilization in soil using amendments. In *Trace Elements in Soils* (Wiley ed.). Peter S. Hooda.

Kumpiene J., Lagerkvist A. et Maurice C. (2008) Stabilization of as, cr, cu, pb and zn in soil using amendments – a review. *Waste Management* **28**, 215–225.

Kumpiene J., Ore S., Renella G., Mench M., Lagerkvist A. et Maurice C. (2006) Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environmental Pollution* **144**, 62–69.

Kuo S., Lai M. et Lin C. (2006) Influence of solution acidity and CaCl2 concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils. *Environmental Pollution* **144**, 918–925.

Landry D. (2004) Laboratory leaching studies of oryzalin and diuron through three undisturbed vineyard soil columns. *Chemosphere* **54**, 735–742.

Laperche V. et Traina S. J. (1998). Immobilization of pb by hydroxylapatite. In *Adsorption of Metals by Geomedia* (Academic Press ed.). Everett A. Jenne.

Lee Y. J., Elzinga E. J. et Reeder R. J. (2005) Sorption mechanisms of zinc on hydroxyapatite : systematic uptake studies and EXAFS spectroscopy analysis. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 4042–4048.

Leguédois S., van Oort F., Jongmans T. et Chevallier P. (2004) Morphology, chemistry and distribution of neoformed spherulites in agricultural land affected by metallurgical point-source pollution. *Environ. Pollut.* **130**, 135–148.

Lenoble V. (2003) *Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants.* thesis, Université de Limoges.

Lewis J. et Sjöstrom J. (2010) Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* **115**, 1–13.

Lindsay M. B. J., Blowes D. W., Ptacek C. J. et Condon P. D. (2011) Transport and attenuation of metal(loid)s in mine tailings amended with organic carbon : Column experiments. *J. Contam. Hydrol.* **125**, 26–38.

Ma Q. Y., Traina S. J., Logan T. J. et Ryan J. A. (1993) In situ lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1803–1810.

Manceau A., Lanson B., Schlegel M. L., Harge J. C., Musso M., Eybert-Berard L., Hazemann J.-L., Chateigner D. et Lamble G. M. (2000) Quantitative zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Am J Sci* **300**, 289–343.

Manceau A., Marcus M. A. et Tamura N. (2002) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron x-ray techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **49**, 341–428.

McBride M. B. et Blasiak J. J. (1979) Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil1. *Soil Science Society of America Journal* **43**, 866.

McGrath D. (1996) Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *Science of The Total Environment* **178**, 37–44.

McGuire P. E. et Lowery B. (1994) Monitoring drainage solution concentrations and flux in unsaturated soil with a porous cup sampler and soil moisture sensors. *Ground water*, 356–3663.

McKenzie R. (1980) The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Soil Res.* **18**, 61–73.

Meissner R., Rupp H., Seeger J., Ollesch G. et Gee G. W. (2010) A comparison of water flux measurements : passive wick samplers versus drainage lysimeters. *European Journal of Soil Science* **61**, 609–621.

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

Mench M., Bussière S., Boisson J., Castaing E., Vangronsveld J., Ruttens A., Koe T. D., Bleeker P., Assunção A. et Manceau A. (2003) Progress in remediation and revegetation of the barren jales gold mine spoil after in situ treatments. *Plant and Soil* **249**, 187–202.

Mench M., Vangronsveld J., Beckx C. et Ruttens A. (2006) Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agricultural soil. *Environmental Pollution* **144**, 51–61.

Mench M., Vangronsveld J., Bleeker P., Ruttens A., Geebelen W. et Lepp N. (2006). Phytostabilisation of metal-contaminated sites. In J.-L. Morel, G. Echevarria, et N. Goncharova (Eds.), *Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils*, Number 68 in NATO Science Series, pp. 109–190. Springer Netherlands.

Michel K., Roose M. et Ludwig B. (2007) Comparison of different approaches for modelling heavy metal transport in acidic soils. *Geoderma* **140**, 207–214.

Montinaro S., Concas A., Pisu M. et Cao G. (2008) Immobilization of heavy metals in contaminated soils through ball milling with and without additives. *Chemical Engineering Journal* **142**, 271–284.

Moreno-Jiménez E., Beesley L., Lepp N. W., Dickinson N. M., Hartley W. et Clemente R. (2011) Field sampling of soil pore water to evaluate trace element mobility and associated environmental risk. *Environmental Pollution* **159**, 3078–3085.

Musy A. et Soutter M. (1991) *Physique du sol.* PPUR presses polytechniques.

Negim O., Mench M., Bes C., Motelica-Heino M., Amin F., Huneau F. et Coustumer P. L. (2012) In situ stabilization of trace metals in a copper-contaminated soil using p-spiked linz–donawitz slag. *Environ Sci Pollut Res* **19**, 847–857.

Nolan A. L., Zhang H. et McLaughlin M. J. (2005) Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques. *Journal of Environmental Quality* **34**, 496–507.

of the European Union O. J. (2006). Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.

Oliva J., Cama J., Cortina J., Ayora C. et De Pablo J. (2012) Biogenic hydroxyapatite (apatite II^{TM}) dissolution kinetics and metal removal from acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials* **213–214**, 7–18.

Oliva J., De Pablo J., Cortina J.-L., Cama J. et Ayora C. (2011) Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by apatite II^{TM} : Column experiments. *Journal of Hazardous Materials* **194**, 312–323.

Oste L. A., Dolfing J., Ma W.-c. et Lexmond T. M. (2001) Effect of beringite on cadmium and zinc uptake by plants and earthworms : More than a liming effect ? *Environmental Toxicology and Chemistry* **20**, 1339–1345.

Panfili F., Libert M.-F. et Manceau A. (2006) *Etude de l'évolution de la spéciation du zinc dans la phase solide d'un sédiment de curage contaminé, induit par phytostabilisation.* (Grenoble Thèses ; 119056). Grenoble : Atelier de reproduction des thèses.

Pardo M. et Guadalix M. (1996) Zinc sorption–desorption by two andepts : effect of pH and support medium. *European Journal of Soil Science* **47**, 257–263.

Parkhurst D. et Appelo C. (1999) User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, reaction-path, 1d-transport, and inverse geochemical calculations. pp. 312p.

Parsons M. B., Bird D. K., Einaudi M. T. et Alpers C. N. (2001) Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the penn mine base-metal slag dump, california. *Applied Geochemistry* **16**, 1567–1593.

Peryea F. J. (1991) Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate. *Soil Science Society of America Journal* **55**, 1301.

Phillips I. et Greenway M. (1997). Lead and cadmium availability in soils under waterlogged and air dry conditions. Berkeley, USA.

Piatak N. M., Seal II R. R. et Hammarstrom J. M. (2004) Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry* **19**, 1039–1064.

Plassard F. (2000) Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil : comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology* **42**, 99–111.

Qiu H., Gu H.-H., He E.-K., Wang S.-Z. et Qiu R.-L. (2012) Attenuation of metal bioavailability in acidic multi-metal contaminated soil treated with fly ash and steel slag. *Pedosphere* **22**, 544–553.

Rais D., Nowack B., Schulin R. et Luster J. (2006) Sorption of trace metals by standard and micro suction cups in the absence and presence of dissolved organic carbon. *J. Environ. Qual* **35**, 50–60.

Raven K. P., Jain A. et Loeppert R. H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite. kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 344–349.

Reynolds B., Stevens P. A., Hughes S. et Brittain S. A. (2004) Comparison of field techniques for sampling soil solution in an upland peatland. *Soil Use and Management* **20**, 454–456.

Richards B. (2000) Effect of sludge-processing mode, soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated loading. *Environmental Pollution* **109**, 327–346.

Roberto Terzano M. S. (2007) Assessing the origin and fate of cr, ni, cu, zn, pb, and v in industrial polluted soil by combined microspectroscopic techniques and bulk extraction methods. *Environmental science &amp ; technology* **41**, 6762–9.

Robinson B., Bolan N. S., Mahimairiraja S. et Clothier B. (2006). Solubility, mobility, and bioaccumulation of trace elements : Abiotic processes in the rhizosphere. In *Trace Elemnts in the Environment : Biochemistry, Biotechnology, and Bioremediation* (Taylor & Francis ed.). M.N.V. Prasad, Kenneth S. Sajwan, Ravi Naidu.

Robinson B. H., Leblanc M., Petit D., Brooks R. R., Kirkman J. H. et Gregg P. E. H. (1998) The potential of thlaspi caerulescens for phytoremediation of contaminated soils. *Plant and Soil* **203**, 47–56.

Roussat N., Méhu J., Abdelghafour M. et Brula P. (2008) Leaching behaviour of hazardous demolition waste. *Waste Management* **28**, 2032–2040.

Roy W. R. et Griffin R. A. (1984) Illinois basin coal fly ashes. 2. equilibria relationships and qualitative modeling of ash-water reactions. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 739–742.

Ruttens A., Adriaensen K., Meers E., De Vocht A., Geebelen W., Carleer R., Mench M. et Vangronsveld J. (2010) Long-term sustainability of metal immobilization by soil amendments : Cyclonic ashes versus lime addition. *Environmental Pollution* **158**, 1428–1434.

Ruttens A., Colpaert J., Mench M., Boisson J., Carleer R. et Vangronsveld J. (2006) Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II : Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching. *Environmental Pollution* **144**, 533–539.

Ruttens A., Mench M., Colpaert J., Boisson J., Carleer R. et Vangronsveld J. (2006) Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. i : Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and plant availability of metals. *Environmental Pollution* **144**, 524–532.

Ryan J. A., Zhang P., Hesterberg D., Chou J. et Sayers D. E. (2001) Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3798–3803.

Sappin-Didier V. (1995) *Utilisation de composés inorganiques pour diminuer les flux de métaux dans deux agrosystèmes pollués : etude des mécanismes impliqués par l'emploi d'un composé de fer.* thesis.

Sappin-Didier V., Brayette S., Jadé C., Baize D., Masson P. et Mench M. (2002). Phytodisponiblilité du cadmium pour le blé. role des paramètres pédologiques et agronomiques. In *Les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionelles et spatiales* (INRA editions ed.). D. Baize, M. Tercé coord.

Sappin-Didier V. L., Mench M. J., Gomez A. N. et Lambrot C. (1997). Use of inorganic amendments for reducing metal bioavailability to ryegrass and tobacco in contaminated soils. pp. 85–98. Science Reviews Ltd.

Sarret G., Balesdent J., Bouziri L., Garnier J.-M., Marcus M. A., Geoffroy N., Panfili F. et Manceau A. (2004) Zn speciation in the organic horizon of a contaminated soil by micro-x-ray fluorescence, micro- and powder-EXAFS spectroscopy, and isotopic dilution. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 2792–2801.

Sauvé S., Hendershot W. et Allen H. E. (2000) Solid solution partitioning of metals in contaminated soils dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1125–1131.

Seaman J. C., Arey J. et Bertsch P. M. (2001) Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *Journal of Environment Quality* **30**, 460.

Seuntjens P., Tirez K., Šimůnek J., van Genuchten M., Cornelis C. et Geuzens P. (2001) Aging effects on cadmium transport in undisturbed contaminated sandy soil columns. *Journal of Environment Quality* **30**, 1040.

Seyfried M. S. et Rao P. S. C. (1987) Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil : Preferential flow effects1. *Soil Science Society of America Journal* **51**, 1434.

Shi W.-y., Shao H.-b., Li H., Shao M.-a. et Du S. (2009) Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* **170**, 1–6.

Shuman L. M. (1975) The effect of soil properties on zinc adsorption by soils1. *Soil Science Society of America Journal* **39**, 454.

Shuman L. M. (1977) Adsorption of zn by fe and al hydrous oxides as influenced by aging and pH1. *Soil Science Society of America Journal* **41**, 703.

Sipos P., Németh T. et Mohai I. (2005) Distribution and possible immobilization of lead in a forest soil (luvisol) profile*. *Environ Geochem Health* **27**, 1–10.

Sivry Y. (2008) *Utilisation des isotopes stables de Cd, Zn, Cu, Ni et Pb pour quantifier le compartiment échangeable des éléments trace métalliques et de delta66Zn pour tracer les pollutions polymétalliques.* phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier.

Sivry Y., Munoz M., Sappin-Didier V., Riotte J., Denaix L., de Parseval P., Destrigneville C. et Dupré B. (2010) Multimetallic contamination from zn-ore smelter : solid speciation and potential mobility in riverine floodbank soils of the upper lot river (SW france). *European Journal of Mineralogy* **22**, 679–691.

Sivry Y., Riotte J., Sappin-Didier V., Munoz M., Redon P.-O., Denaix L. et Dupré B. (2011) Multielementary (cd, cu, pb, zn, ni) stable isotopic exchange kinetic (SIEK) method to characterize polymetallic contaminations. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 6247–6253.

Smith R. E. (1983) Approximate soil water movement by kinematic characteristics1. *Soil Science Society of America Journal* **47**, 3.

Sneddon I., Orueetxebarria M., Hodson M., Schofield P. et Valsamijones E. (2006) Use of bone meal amendments to immobilise pb, zn and cd in soil : A leaching column study. *Environmental Pollution* **144**, 816–825.

Sobanska S., Ledésert B., Deneele D. et Laboudigue A. (2000) Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **331**, 271–278.

Stutter M. I., Deeks L. K. et Billett M. F. (2005) Transport of conservative and reactive tracers through a naturally structured upland podzol field lysimeter. *Journal of Hydrology* **300**, 1–19.

Susset b. et Grathwohl P. (2008). Column leaching tests for groundwater risk assessment : Concept, interpretation of results, and reproducibility. Technical report, Center for applied geoscience, Eberhard-Karls-University of Tübingen, Germany.

Susset B. et Grathwohl P. (2011) Leaching standards for mineral recycling materials – a harmonized regulatory concept for the upcoming german recycling decree. *Waste Management* **31**, 201–214.

Tack F. M. (2010). Trace elements : General soil chemistry, principes and processes. In *Trace Elements in Soils* (Wiley ed.)., pp. 9–32. Peter S. Hooda.

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

Thomas G. W. et Phillips R. E. (1979) Consequences of water movement in macropores1. *Journal of Environment Quality* **8**, 149.

Tiruta-Barna L., Rakotoarisoa Z. et Méhu J. (2006) Assessment of the multiscale leaching behaviour of compacted coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 1466–1478.

Trolard F., Bourrié G. et Jaffrezic A. (2002). Distribution spatiale et mobilité des ETM en région d'élevage intensif. In *Les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionelles et spatiales* (INRA Editions ed.). D. Baize, M. Tercé coord.

Tóth. H. (2005) The kinetics of cd, pb and cr extraction from artificially polluted soils. *Microchemical Journal* **79**, 55–60.

van Genuchten M. T. (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils1. *Soil Science Society of America Journal* **44**, 892.

Vangronsveld J., Sterckx J., Van Assche F. et Clijsters H. (1995) Rehabilitation studies on an old non-ferrous waste dumping ground : effects of revegetation and metal immobilization by beringite. *Journal of Geochemical Exploration* **52**, 221–229.

Violi E. (2014). Communication personelle : Histoirique des procédés de traitements utilisés sur le minerai. saint-laurent le minier.

Voegelin A., Barmettler K. et Kretzschmar R. (2003) Heavy metal release from contaminated soils. *Journal of Environment Quality* **32**, 865.

Wang C., Li J., Sun X., Wang L. et Xiuyun Sun (2009) Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. *Journal of Environmental Sciences* **21**, 127–136.

Waterlot C., Pruvot C., Ciesielski H. et Douay F. (2011) Effects of a phosphorus amendment and the pH of water used for watering on the mobility and phytoavailability of cd, pb and zn in highly contaminated kitchen garden soils. *Ecological Engineering* **37**, 1081–1093.

Watmough S. A., Koseva I. et Landre A. (2013) A comparison of tension and zero-tension lysimeter and PRS^{TM} probes for measuring soil water chemistry in sandy boreal soils in the athabasca oil sands region, canada. *Water Air Soil Pollut* **224**, 1–13.

Wildenschild D. et Jensen K. H. (1999) Laboratory investigations of effective flow behavior in unsaturated heterogeneous sands. *Water Resour. Res.* **35**, 17–27.

Zhu Y., Fox R. H. et Toth J. D. (2002) Leachate collection efficiency of zero-tension pan and passive capillary fiberglass wick lysimeters. *Soil Science Society of America journal* **66**, 37–43.

Álvarez Ayuso E. et Garcia Sánchez A. (2003) Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental Pollution* **125**, 337–344.

Šimůnek J. et van Genuchten M. T. (2008) Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS. *Vadose Zone Journal* **7**, 782.

Annexes

Annexe A

Valeurs seuils d'entrée en décharge de type déchets inertes

Arrêté du 15/03/06 fixant la liste des types de déchets inertes admissibles dans des installations de stockage de déchets inertes et les conditions d'exploitation de ces installations

Tableau A.1 : Paramètres à vérifier lors du test de lixiviation et valeurs limites à respecter

PARAMÈTRES	EN MG/KG DE MATIÈRE SÈCHE
As	0.5
Ba	20
Cd	0.04
Cr total	0.5
Cu	2
Hg	0.01
Mo	0.5
Ni	0.4
Pb	0.5
Sb	0.06
Se	0.1
Zn	4
Fluorures	10
Indice phénols	1
COT sur éluat	500
FS (fraction soluble)	4 000

Annexe B

Annexe : Données experiementales de l'étude de lixiviation multiéchelle.

Voici les données expérimentales obtenues lors de l'étude d'immobilisation en batch et en colonne de laboratoire. Des batchs complémentaires composés des minéraux seul ont également été réalisés pour étudier leur comportement, mais n'ont pas été inclu dans les résultats du manuscrit.

Description des colonnes du tableau :

- R = Réplicats
- S= Substrat, S= substrat artificiel avec du sable seul, SA substrat artificiel contenant de l'argile, C = cendres, S1 = sable + Cr_2O_3, SA1 = sable + argile + Cr_2O_3, S2 = sable + $Cr_2K_2O_7$, SA2 = sable + argile + $Cr_2K_2O_7$, S3 = sable + $ZnCO_3$, SA3 = sable + argile + $ZnCO_3$, S4 = sable + As_2S_2, SA4 = sable + argile + As_2S_2 ;
- T : type d'experience : c = colonne, b= batch, a= colonne ascendante, S= batch saturé pour teneur en eau ;
- Stab1= temps de stabilisation du substrat en jours ;
- Stab2 = temps de contact entre le substrat et la solution d'extraction ;
- E = Extractant : ED= eau distillée, ER = eau robinet, Ca = CaCl2 ;
- $CaCl_2$ = Concentration CaCl2 (Molaire) ;
- tps = temps d'extraction en heure ;

- J= jours de prélèvement des colonnes, le jour 0 correspond au premier arrosage ;
- LS : ratio liquide/solide cumulé en $l\ kg^{-1}$;
- pH : pH mesuré dans les solution d'extraction pour les batchs (b) et dans la solution de percolation pour les colonnes (c) ;
- As, Zn, Cr, Cd, Fe, Cu, Pb, Ca, Mg, S et Mn : concentrations en ETs mesuré à l'ICP-OES dans la solution de percolation pour les colonnes ou dans la solution d'extraction pour les batchs en $mg\ l^{-1}$;

Tableau B.1 : Données des experiences d'immobilisation en batch et en colonne.

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	c	c	0	0	ED	0	0	0	0,001	0,08	0	1,33	24	0,032	12,0	17	1,43	4,62
1	c	c	0	0	ED	0	0	1	0,007	0,09	0	0,64	26	0,038	13,0	13	1,72	4,75
1	c	c	0	0	ED	0	0	2	0,007	0,04	0	1,92	17	0,043	13,2	14	1,97	4,62
1	c	c	0	0	ED	0	0	3	0,023	0,02	0	0,61	127	0,026	6,0	15	28,2	4,91
1	c	c	0	0	ED	0	0	4	0,028	0,04	0	0,62	122	0,044	5,7	20	38,9	5,57
1	c	c	0	0	ED	0	0	5	0,035	0,02	0	0,46	117	0,040	5,6	22	41,1	6,57
1	c	c	0	0	ED	0	0	6	0,040	0,02	0	0,17	130	0,042	5,8	25	44,9	6,81
1	c	c	0	0	ED	0	0	7	0,044	0,01	0	0,17	142	0,032	6,4	27	49,1	6,91
1	c	c	0	0	ED	0	0	9	0,048	0,01	0	0,20						6,9
1	c	c	0	0	ED	0	0	10	0,052	0,01	0	0,13	107	0,040	11,1	30	54,6	6,8
1	c	c	0	0	ED	0	0	11	0,055	0,01	0	0,15	110	0,051	12,0	31	58,1	6,48
1	c	c	0	0	ED	0	0	12	0,060	0,01	0	0,03	109	0,037	13,2	33	46,6	6,58
1	c	c	0	0	ED	0	0	13	0,063	0,01	0	0,06	158	0,067	13,4	31	47,0	6,35
1	c	c	0	0	ED	0	0	16	0,071	0,01	0	0,00	130	0,085	6,3	17	37,3	6,28
1	c	c	0	0	ED	0	0	17	0,074	0,01	0	0,00	106	0,013	10,4	20	42,1	6,36
1	c	c	0	0	ED	0	0	19	0,077	0,01	0	0,00	142	0,130	10,5	22	43,5	
1	c	c	0	0	ED	0	0	21	0,079	0,01	0	0,01	104		11,0	24	47,0	6,3
1	c	c	0	0	ED	0	0	23	0,083	0,01	0	0,00	105	0,057	11,4	27	49,7	6,52
1	c	c	0	0	ED	0	0	25	0,086	0,01	0	0,01	111	0,012	12,2	30	45,7	6,44
1	c	c	0	0	ED	0	0	26	0,089	0,01	0	0,26	104	0,016	10,8	28	50,1	6,6
1	c	c	0	0	ED	0	0	27	0,091	0,01	0	0,05	147	0,878	10,5	27	48,5	

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	c	c	0	0	ED	0	0	30	0,095	0,01	0	0,02	138	0,050	10,2	26	47,3	6,89
1	c	c	0	0	ED	0	0	31	0,096	0,01	0	0,12	136	0,017	6,3	25	43,0	7,11
1	c	c	0	0	ED	0	0	32	0,098	0,01	0	0,01	134	0,028	6,1	24	40,0	7,82
1	c	c	0	0	ED	0	0	33	0,099	0,00	0	0,10	123	0,022	5,6	22	36,7	7,82
1	c	c	0	0	ED	0	0	34	0,101	0,01	0	0,03	114	0,040	12,4	22	63,9	7,96
1	c	c	0	0	ED	0	0	36	0,103	0,01	0	0,00		0,026	12,1	21	60,7	8,08
1	c	c	0	0	ED	0	0	37	0,105	0,00	0	0,05	119	0,015	12,8	19	60,4	8,3
1	c	c	0	0	ED	0	0	38	0,106	0,01	0	0,00	141	0,018	13,4	19	60,0	8,06
1	c	c	0	0	ED	0	0	39	0,108	0,00	0	0,00	140		13,7	18	59,4	
1	c	c	0	0	ED	0	0	40	0,109	0,01	0	0,00	111	0,014	12,9	16	55,6	8,25
1	c	c	0	0	ED	0	0	41	0,109	0,00	0	0,00	121	0,011	13,9	17	58,6	
1	c	c	0	0	ED	0	0	44	0,113	0,01	0	0,01	114	0,011	14,1	16	57,2	8,29
1	c	c	0	0	ED	0	0	46	0,116	0,01	0	0,00	152	0,006	14,3	14	55,4	
1	c	c	0	0	ED	0	0	49	0,120	0,00	0	0,04	150	0,001	14,2	13	52,3	
1	c	c	0	0	ED	0	0	51	0,122	0,01	0	0,00	144	0,005	14,2	12	50,1	
1	c	c	0	0	ED	0	0	58	0,132	0,01	0	0,00	135	0,001	14,0	10	46,6	
1	c	c	0	0	ED	0	0	59	0,143	0,01	0	0,00	125	0,001	13,1	12	40,6	
2	c	c	0	0	ED	0	0	0	0,004	0,07	0	0,74	15	0,025	5,3	11	1,00	
2	c	c	0	0	ED	0	0	1	0,004	0,10	0	1,43	24	0,045	13,1	13	1,40	4,62
2	c	c	0	0	ED	0	0	2	0,017	0,09	0	1,10	90	0,023	6,5	10	1,70	4,63
2	c	c	0	0	ED	0	0	3	0,026	0,02	0	3,42	73	0,024	4,5	6	3,58	4,62
2	c	c	0	0	ED	0	0	4	0,031	0,04	0	3,95	62	0,068	3,5	12	10,9	4,76

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
2	c	c	0	0	ED	0	0	5	0,042	0,02	0	1,74	74	0,121	3,9	13	20,9	4,88
2	c	c	0	0	ED	0	0	6	0,050	0,01	0	1,48	86	0,280	4,6	19	29,2	5,05
2	c	c	0	0	ED	0	0	7	0,055	0,01	0	1,44	88	0,428	4,8	20	31,8	5,18
2	c	c	0	0	ED	0	0	9	0,061	0,01	0	0,81						5,25
2	c	c	0	0	ED	0	0	10	0,066	0,01	0	0,36	88	0,653	5,4	24	32,5	5,45
2	c	c	0	0	ED	0	0	11	0,071	0,01	0	0,07	92	1,017	5,2	24	35,5	5,21
2	c	c	0	0	ED	0	0	12	0,078	0,01	0	0,02	94	1,324	5,3	25	37,5	5,33
2	c	c	0	0	ED	0	0	13	0,083	0,00	0	0,09	62	1,667	5,6	25	21,9	5,6
2	c	c	0	0	ED	0	0	16	0,093	0,00	0	0,06	59	1,793	5,8	26	20,7	5,25
2	c	c	0	0	ED	0	0	17	0,097	0,01	0	0,05	66	2,223	6,3	27	24,1	5,47
2	c	c	0	0	ED	0	0	19	0,101	0,01	0	0,09	66	2,325	6,5	27	24,2	
2	c	c	0	0	ED	0	0	21	0,103	0,01	0	0,20	102	1,202	6,6	26	24,9	5,54
2	c	c	0	0	ED	0	0	23	0,108	0,01	0	0,07	66	1,623	6,6	25	24,0	7,69
2	c	c	0	0	ED	0	0	25	0,111	0,01	0	0,06	65	0,597	6,7	26	21,9	8,25
2	c	c	0	0	ED	0	0	26	0,113	0,01	0	0,39	53	0,021	5,5	21	11,6	7,71
2	c	c	0	0	ED	0	0	27	0,116	0,01	0	0,06	46	0,782	4,7	18	12,5	
2	c	c	0	0	ED	0	0	30	0,121	0,01	0	0,04	44	0,243	4,6	18	12,8	8,04
2	c	c	0	0	ED	0	0	31	0,123	0,01	0	0,12	40	0,096	4,3	17	10,5	7,7
2	c	c	0	0	ED	0	0	32	0,124	0,01	0	0,04	38	0,125	4,0	16	5,46	8,08
2	c	c	0	0	ED	0	0	33	0,126	0,01	0	0,21	34	0,127	3,6	14	4,63	7,52
2	c	c	0	0	ED	0	0	34	0,128	0,01	0	0,02	39	0,102	3,8	14	4,22	8,21
2	c	c	0	0	ED	0	0	36	0,132	0,02	0	0,05	31	0,121	3,3	13	3,37	8,16

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
2	c	c	0	0	ED	0	0	37	0,134	0,02	0	0,03	32	0,139	3,4	13	3,06	8,34
2	c	c	0	0	ED	0	0	38	0,136	0,01	0	0,05	30	0,141	3,2	12	2,25	7,97
2	c	c	0	0	ED	0	0	39	0,139	0,02	0	0,05	30	0,070	3,1	12	2,10	
2	c	c	0	0	ED	0	0	40	0,140	0,02	0	0,01	28	0,211	2,9	11	1,48	8,15
2	c	c	0	0	ED	0	0	41	0,142	0,00	0	0,00	25	0,185	2,7	10	1,17	
2	c	c	0	0	ED	0	0	44	0,147	0,00	0	0,00	0				0,00	8,08
2	c	c	0	0	ED	0	0	46	0,151	0,02	0	0,01	27	0,139	2,9	11	0,84	
2	c	c	0	0	ED	0	0	49	0,155	0,02	0	0,02	27	0,193	3,0	11	0,74	
2	c	c	0	0	ED	0	0	51	0,158	0,02	0	0,03	28	0,232	3,0	10	0,60	
2	c	c	0	0	ED	0	0	58	0,169	0,02	0	0,01	27	0,248	3,2	14	0,64	
2	c	c	0	0	ED	0	0	59	0,181	0,02	0	0,02	29	0,327	4,1	12	0,81	
3	c	c	0	0	ED	0	0	0	0,000	0,01	0	0,81	18	0,033	10,2	10	1,02	
3	c	c	0	0	ED	0	0	1	0,005	0,01	0	0,89	26	0,050	11,3	14	0,87	4,87
3	c	c	0	0	ED	0	0	2	0,014	0,01	0	0,14	37	0,010	3,6	5	1,48	6,85
3	c	c	0	0	ED	0	0	3	0,023	0,01	0	0,12	31	0,005	2,0	5	1,84	6,9
3	c	c	0	0	ED	0	0	4	0,028	0,01	0	0,11	31	0,009	1,8	5	2,06	7,03
3	c	c	0	0	ED	0	0	5	0,037	0,01	0	0,12	35	0,063	1,9	6	2,64	7,1
3	c	c	0	0	ED	0	0	6	0,043	0,00	0	0,08	40	0,083	2,1	7	3,99	7,47
3	c	c	0	0	ED	0	0	7	0,047	0,01	0	0,04	51	0,083	2,8	11	10,4	7,58
3	c	c	0	0	ED	0	0	9	0,052	0,00	0	0,06						7,54
3	c	c	0	0	ED	0	0	10	0,056	0,01	0	0,05	68	0,068	3,5	14	11,7	7,7
3	c	c	0	0	ED	0	0	11	0,059	0,01	0	0,09	83	0,078	4,3	11	16,9	7,41

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
3	c	c	0	0	ED	0	0	12	0,065	0,01	0	0,01	98	0,070	5,1	13	21,7	7,77
3	c	c	0	0	ED	0	0	13	0,068	0,01	0	0,11	108	0,078	5,7	14	26,3	7,91
3	c	c	0	0	ED	0	0	16	0,078	0,01	0	0,03	111	0,132	10,0	34	52,4	8,42
3	c	c	0	0	ED	0	0	17	0,082	0,01	0	0,07	110	0,173	10,7	34	54,5	8,11
3	c	c	0	0	ED	0	0	19	0,086	0,01	0	0,02	110	0,228	10,6	33	53,7	
3	c	c	0	0	ED	0	0	21	0,088	0,01	0	0,08	112	0,130	10,7	33	54,1	8,2
3	c	c	0	0	ED	0	0	23	0,092	0,00	0	0,09	148	0,142	14,7	29	50,6	8,48
3	c	c	0	0	ED	0	0	25	0,096	0,01	0	0,03		0,148	11,9	34	58,5	8,24
3	c	c	0	0	ED	0	0	26	0,099	0,01	0	0,03	140	0,170	10,9	28	52,2	8,24
3	c	c	0	0	ED	0	0	27	0,101	0,00	0	0,22	128	0,249	11,1	26	52,1	7,67
3	c	c	0	0	ED	0	0	30	0,106	0,01	0	0,17	154	0,151	11,4	26	52,8	7,88
3	c	c	0	0	ED	0	0	31	0,107	0,01	0	0,07	153	0,085	11,8	25	52,3	7,71
3	c	c	0	0	ED	0	0	32	0,110	0,01	0	0,04	152	0,063	12,2	23	51,9	8,1
3	c	c	0	0	ED	0	0	33	0,112	0,01	0	0,08	116	0,046	11,7	22	50,1	7,93
3	c	c	0	0	ED	0	0	34	0,114	0,01	0	0,02	117	0,025	5,8	22	29,0	8,28
3	c	c	0	0	ED	0	0	36	0,117	0,01	0	0,01	108	0,019	5,3	21	26,1	8,16
3	c	c	0	0	ED	0	0	37	0,119	0,01	0	0,01	102	0,012	5,0	20	23,8	8,39
3	c	c	0	0	ED	0	0	38	0,121	0,01	0	0,01	97	0,013	4,7	18	20,9	8,23
3	c	c	0	0	ED	0	0	39	0,124	0,01	0	0,01	95	0,002	4,6	18	19,4	
3	c	c	0	0	ED	0	0	40	0,125	0,01	0	0,04	89	0,016	4,3	16	17,1	8,31
3	c	c	0	0	ED	0	0	41	0,125	0,00	0	0,00	79	0,009	4,0	15	14,2	
3	c	c	0	0	ED	0	0	44	0,130	0,01	0	0,06	83	0,005	4,0	16	11,2	8,27

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
3	c	c	0	0	ED	0	0	46	0,135	0,01	0	0,02	73	0,009	3,8	14	5,66	
3	c	c	0	0	ED	0	0	49	0,140	0,02	0	0,02	68	0,009	3,4	13	2,83	
3	c	c	0	0	ED	0	0	51	0,144	0,01	0	0,01	64	0,009	3,2	12	1,50	
3	c	c	0	0	ED	0	0	58	0,159	0,01	0	0,01	66	0,005	2,9	10	0,90	
3	c	c	0	0	ED	0	0	59	0,170	0,01	0	0,01	65	0,004	2,8	13	1,52	
1	c	a	1	100	ED	0	0	0,12	0,1	0,05	8	0,10						
1	c	a	1	100	ED	0	0	0,29	0,2	0,04	4	0,04						9,47
1	c	a	1	100	ED	0	0	0,79	0,5	0,07	1	0,01						10,97
1	c	a	1	100	ED	0	0	1	1	0,02	0	0,01						11,45
1	c	a	1	100	ED	0	0	3	2	0,06	0	0,03						11,43
1	c	a	1	100	ED	0	0	7	5	0,07	0	0,02						11,61
1	c	a	1	100	ED	0	0	15	10,000	0,18	0	0,01						11,06
2	c	a	1	100	ED	0	0	0,12	0,1	0,02	1	0,01						
2	c	a	1	100	ED	0	0	0,29	0,2	0,04	1	0,02						10,4
2	c	a	1	100	ED	0	0	0,79	0,5	0,07	2	0,03						10,73
2	c	a	1	100	ED	0	0	1	1	0,10	2	0,03						10,93
2	c	a	1	100	ED	0	0	3	2	0,24	2	0,05						11,45
2	c	a	1	100	ED	0	0	7	5	0,53	3	0,14						11,38
1	c	b	0	0	ED	0	24		2	0,06	2	0,03						11,71
1	c	b	0	0	ED	0	24		5	0,02	1	0,01						11,8
1	c	b	0	0	ED	0	24		10	0,05	1	0,02						11,8
1	c	b	0	0	Ca	0,001	24		2	0,06	2	0,02						11,67

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	c	b	0	0	Ca	0,001	24		5	0,03	1	0,00						11,81
1	c	b	0	0	Ca	0,001	24		10	0,04	1	0,07						11,76
1	sa	b	30	60	Ca	0,1	2		5	0,00	275	0,60						7,34
2	sa	b	30	60	Ca	0,1	2		5	0,00	281	0,98						7,34
3	sa	b	30	60	Ca	0,1	2		5	0,00	281	0,53						7,4
1	s	b	30	60	Ca	0,1	2		5	0,00		2,17						7,38
2	s	b	30	60	Ca	0,1	2		5	0,00	214	4,98						7,27
3	s	b	30	60	Ca	0,1	2		5	0,00	210	2,75						7,31
1	sa	b	30	60	Ca	0,1	8		5	0,00	213	0,54						
2	sa	b	30	60	Ca	0,1	8		5	0,00	232	0,34						
3	sa	b	30	60	Ca	0,1	8		5	0,00	230	0,26						
1	s	b	30	60	Ca	0,1	8		5	0,00	142	1,59						
2	s	b	30	60	Ca	0,1	8		5	0,00	181	3,24						
3	s	b	30	60	Ca	0,1	8		5	0,00	175	1,69						
1	sa	b	30	60	Ca	0,1	48		5	0,00	225	0,08						7,35
2	sa	b	30	60	Ca	0,1	48		5	0,00	221	0,09						7,23
3	sa	b	30	60	Ca	0,1	48		5	0,00	229	0,14						7,18
1	s	b	30	60	Ca	0,1	48		5	0,00	147	0,06						7,31
2	s	b	30	60	Ca	0,1	48		5	0,00	188	0,41						7,19
3	s	b	30	60	Ca	0,1	48		5	0,00	177	0,23						7,21
1	s	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5	0,00	61	12,7						6,67
2	s	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5	0,00	96	20,5						6,45

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
3	s	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5	0,00	54	8,89						6,5
1	s	b	0,041	30	Ca	0,001	24		5	0,00	77	14,97						
2	s	b	0,041	30	Ca	0,001	24		5	0,00	65	12,03						
3	s	b	0,041	30	Ca	0,001	24		5	0,00								
1	sa	b	0,041	100	Ca	0,001	24		5	0,00	64	12,97						7,08
2	sa	b	0,041	100	Ca	0,001	24		5	0,00	56	11,09						7,83
3	sa	b	0,041	100	Ca	0,001	24		5	0,00								7,4
1	sa	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5	0,00	48	8,68						7,05
2	sa	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5	0,00	56	10,32						7,01
3	sa	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5	0,00	52	10,53						6,97
1	sa	b	0,041	30	Ca	0,001	24		5	0,00	71	13,84						
2	sa	b	0,041	30	Ca	0,001	24		5	0,00	70	13,75						
3	sa	b	0,041	30	Ca	0,001	24		5	0,00								
1	s	b	1	60	Ca	0,001	24		5	0,00	45	4,72						6,67
2	s	b	1	60	Ca	0,001	24		5	0,00	52	6,33						6,45
3	s	b	1	60	Ca	0,001	24		5	0,00	59	8,17						6,5
1	s	b	1	30	Ca	0,001	24		5	0,00	53	5,18						
2	s	b	1	30	Ca	0,001	24		5	0,00	48	7,23						
3	s	b	1	30	Ca	0,001	24		5	0,00								
1	sa	b	1	100	Ca	0,001	24		5	0,00	45	4,27						7,08
2	sa	b	1	100	Ca	0,001	24		5	0,00	50	6,19						7,83
3	sa	b	1	100	Ca	0,001	24		5	0,00	31	3,89						7,4

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	sa	b	1	60	Ca	0,001	24		5	0,00	56	8,44						7,05
2	sa	b	1	60	Ca	0,001	24		5	0,00	52	6,92						7,01
3	sa	b	1	60	Ca	0,001	24		5	0,00	40	4,31						6,97
1	sa	b	1	30	Ca	0,001	24		5	0,00	52	8,67						6,77
2	sa	b	1	30	Ca	0,001	24		5	0,00	47	7,79						
3	sa	b	1	30	Ca	0,001	24		5	0,00								
1	s	b	3	100	Ca	0,001	24		5	0,00	44	3,40						
2	s	b	3	100	Ca	0,001	24		5	0,00	50	3,90						6,94
3	s	b	3	100	Ca	0,001	24		5	0,00	34	2,87						7,82
1	s	b	3	60	Ca	0,001	24		5	0,00	42	4,33						6,67
2	s	b	3	60	Ca	0,001	24		5	0,00	42	3,31						6,45
3	s	b	3	60	Ca	0,001	24		5	0,00	73	11,9						6,5
1	s	b	3	30	Ca	0,001	24		5	0,00	42	6,23						
2	s	b	3	30	Ca	0,001	24		5	0,00	47	6,67						
3	s	b	3	30	Ca	0,001	24		5	0,00								
1	sa	b	3	100	Ca	0,001	24		5	0,00	35	4,73						7,08
2	sa	b	3	100	Ca	0,001	24		5	0,00	45	8,53						7,83
3	sa	b	3	100	Ca	0,001	24		5	0,00	37	5,73						7,4
1	sa	b	3	60	Ca	0,001	24		5	0,00	52	5,58						7,05
2	sa	b	3	60	Ca	0,001	24		5	0,00	47	3,98						7,01
3	sa	b	3	60	Ca	0,001	24		5	0,00	52	4,89						6,97
1	sa	b	3	30	Ca	0,001	24		5	0,00	57	6,70						

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
2	sa	b	3	30	Ca	0,001	24		5	0,00	56	6,88						
3	sa	b	3	30	Ca	0,001	24		5	0,00								
1	S1	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5		0							5,06
2	S1	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5		0							5,08
3	S1	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5		0							5,12
1	SA1	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5		0							5,54
2	SA1	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5		0							5,65
3	SA1	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5		0							5,41
1	S2	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5		106							4,55
2	S2	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5		107							4,53
3	S2	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5		83							4,99
1	SA2	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5		111							6,52
2	SA2	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5		94							6,6
3	SA2	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5		106							6,55
1	S1	b	1	60	Ca	0,001	24		5		0							5,06
2	S1	b	1	60	Ca	0,001	24		5		0							5,08
3	S1	b	1	60	Ca	0,001	24		5		0							5,12
1	SA2	b	1	60	Ca	0,001	24		5		0							5,54
2	SA2	b	1	60	Ca	0,001	24		5		0							5,65
3	SA2	b	1	60	Ca	0,001	24		5		0							5,41
1	S2	b	1	60	Ca	0,001	24		5		90							4,55
2	S2	b	1	60	Ca	0,001	24		5		86							4,53

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
3	S2	b	1	60	Ca	0,001	24		5		85							4,99
1	SA2	b	1	60	Ca	0,001	24		5		97							6,52
2	SA2	b	1	60	Ca	0,001	24		5		86							6,6
3	SA2	b	1	60	Ca	0,001	24		5		83							6,55
1	S1	b	3	60	Ca	0,001	24		5		0							5,06
2	S1	b	3	60	Ca	0,001	24		5		0							5,08
3	S1	b	3	60	Ca	0,001	24		5		0							5,12
1	SA1	b	3	60	Ca	0,001	24		5		0							5,54
2	SA1	b	3	60	Ca	0,001	24		5		0							5,65
3	SA1	b	3	60	Ca	0,001	24		5		0							5,41
1	S2	b	3	60	Ca	0,001	24		5		89							4,55
2	S2	b	3	60	Ca	0,001	24		5		84							4,53
3	S2	b	3	60	Ca	0,001	24		5		83							4,99
1	SA2	b	3	60	Ca	0,001	24		5		95							6,52
2	SA2	b	3	60	Ca	0,001	24		5		99							6,6
3	SA2	b	3	60	Ca	0,001	24		5		101							6,55
1	S3	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5			0,44						7,56
2	S3	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5			0,38						7,45
3	S3	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5			0,39						7,87
1	SA3	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5			0,30						8,07
2	SA3	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5			0,30						7,95
3	SA3	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5			0,35						7,91

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	S3	b	1	60	Ca	0,001	24		5			0,44						7,56
2	S3	b	1	60	Ca	0,001	24		5			0,43						7,45
3	S3	b	1	60	Ca	0,001	24		5			0,48						7,87
1	SA3	b	1	60	Ca	0,001	24		5			0,30						8,07
2	SA3	b	1	60	Ca	0,001	24		5			0,41						7,95
3	SA3	b	1	60	Ca	0,001	24		5			0,37						7,91
1	S3	b	3	60	Ca	0,001	24		5			0,44						7,56
2	S3	b	3	60	Ca	0,001	24		5			0,51						7,45
3	S3	b	3	60	Ca	0,001	24		5			0,49						7,87
1	SA3	b	3	60	Ca	0,001	24		5			0,37						8,07
2	SA3	b	3	60	Ca	0,001	24		5			0,55						7,95
3	SA3	b	3	60	Ca	0,001	24		5			0,45						7,91
1	S4	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5	0,00								5,65
1	SA4	b	0,041	60	Ca	0,001	24		5	0,00								6,45
1	S4	b	1	60	Ca	0,001	24		5	0,01								5,65
1	SA4	b	1	60	Ca	0,001	24		5	0,01								6,45
1	S4	b	3	60	Ca	0,001	24		5	0,01								5,65
1	SA4	b	3	60	Ca	0,001	24		5	0,00								6,45
1	s	b	0	0	Ca	0,001	1		2	9,45	12170	1695						6,47
2	s	b	0	0	Ca	0,001	1		2	3,60	12285	597						6,5
3	s	b	0	0	Ca	0,001	1		2	4,85	11900	904						6,58
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	1		2	3,55	8270	718						6,47

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	1		2	6,75	12575	1022						6,5
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	1		2	6,45	12585	1083						6,58
1	s	b	0	0	Ca	0,001	5		2	6,50	10615	900						6,69
2	s	b	0	0	Ca	0,001	5		2	4,20	8410	598						6,81
3	s	b	0	0	Ca	0,001	5		2	5,15	7545	727						6,68
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	5		2	3,85	6240	146						7,54
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	5		2	5,55	11100	948						6,69
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	5		2	5,45	9150	717						6,85
1	s	b	0	0	Ca	0,001	10		2	25,20	5265	770						
2	s	b	0	0	Ca	0,001	10		2	21,75	7858	1232						
3	s	b	0	0	Ca	0,001	10		2		12985	3196						
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	10		2	14,50	9830	910						
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	10		2	24,55	8390	720						
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	10		2		10505	913						
1	s	b	0	0	Ca	0,001	24		2	4,20	8205	682						7,06
2	s	b	0	0	Ca	0,001	24		2	3,95	5970	402						7,38
3	s	b	0	0	Ca	0,001	24		2	3,05	7530	550						7,1
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	24		2	4,45	8095	657						7,03
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	24		2	4,00	8560	721						7,01
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	24		2	4,05	8460	538						7,15
1	s	b	0	0	Ca	0,001	48		2	21,65	6740	596						7,3
2	s	b	0	0	Ca	0,001	48		2		6185	2093						7,36

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
3	s	b	0	0	Ca	0,001	48		2		7090	1395						7,16
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	48		2	4,20	7260	154						8,7
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	48		2	13,20	7285	1317						8,7
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	48		2		7435	1129						7,02
1	s	b	0	0	Ca	0,001	72		2		1381	5455						7,3
2	s	b	0	0	Ca	0,001	72		2			7905						6,93
3	s	b	0	0	Ca	0,001	72		2		1597	11850,00						6,79
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	72		2	27,55	1290	11640,00						6,78
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	72		2		1349	7925						7,07
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	72		2	5,05	501	8205						7,07
1	s	b	0	0	Ca	0,001	1		5	18,85	6310	1269						6,77
2	s	b	0	0	Ca	0,001	1		5	12,55	5245	1093						6,86
3	s	b	0	0	Ca	0,001	1		5	23,20	5855	1223						6,67
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	1		5	7,05	4777	1087						6,58
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	1		5	7,00	4302	900						6,59
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	1		5	7,15	4082	908						6,55
1	s	b	0	0	Ca	0,001	5		5	7,15	5645	1293						6,83
2	s	b	0	0	Ca	0,001	5		5	6,00	4750	999						6,73
3	s	b	0	0	Ca	0,001	5		5	5,70	4760	949						6,65
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	5		5	7,75	6190	1543						6,8
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	5		5	4,65	5085	1167						6,71
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	5		5	3,45	4150	942						6,67

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	s	b	0	0	Ca	0,001	10		5	4,40	5235	1071						
2	s	b	0	0	Ca	0,001	10		5	4,85	5470	1094						
3	s	b	0	0	Ca	0,001	10		5	3,90	5540	1096						
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	10		5	6,10	6710	1258						
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	10		5	6,50	5515	1056						
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	10		5	5,65	7220							
1	s	b	0	0	Ca	0,001	24		5	6,05	3133	249						6,94
2	s	b	0	0	Ca	0,001	24		5	3,95	3376	269						7,82
3	s	b	0	0	Ca	0,001	24		5	3,75	4244	461						7,28
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	24		5	1,35	2955	238						7,08
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	24		5	1,85	2522	123						7,83
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	24		5	3,45	4802	710						7,4
1	s	b	0	0	Ca	0,001	48		5	6,20	3440	361						7,12
2	s	b	0	0	Ca	0,001	48		5	3,80	4589	559						7,04
3	s	b	0	0	Ca	0,001	48		5	10,45	4438	663						7,04
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	48		5	3,20	3782	389						6,9
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	48		5	12,80	3993	503						6,98
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	48		5	6,10	3897	437						7,1
1	s	b	0	0	Ca	0,001	72		5	2,90	3078	212						7,3
2	s	b	0	0	Ca	0,001	72		5	2,40	3112	189						7,22
3	s	b	0	0	Ca	0,001	72		5	3,10	3044	260						7,24
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	72		5	2,30	3658	328						7,28

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	72		5	1,40	1743	232						7,35
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	72		5	2,55	3423	280						7,35
1	s	b	0	0	Ca	0,001	1		10	8,85	2400	531						6,8
2	s	b	0	0	Ca	0,001	1		10	6,70	2588	580						6,76
3	s	b	0	0	Ca	0,001	1		10	4,30	2405	551						6,9
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	1		10	11,80	2384	481						6,77
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	1		10	9,40	3181	657						6,7
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	1		10	9,80	2666	651						6,77
1	s	b	0	0	Ca	0,001	5		10	3,25	2863	563						6,8
2	s	b	0	0	Ca	0,001	5		10	2,65	2546	487						6,8
3	s	b	0	0	Ca	0,001	5		10	3,60	2767	545						6,8
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	5		10	1,80	2214	442						6,91
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	5		10	2,30	2516	512						6,87
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	5		10	2,40	2650	577						6,98
1	s	b	0	0	Ca	0,001	10		10	2,60	3037	634						
2	s	b	0	0	Ca	0,001	10		10	2,50	3252	637						
3	s	b	0	0	Ca	0,001	10		10	2,15	2696	512						
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	10		10	3,45	2910	528						
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	10		10	3,55	2326	385						
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	10		10	3,15	2934	540						
1	s	b	0	0	Ca	0,001	24		10	0,70	1629	230						7,31
2	s	b	0	0	Ca	0,001	24		10	85,60	1263	132						7,97

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
3	s	b	0	0	Ca	0,001	24		10	1,40	1536	180						7,33
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	24		10		1270	150						7,06
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	24		10	0,30	1823	259						7,34
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	24		10	0,75								7,14
1	s	b	0	0	Ca	0,001	48		10									8,36
2	s	b	0	0	Ca	0,001	48		10	0,85	1349	176						7,32
3	s	b	0	0	Ca	0,001	48		10	1,05	2284	446						7,03
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	48		10	4,00	2621	563						7
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	48		10	2,55	1905	336						7,11
3	sa	b	0	0	Ca	0,001	48		10	1,60	1940	327						7,12
1	s	b	0	0	Ca	0,001	72		10			99,8						7,67
2	s	b	0	0	Ca	0,001	72		10	1,15	1846	316						7,2
3	s	b	0	0	Ca	0,001	72		10	0,30	1536	212						7,27
1	sa	b	0	0	Ca	0,001	72		10	1,00	1735	288						7,18
2	sa	b	0	0	Ca	0,001	72		10	1,20	1547	288						7,19
13	sa	b	0	0	Ca	0,001	72		10	5,90	3780	535						7,14
1	s	c	0	0	ER	0		1	0,010	0,10	0							
1	s	c	0	0	ER	0		2	0,028	0,10	0	1,57	47		13,7	23,7		7,48
1	s	c	0	0	ER	0		3	0,036	0,33	7	2,98	86		23,4	18,5		7,19
1	s	c	0	0	ER	0		4	0,036	0,19	7	1,71	61		12,6	20,5		6,95
1	s	c	0	0	ER	0		5	0,039	2,51								
1	s	c	0	0	ER	0		6	0,057	2,51	0	1,23	84		12,8	33,1		7,6

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	s	c	0	0	ER	0		7	0,084	2,51								
1	s	c	0	0	ER	0		8	0,089	2,51	1992	28,78	170		51,4	32,6		6,14
1	s	c	0	0	ER	0		9	0,108									
1	s	c	0	0	ER	0		10	0,112	2,98	2567	76,8	226		57,6	76,9		
1	s	c	0	0	ER	0		11	0,121	2,50	2472	83,1	181		54,2	57,8		6,11
1	s	c	0	0	ER	0		12	0,132	3,93	3119	82,4	165		58,5	39,7		8,15
1	s	c	0	0	ER	0		13	0,139	2,63	2494	79,3	128		45,9	46,8		
1	s	c	0	0	ER	0		14	0,144	2,48	1554	60,4	106		43,0	49,8		6,15
1	s	c	0	0	ER	0		15	0,153	2,80	2405	43,9	154		46,8	60,4		6,18
1	s	c	0	0	ER	0		16	0,163	2,10	2193	31,3	90		34,0	51,1		
1	s	c	0	0	ER	0		17	0,165	2,25	2021	25,9	82		30,6	42,9		
1	s	c	0	0	ER	0		18	0,170	1,85	1777	19,3	62		25,4	32,9		6,24
1	s	c	0	0	ER	0		20	0,188	1,54	1473	17,4	69		19,4	17,5		6,33
1	s	c	0	0	ER	0		21	0,205	0,98	982	16,8	62		15,5	44,2		6,37
1	s	c	0	0	ER	0		22	0,215	1,08								
1	s	c	0	0	ER	0		23	0,217	1,08								
1	s	c	0	0	ER	0		24	0,222	1,08	840	13,63	66		11,8	45,1		
1	s	c	0	0	ER	0		28	0,223	1,13		15,81	34		13,1	36,6		
1	s	c	0	0	ER	0		30	0,230	0,93	806	12,35	38		10,9	46,8		6,44
1	s	c	0	0	ER	0		34	0,233	0,85	689	8,43	85		14,1	41,4		
1	s	c	0	0	ER	0		35	0,240	0,43	489	4,50	32		7,1	45,2		
1	s	c	0	0	ER	0		36	0,240									

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	s	c	0	0	ER	0		37	0,243	0,63	525	6,38	51		7,8	42,9		
1	s	c	0	0	ER	0		44	0,246	0,24	546	5,42	26		8,1	26,1		6,48
1	s	c	0	0	ER	0			0,315	0,26	264	0,11						6,66
1	s	c	0	0	ER	0			0,371	0,12	114	0,15						7,69
1	s	c	0	0	ER	0			0,421	0,12	102	0,26						7,38
1	s	c	0	0	ER	0			0,502	0,06	56	0,25						7,76
1	s	c	0	0	ER	0			0,574	0,04	23	0,18						7,51
1	s	c	0	0	ER	0			0,626	0,04	20	0,26						
1	s	c	0	0	ER	0			0,715	0,05	20	0,25						
1	s	c	0	0	ER	0			0,744	0,16	8	0,17						
1	s	c	0	0	ER	0			0,773	0,31	4	0,18						
1	sa	c	0	0	ER	0		1	0,007	0,07	2	7,88						
1	sa	c	0	0	ER	0		2	0,018	0,12	1	2,00	249		72,9	53,1		6,05
1	sa	c	0	0	ER	0		3	0,018	0,12	1	1,76	134		36,2	47,9		6,55
1	sa	c	0	0	ER	0		4	0,028	0,16	0		135		33,4	98,5		
1	sa	c	0	0	ER	0		5	0,048	0,16	0	1,23						
1	sa	c	0	0	ER	0		6	0,075	0,10	105		209		49,2	44,0		
1	sa	c	0	0	ER	0		7	0,081	0,10	105	2,96						6,84
1	sa	c	0	0	ER	0		8	0,101	0,68	734		309		41,9	156,5		
1	sa	c	0	0	ER	0		9	0,108	0,68	734	70,0						
1	sa	c	0	0	ER	0		10	0,116	0,68	771	5,00	69		69,8	75,5		7,8
1	sa	c	0	0	ER	0		11	0,129	0,92	859	6,03	39		41,9	66,6		7,84

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	sa	c	0	0	ER	0		12	0,135	0,41	759	5,00	29		55,9	115,7		
1	sa	c	0	0	ER	0		13	0,140	0,70	870	55,0	65		40,1	49,3		8,07
1	sa	c	0	0	ER	0		14	0,148	0,49	923	37,5	74		42,1	41,7		7,9
1	sa	c	0	0	ER	0		15	0,159	0,77	903	0,00	89		44,1	40,9		
1	sa	c	0	0	ER	0		16	0,161	0,61	819	2,50	83		40,8	40,0		
1	sa	c	0	0	ER	0		17	0,167	0,58	819	20,0	95		38,6	44,9		
1	sa	c	0	0	ER	0		18	0,182	0,96	740	17,5	94		33,8	38,4		7,81
1	sa	c	0	0	ER	0		20	0,192	0,38	586	32,5	60		31,2	63,6		7,99
1	sa	c	0	0	ER	0		21	0,198	0,34	899	32,5	71		21,3	26,9		7,69
1	sa	c	0	0	ER	0		22	0,199	0,34	1213	32,5						
1	sa	c	0	0	ER	0		23	0,202	0,34	1523	32,5						
1	sa	c	0	0	ER	0		24	0,203	0,53	1834	32,5	90		20,8	35,5		
1	sa	c	0	0	ER	0		28	0,208	0,27	2150	57,5	22		14,0	51,5		8,23
1	sa	c	0	0	ER	0		30	0,211	0,36	2470	2,50	88		30,5	39,6		
1	sa	c	0	0	ER	0		34	0,215	0,40	2796	100	172		8,3	40,2		
1	sa	c	0	0	ER	0		35	0,215	0,31	2796	0,03	32		11,8	38,5		
1	sa	c	0	0	ER	0		36	0,218	0,31	2796	100						
1	sa	c	0	0	ER	0		37	0,220	0,31	3124	7,50	41		25,0	35,8		8,4
1	sa	c	0	0	ER	0		44	0,270	0,24	208	0,03	20		8,9	57,0		
1	sa	c	0	0	ER	0			0,340	0,21	211	0,47						8,01
1	sa	c	0	0	ER	0			0,384	0,13	125	0,09						7,73
1	sa	c	0	0	ER	0			0,463	0,17	169	0,17						8,02

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	sa	c	0	0	ER	0			0,561	0,12	112	0,09						7,61
1	sa	c	0	0	ER	0			0,615	0,08	68	0,12						
1	sa	c	0	0	ER	0			0,696	0,07	71	0,04						
1	sa	c	0	0	ER	0			0,724	0,08	76	0,03						
1	sa	c	0	0	ER	0			0,752	0,10	82	0,06						
1	s	c	0	0	ER	0		1	0,000									7,48
1	s	c	0	0	ER	0		2	0,009									7,19
1	s	c	0	0	ER	0		3	0,012	0,08	0	3,15	78		13,8	0,0		6,95
1	s	c	0	0	ER	0		4	0,012	0,12	1	6,92						
1	s	c	0	0	ER	0		5	0,019	0,01	0	6,84						7,6
1	s	c	0	0	ER	0		6	0,036	0,01	0	6,84			25,9	0,0		
1	s	c	0	0	ER	0		7	0,041	0,01	1	6,56						6,14
1	s	c	0	0	ER	0		8	0,049	0,00	1	6,56						
1	s	c	0	0	ER	0		9	0,066	0,26	224	3,76						
1	s	c	0	0	ER	0		10	0,074	0,26	224	3,76			28,4			6,11
1	s	c	0	0	ER	0		11	0,076	0,35	498	0,72	88		23,6	0,0		8,15
1	s	c	0	0	ER	0		12	0,086	0,22	726	3,15			29,9	0,0		
1	s	c	0	0	ER	0		13	0,094	0,50	923	0,65	246		25,0	0,0		6,15
1	s	c	0	0	ER	0		14	0,099	0,50	985	0,73						6,18
1	s	c	0	0	ER	0		15	0,108	0,50	985	0,73	123		24,3	0,0		
1	s	c	0	0	ER	0		16	0,116	0,67	913	0,64	73		23,6	0,0		
1	s	c	0	0	ER	0		17	0,118	0,60	841	0,61	81		15,7	0,0		6,24

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	s	c	0	0	ER	0		18	0,121	0,53	841	0,61						6,33
1	s	c	0	0	ER	0		20	0,145	0,63	964	0,99	43		16,0	0,0		6,37
1	s	c	0	0	ER	0		21	0,176	0,43	808	0,54	41		18,5	0,0		
1	s	c	0	0	ER	0		22	0,186	0,34	635	3,20						
1	s	c	0	0	ER	0		23	0,189	0,34	635	3,20						
1	s	c	0	0	ER	0		24	0,192	0,24	463	5,85	458		7,1	0,0		
1	s	c	0	0	ER	0		28	0,196	0,23	436	1,21						6,44
1	s	c	0	0	ER	0		30	0,200	0,22	372	0,35	22		8,5	0,0		
1	s	c	0	0	ER	0		34	0,201	0,16	333	0,23	17		8,8	0,0		
1	s	c	0	0	ER	0		35	0,206	0,21	319	1,53	18			0,0		
1	s	c	0	0	ER	0		36	0,206	0,32	263	0,94						
1	s	c	0	0	ER	0		37	0,209	0,32	263	0,94						6,48
1	s	c	0	0	ER	0		44	0,209	0,33	208	0,34	33		10,0	0,0		6,66
1	sa	c	0	0	ER	0		1	0,000									
1	sa	c	0	0	ER	0		2	0,011	0,02	2	10,8						6,05
1	sa	c	0	0	ER	0		3	0,011	0,02	2	10,8						6,55
1	sa	c	0	0	ER	0		4	0,011	0,00	1	0,94						
1	sa	c	0	0	ER	0		5	0,018	0,20	1	0,98						
1	sa	c	0	0	ER	0		6	0,034	0,20	1	0,98	55		48,2	51,7		
1	sa	c	0	0	ER	0		7	0,049	0,00	1	1,08						6,84
1	sa	c	0	0	ER	0		8	0,062	0,00	1	1,08						
1	sa	c	0	0	ER	0		9	0,084	0,03	69	0,22						

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	sa	c	0	0	ER	0		10	0,096	0,03	69	0,22	143		13,7	25,6		7,8
1	sa	c	0	0	ER	0		11	0,098	0,09	198	0,47	170		31,2	28,8		7,84
1	sa	c	0	0	ER	0		12	0,107	0,25	190	0,39						
1	sa	c	0	0	ER	0		13	0,117	0,25	446	0,39	180		38,7	37,2		8,07
1	sa	c	0	0	ER	0		14	0,126	0,38	663	0,20	171		40,9	32,0		7,9
1	sa	c	0	0	ER	0		15	0,136	0,47	720	0,12	147		41,8	31,8		
1	sa	c	0	0	ER	0		16	0,145	0,47	658	0,36	131		35,6	34,9		
1	sa	c	0	0	ER	0		17	0,148	0,45	586	0,17	91		28,8	28,4		
1	sa	c	0	0	ER	0		18	0,151	0,36	560	0,06						7,81
1	sa	c	0	0	ER	0		20	0,170	0,15	382	0,16	82		23,4	34,6		7,99
1	sa	c	0	0	ER	0		21	0,182	0,15	382	0,16	49		21,5	29,6		7,69
1	sa	c	0	0	ER	0		22	0,187	0,11	349	0,12						
1	sa	c	0	0	ER	0		23	0,188	0,11	349	0,12						
1	sa	c	0	0	ER	0		24	0,190	0,06	317	0,07	37		11,0	29,6		
1	sa	c	0	0	ER	0		28	0,191	0,13	275	0,60						8,23
1	sa	c	0	0	ER	0		30	0,193	0,13	275	0,60	28		7,9	24,9		
1	sa	c	0	0	ER	0		34	0,196	0,10	254	12,1			6,4	22,6		
1	sa	c	0	0	ER	0		35	0,202	0,19	285	0,59	37		5,3	29,9		
1	sa	c	0	0	ER	0		36	0,202	0,12	247	0,37						
1	sa	c	0	0	ER	0		37	0,206	0,12	247	0,37						8,4
1	sa	c	0	0	ER	0		44	0,208	0,04	210	0,15	44		4,8	25,5		
1	s	c	0	0	ER	0		1	0,000	0,00	0	0,00						

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	s	c	0	0	ER	0		2	0,003	0,00	0	0,00						
1	s	c	0	0	ER	0		3	0,010	0,33	0	2,15	111		32,8	23,3		
1	s	c	0	0	ER	0		4	0,010	0,33	1	2,27	64		15,1	25,6		
1	s	c	0	0	ER	0		5	0,010	1,33	1	1,75	107		15,1	25,6		
1	s	c	0	0	ER	0		6	0,023	1,33	1	1,75	107		22,5	25,4		
1	s	c	0	0	ER	0		7	0,045	0,60	591	63,1	107		22,5	25,4		
1	s	c	0	0	ER	0		8	0,049	0,60	591	63,1	268		48,6	68,3		
1	s	c	0	0	ER	0		9	0,063	1,05	0	163	288		48,6	68,3		
1	s	c	0	0	ER	0		10	0,066	1,05	29	163	288		64,0	88,3		
1	s	c	0	0	ER	0		11	0,074	1,40	808	106	291		50,9	102,0		
1	s	c	0	0	ER	0		12	0,082	0,48	944	56,3	148		27,6	89,4		
1	s	c	0	0	ER	0		13	0,087	0,93	929	20,2	72		23,3	63,3		
1	s	c	0	0	ER	0		14	0,093	0,80	862	7,60	48		19,1	48,4		
1	s	c	0	0	ER	0		15	0,099	0,90	742	5,60	168		30,8	54,3		
1	s	c	0	0	ER	0		16	0,109	0,93	694	3,03	44		17,5	38,6		
1	s	c	0	0	ER	0		17	0,111	0,73	631	2,18	83		15,7	34,0		
1	s	c	0	0	ER	0		18	0,117	0,75	569	1,43	33		13,9	40,4		
1	s	c	0	0	ER	0		20	0,129	1,02	554	1,23	33		13,9	40,4		
1	s	c	0	0	ER	0		21	0,142	1,02	554	1,23	42		16,8	30,4		
1	s	c	0	0	ER	0		22	0,150	1,02	554	1,23	42		16,8	30,4		
1	s	c	0	0	ER	0		23	0,152	0,58	598	0,50	26		12,6	30,4		
1	s	c	0	0	ER	0		24	0,156	0,58	598	0,50	26		12,6	21,0		

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	s	c	0	0	ER	0		28	0,157	0,78	1300	0,24	38		23,3	105,8		
1	s	c	0	0	ER	0		30	0,161	0,78	469	0,50	16		10,2	21,0		
1	s	c	0	0	ER	0		34	0,163	0,63	434	0,50	40		10,7	24,6		
1	s	c	0	0	ER	0		35	0,169	0,23	371	0,23	49		10,0	21,1		
1	s	c	0	0	ER	0		36	0,169	0,25	301	0,25	0		10,0	21,1		
1	s	c	0	0	ER	0		37	0,172	0,25	301	0,25	54		9,2	21,7		
1	s	c	0	0	ER	0		44	0,173	0,51	753	0,34	53		14,4	83,4		
1	sa	c	0	0	ER	0		1	0,011			0,00						
1	sa	c	0	0	ER	0		2	0,029	0,27	0	0,27	84		15,6	15,4		
1	sa	c	0	0	ER	0		3	0,038	0,02	1	0,26	77		19,7	28,0		
1	sa	c	0	0	ER	0		4	0,038		0	1,86	0		0,0	28,0		
1	sa	c	0	0	ER	0		5	0,038	0,12	1	8,54	77		41,2	50,9		
1	sa	c	0	0	ER	0		6	0,057	0,12	1	8,54	77		41,2	50,9		
1	sa	c	0	0	ER	0		7	0,079	0,07	2	0,34	77		50,6	31,2		
1	sa	c	0	0	ER	0		8	0,086	0,07	2	0,34	314		50,6	31,2		
1	sa	c	0	0	ER	0		9	0,104	0,05	115	0,24	289		69,0	46,4		
1	sa	c	0	0	ER	0		10	0,112	0,05	115	0,24	289		69,0	46,4		
1	sa	c	0	0	ER	0		11	0,115	0,30	394	0,11	331		128,6	48,6		
1	sa	c	0	0	ER	0		12	0,127	0,00	1848	0,31	80		128,6	123,8		
1	sa	c	0	0	ER	0		13	0,133	1,19	2260	0,26	266		128,6	49,2		
1	sa	c	0	0	ER	0		14	0,139	2,04	3881	0,06	237		150,0	31,9		
1	sa	c	0	0	ER	0		15	0,147	2,22	4296	0,07	210		143,2	23,8		

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	sa	c	0	0	ER	0		16	0,155	1,83	3802	0,11	158		109,4	17,8		
1	sa	c	0	0	ER	0		17	0,157	1,67	3299	0,10	124		87,2	12,9		
1	sa	c	0	0	ER	0		18	0,163	1,50	2989	0,05	107		73,1	16,5		
1	sa	c	0	0	ER	0		20	0,178	2,55	2844	0,00	204		62,5	24,2		
1	sa	c	0	0	ER	0		21	0,188	0,84	1209	0,07	58		22,8	24,2		
1	sa	c	0	0	ER	0		22	0,194	0,84	1209	0,07	30		11,3	10,5		
1	sa	c	0	0	ER	0		23	0,195	0,49	750	0,06	30		11,3	10,5		
1	sa	c	0	0	ER	0		24	0,199	0,49	750	0,06	14		8,5	19,2		
1	sa	c	0	0	ER	0		28	0,200	0,80	557	0,05	14		8,5	19,2		
1	sa	c	0	0	ER	0		30	0,204	0,42	557	0,22	20		5,8	14,9		
1	sa	c	0	0	ER	0		34	0,208	0,44	724	0,09	17		4,5	16,8		
1	sa	c	0	0	ER	0		35	0,214	0,28	358	0,18	11		4,3	25,1		
1	sa	c	0	0	ER	0		36	0,214	0,31	427	0,05	15		4,2	17,4		
1	sa	c	0	0	ER	0		37	0,217	0,31	427	0,05	15		4,2	17,4		
1	sa	c	0	0	ER	0		44	0,220	0,65	433	0,05	6		3,8	29,9		
1	s	s	7	0	ER	0				0,65	3	0,00						
1	s	s	7	0	ER	0				0,35	3	0,00						
1	s	s	7	0	ER	0				11,10	11685	85,8						
1	s	s	7	0	ER	0				8,35	9600	70,4						
1	s	s	7	0	ER	0				9,90	10495	80,4						
1	s	s	7	0	ER	0				10,40	9625	52,6						
1	s	s	7	0	ER	0				10,40	8955	50,2						

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	s	s	7	0	ER	0				9,50	9715	67,5						
1	s	s	7	0	ER	0				104,00	11590	73,1						
1	s	s	7	0	ER	0				7,95	10070	14,9						
1	s	s	7	0	ER	0				9,55	12315	19,6						
1	s	s	7	0	ER	0												
1	s	s	7	0	ER	0				10,90	13120	4,65						
1	s	s	7	0	ER	0				7,40	7110	16,3						
1	s	s	7	0	ER	0				7,95	6805	30,8						
1	s	s	7	0	ER	0				9,10	8300	43,3						
1	s	s	7	0	ER	0				11,15	9860	52,8						
1	s	s	7	0	ER	0				9,50	9500	51,0						
2	s	s	7	0	ER	0				9,45	11200	72,0						
2	s	s	7	0	ER	0				10,15	10750	76,2						
2	s	s	7	0	ER	0				7,40	7420	42,3						
2	s	s	7	0	ER	0				7,00	6915	36,5						
2	s	s	7	0	ER	0												
2	s	s	7	0	ER	0												
2	s	s	7	0	ER	0				7,60	9055	0,75						
2	s	s	7	0	ER	0				9,60	9580	0,05						
1	sa	s	7	0	ER	0				5,15	5965	15,05						
1	sa	s	7	0	ER	0				8,85	5630	7,65						
1	sa	s	7	0	ER	0				10,90	6280	10,4						

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	sa	s	7	0	ER	0				12,95	7370	13,9						
1	sa	s	7	0	ER	0				11,45	6740	12,3						
1	sa	s	7	0	ER	0				7,80	4482	8,75						
1	sa	s	7	0	ER	0				9,80	5785	9,75						
1	sa	s	7	0	ER	0				11,55	6510	9,85						
1	sa	s	7	0	ER	0				12,50	7450	6,20						
1	sa	s	7	0	ER	0				9,80	6020	9,35						
2	sa	s	7	0	ER	0				5,35	7065	24,9						
2	sa	s	7	0	ER	0				7,15	4819	8,35						
2	sa	s	7	0	ER	0				6,25	4902	9,65						
2	sa	s	7	0	ER	0				7,15	4684	13,80						
2	sa	s	7	0	ER	0				7,80	4278	9,15						
2	sa	s	7	0	ER	0				7,05	4135	6,30						
2	sa	s	7	0	ER	0				7,60	4724	8,55						
2	sa	s	7	0	ER	0				7,25	4215	5,45						
2	sa	s	7	0	ER	0				7,65	4364	5,85						
2	sa	s	7	0	ER	0				7,20	3919	5,60						
1	s	a	1	100	ED	0	0	0,12	0,100	0,14	1172	136						6,7
1	s	a	1	100	ED	0	0	0,29	0,200	0,15	1392	145						6
1	s	a	1	100	ED	0	0	0,79	0,500	0,61	600	34,6						6,5
1	s	a	1	100	ED	0	0	1	1,000	0,13	350	2,14						6,27
1	s	a	1	100	ED	0	0	3	2,000	0,10	229	2,80						7,07

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
1	s	a	1	100	ED	0	0	7	5,000	0,15	50	0,05						7,57
1	s	a	1	100	ED	0	0	15	10,000	0,14	1	0,06						7,7
1	sa	a	1	100	ED	0	0	0,12	0,100	5,86	2536	62,0						6,7
1	sa	a	1	100	ED	0	0	0,29	0,200	5,24	2336	25,3						6,91
1	sa	a	1	100	ED	0	0	0,79	0,500	1,98	1492	28,7						7,07
1	sa	a	1	100	ED	0	0	1	1,000	0,91	619	8,55						7
1	sa	a	1	100	ED	0	0	3	2,000	0,60	365	0,22						8,14
1	sa	a	1	100	ED	0	0	7	5,000	0,04	33	2,76						6,99
1	sa	a	1	100	ED	0	0	15	10,000	0,02	53	2,80						7,08
2	s	a	1	100	ED	0	0	0,12	0,100	0,99	1398	140						6,7
2	s	a	1	100	ED	0	0	0,29	0,200	0,44	1456	156						6,1
2	s	a	1	100	ED	0	0	0,79	0,500	0,57	657	36,8						6,2
2	s	a	1	100	ED	0	0	1	1,000	0,35	398	3,24						6,37
2	s	a	1	100	ED	0	0	3	2,000	0,27	298	2,80						6,95
2	s	a	1	100	ED	0	0	7	5,000	0,12	56	1,07						7,61
2	s	a	1	100	ED	0	0	15	10,000	0,13	2678	0,07						7,68
2	sa	a	1	100	ED	0	0	0,12	0,100	6,24	2243	72,2						6,58
2	sa	a	1	100	ED	0	0	0,29	0,200	5,68	2336	32,9						6,91
2	sa	a	1	100	ED	0	0	0,79	0,500	2,15	1578	29,4						7,12
2	sa	a	1	100	ED	0	0	1	1,000	1,11	678	12,9						7,12
2	sa	a	1	100	ED	0	0	3	2,000	0,61	405	0,37						7,89
2	sa	a	1	100	ED	0	0	7	5,000	0,04	35	2,54						7,01

Suite à la page suivante

Tableau B.1 – Suite de la page précédente

R	S	T	stab1	stab2	E	$CaCl_2$	tps	J	LS	As	Cr	Zn	Ca	Fe	Mg	Na	S	pH
2	sa	a	1	100	ED	0	0	15	10,000	0,04	45	2,34						7,09
3	s	a	1	100	ED	0	0	0,12	0,100	0,13	1092	124						6,56
3	s	a	1	100	ED	0	0	0,29	0,200	0,14	1356	113						5,99
3	s	a	1	100	ED	0	0	0,79	0,500	0,66	578	28,6						6,41
3	s	a	1	100	ED	0	0	1	1,000	0,13	350	1,99						6,34
3	s	a	1	100	ED	0	0	3	2,000	0,13	229	2,58						7,49
3	s	a	1	100	ED	0	0	7	5,000	0,13	50	0,10						7,57
3	s	a	1	100	ED	0	0	15	10,000	0,14	1	0,06						7,45
3	sa	a	1	100	ED	0	0	0,12	0,100	5,96	2536	59,0						6,78
3	sa	a	1	100	ED	0	0	0,29	0,200	5,77	2336	22,7						6,91
3	sa	a	1	100	ED	0	0	0,79	0,500	2,56	1492	28,7						6,97
3	sa	a	1	100	ED	0	0	1	1,000	1,10	619	9,76						6,76
3	sa	a	1	100	ED	0	0	3	2,000	0,66	365	0,31						7,98
3	sa	a	1	100	ED	0	0	7	5,000	0,04	31	2,66						6,99
3	sa	a	1	100	ED	0	0	15	10,000	0,02	49	2,57						6,96

Annexe C

Annexe : Données experiementales de l'étude d'immobilisation.

Voici les données expérimentales obtenues lors de l'étude d'immobilisation en batch et en colonne de laboratoire.

Description des colonnes du tableau :

- Sol : J=Jales, L=Saint-Laurent le Minier ;
- Type : c=colonne de laboratoire, b=batch (extraction $CaCl_2$ 0,1M) ;
- T : temps, correspond au jour de prélèvement de la solution, le jour 0 étant le premier arrosage ;
- R : réplicat (1, 2 ou 3) ;
- Am : Correspond à l'amendement ajouté au sol : T=témoin, HA=5% (en masse) d'hydroxyapatite et GA= 1% grenaille d'acier ;
- L/S : ratio liquide/solide cumulé en $l\ kg^{-1}$;
- pH : pH mesuré dans les solution d'extraction pour les batchs (b) et dans la solution de percolation pour les colonnes (c) ;
- As, Zn, Cr, Cd, Fe, Cu, Pb, Ca, Mg, S et Mn : concentrations en ETs mesuré à l'ICP-OES dans la solution de percolation pour les colonnes ou dans la solution d'extraction pour les batchs en $mg\ l^{-1}$;

Tableau C.1 : Données des experiences d'immobilisation en batch et en colonne.

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
		j			$l\ kg^{-1}$		**concentration** $mg\ l^{-1}$										
J	c	6	3	T	0,011	3,26	0,001	101,900	0,162	3,500	0,036	0,000	0,149	13,310	20,000	104,500	50,000
J	c	7	3	T	0,029	3,79	0,000	35,200	0,024	0,779	0,016	0,000	0,032	2,430	20,000	24,440	50,000
J	c	8	3	T	0,048	3,88	0,001	52,230	0,070	0,768	0,022	1,275	0,066	2,792	1,378	27,230	26,580
J	c	11	3	T	0,074	4,25	0,002	48,020	0,058	1,230	0,031	1,120	0,197	4,272	1,183	48,040	25,540
J	c	12	3	T	0,085	4,27	0,002	26,570	0,034	0,575	0,014	0,899	0,084	2,407	0,638	23,830	14,170
J	c	14	3	T	0,101	4,23	0,004	118,400	0,074	1,529	0,038	2,079	0,227	5,913	1,076	71,450	26,660
J	c	15	3	T	0,119	4,29	0,004	57,920	0,026	0,765	0,013	1,217	0,085	2,965	0,509	38,020	17,270
J	c	20	3	T	0,143	4,3	0,006	8,552	0,004	0,339	0,003	0,661	0,030	1,178	0,253	12,300	5,832
J	c	21	3	T	0,154	4,29	0,004	6,926	0,009	0,283	0,001	0,558	0,025	1,142	0,218	11,590	4,769
J	c	22	3	T	0,162	4,25	0,007	9,998	0,003	0,325	0,003	0,730	0,041	1,847	0,237	15,420	4,977
J	c	25	3	T	0,180	4,12	0,010	10,140	0,007	0,305	0,002	0,663	0,033	1,569	0,218	17,610	4,692
J	c	27	3	T	0,198	4,08	0,008	8,924	0,009	0,268	0,003	0,612	0,026	1,451	0,191	16,490	4,036
J	c	29	3	T	0,221	4,04	0,009	7,868	0,009	0,234	0,004	0,630	0,028	1,286	0,166	14,880	3,455
J	c	32	3	T	0,237		0,146	7,600	0,008	0,227	0,004	0,595	0,031	1,152	0,157	11,588	3,351
J	c	41	3	T	0,262	4,21	0,284	7,331	0,008	0,221	0,005	0,560	0,034	1,018	0,148	8,295	3,246
J	c	43	3	T	0,286		0,043	7,172	0,008	0,216	0,006	0,508	0,019	1,218	0,151	9,327	3,232
J	c	50	3	T	0,306		0,205	7,772	0,009	0,233	0,005	0,543	0,041	1,201	0,161	10,110	3,480
J	c	52	3	T	0,312	4,38	0,057	7,069	0,006	0,211	0,004	0,369	0,020	1,046	0,145	9,709	3,120
J	c	70	3	T	0,323		0,034	6,792	0,010	0,192	0,038	0,341	0,014	1,220	0,145	9,817	3,031
J	c	85	3	T	0,346	5,06	0,011	6,145	0,004	0,168	0,145	0,093	0,005	1,545	0,141	10,390	2,895

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
J	c	6	2	T	0,011	2,72	0,001	69,550	0,143	2,249	0,029	2,122	0,051	5,593	3,593	69,560	50,000
J	c	7	2	T	0,028	4,07	0,002	97,370	0,104	2,596	0,052	2,070	0,108	10,990	2,585	126,000	46,750
J	c	8	2	T	0,044	4,11	0,002	53,490	0,060	1,499	0,051	1,346	0,101	5,326	1,443	55,630	28,700
J	c	11	2	T	0,063	4,56	0,003	32,200	0,030	0,703	0,026	1,164	0,037	2,934	0,828	28,900	18,290
J	c	12	2	T	0,072	4,49	0,004	23,770	0,022	0,500	0,018	0,992	0,023	2,263	0,555	21,550	12,090
J	c	14	2	T	0,085	4,46	0,005	101,500	0,049	1,234	0,039	2,029	0,052	4,900	0,966	58,800	24,120
J	c	15	2	T	0,103	4,48	0,007	82,190	0,025	1,044	0,022	1,758	0,044	3,995	0,697	52,140	18,070
J	c	20	2	T	0,129	4,46	0,005	9,556	0,010	0,336	0,003	0,733	0,013	1,252	0,263	13,370	6,229
J	c	21	2	T	0,137	4,4	0,001	8,127	0,011	0,293	0,002	0,649	0,012	1,231	0,244	12,690	5,414
J	c	22	2	T	0,145	4,36	0,002	10,610	0,008	0,306	0,004	0,802	0,020	1,782	0,251	16,230	5,351
J	c	25	2	T	0,162	4,29	0,004	7,464	0,010	0,288	0,003	0,666	0,014	1,085	0,217	12,860	4,781
J	c	27	2	T	0,180	4,2	0,002	7,080	0,012	0,268	0,011	0,628	0,014	1,089	0,197	12,680	4,157
J	c	29	2	T	0,203	4,14	0,003	7,787	0,012	0,247	0,007	0,591	0,012	1,190	0,167	14,490	3,553
J	c	32	2	T	0,221		0,052	7,715	0,008	0,234	0,008	0,569	0,013	1,086	0,161	11,341	3,516
J	c	41	2	T	0,246	4,46	0,101	7,642	0,005	0,222	0,010	0,546	0,013	0,982	0,154	8,191	3,479
J	c	43	2	T	0,270		0,041	7,607	0,005	0,215	0,014	0,507	0,011	1,226	0,162	8,884	3,461
J	c	50	2	T	0,297		0,227	7,674	0,003	0,221	0,005	0,480	0,058	1,036	0,160	9,420	3,525
J	c	52	2	T	0,314	4,44	0,098	7,391	0,006	0,205	0,004	0,452	0,008	1,167	0,152	8,858	3,246
J	c	70	2	T	0,335		0,287	6,960	0,004	0,207	0,056	0,463	0,012	0,995	0,149	8,682	3,206
J	c	85	2	T	0,357	4,55	0,071	7,196	0,003	0,190	0,039	0,371	0,008	1,399	0,152	8,841	3,084
J	c	7	1	T	0,018	4,19	0,001	64,090	0,091	2,332	0,085		0,042	6,100	20,000	117,300	50,000
J	c	8	1	T	0,040	4,01	0,002	83,590	0,041	1,645	0,026	1,216	0,058	4,805	1,668	58,100	37,250

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
J	c	11	1	T	0,062	4,59	0,001	76,430	0,053	1,963	0,063	1,254	0,135	6,430	1,831	73,820	36,040
J	c	12	1	T	0,073	4,5	0,000	39,050	0,025	0,776	0,034	0,671	0,051	2,855	0,822	30,480	17,100
J	c	14	1	T	0,082	4,49	0,000	131,100	0,042	1,305	0,038	1,300	0,058	4,776	1,145	54,090	29,410
J	c	15	1	T	0,100	4,67	0,000	97,190	0,020	1,244	0,083	1,245	0,043	3,451	0,877	54,730	21,900
J	c	20	1	T	0,127	4,97	0,000	14,010	0,011	0,348	0,057	0,496	0,010	1,295	0,306	17,090	7,331
J	c	21	1	T	0,139	5,1	0,000	100,000	0,013	0,281	0,029	0,289	0,006	0,936	0,253	11,720	5,884
J	c	22	1	T	0,146	4,89	0,000	11,880	0,006	0,324	0,040	0,537	0,011	1,460	0,271	15,480	5,816
J	c	25	1	T	0,164	4,87	0,000	9,645	0,091	0,311	0,029	0,538	0,009	1,027	0,249	13,620	5,493
J	c	27	1	T	0,186	4,7	0,000	6,745	0,014	0,275	0,017	0,479	0,009	0,762	0,221	10,390	4,793
J	c	29	1	T	0,207	4,6	0,000	8,680	0,014	0,244	0,020	0,565	0,008	0,981	0,187	13,430	4,003
J	c	32	1	T	0,223		0,000	8,555	0,008	0,240	0,017	0,533	0,009	0,886	0,178	10,472	3,921
J	c	41	1	T	0,247	5,11	0,000	8,430	0,002	0,236	0,015	0,501	0,009	0,792	0,168	7,514	3,838
J	c	43	1	T	0,273		0,000	8,635	0,002	0,231	0,019	0,426	0,002	0,953	0,170	8,269	3,764
J	c	50	1	T	0,296		0,000	8,635	0,002	0,243	0,009	0,553	0,013	0,921	0,176	8,871	3,958
J	c	52	1	T	0,317	5,22	0,000	7,896	0,002	0,217	0,005	0,441	0,010	0,939	0,163	8,434	3,579
J	c	70	1	T	0,335		0,000	7,490	0,001	0,230	0,007	0,507	0,007	0,847	0,162	8,538	3,636
J	c	85	1	T	0,357	5,21	0,000	7,805	0,001	0,193	0,002	0,300	0,005	1,059	0,157	8,706	3,326
J	c	7	3	HA	0,018	4,32	0,000	0,013	0,000	0,000	0,004	0,000	0,006	20,000	0,074	1,854	0,013
J	c	8	3	HA	0,036	4,33	0,000	0,543	0,078	0,003	0,021	0,005	0,023	3,975	12,750	62,390	0,840
J	c	11	3	HA	0,056	4,75	0,001	1,336	0,112	0,004	0,073	0,003	0,037	13,810	8,042	145,500	0,984
J	c	12	3	HA	0,064	5	0,002	0,819	0,094	0,003	0,075	0,002	0,012	11,510	4,885	117,300	1,024
J	c	14	3	HA	0,075	5,59	0,002	2,106	0,212	0,003	0,082	0,002	0,012	15,200	7,945	190,200	1,999

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
J	c	15	3	HA	0,092	6,12	0,003	2,545	0,177	0,002	0,048	0,002	0,012	17,150	6,607	213,100	1,731
J	c	20	3	HA	0,120	6,23	0,004	0,545	0,014	0,039	0,008	0,003	0,006	7,375	2,738	72,880	0,717
J	c	21	3	HA	0,130	6,56	0,002	0,584	0,013	0,044	0,004	0,002	0,002	6,017	2,765	60,270	0,652
J	c	22	3	HA	0,136	7,06	0,002	0,372	0,008	0,015	0,002	0,001	0,004	5,655	1,854	57,500	0,455
J	c	25	3	HA	0,152	6,38	0,006	0,541	0,015	0,050	0,006	0,003	0,004	7,325	1,973	74,190	0,519
J	c	27	3	HA	0,170	6,27	0,006	0,458	0,016	0,044	0,020	0,003	0,002	6,681	1,658	67,070	0,432
J	c	29	3	HA	0,193	6,24	0,006	0,307	0,017	0,037	0,022	0,002	0,003	5,934	1,362	58,220	0,372
J	c	32	3	HA	0,205		0,159	0,597	0,009	0,019	0,028	0,002	0,003	5,489	1,276	44,735	0,371
J	c	41	3	HA	0,228	5,96	0,312	0,886	0,001	0,001	0,034	0,001	0,003	5,043	1,190	31,250	0,369
J	c	43	3	HA	0,255		0,241	0,692	0,001	0,001	0,015	0,000	0,000	4,304	0,874	26,860	0,275
J	c	50	3	HA	0,283		0,241	0,692	0,001	0,001	0,015	0,000	0,000	4,304	0,874	26,860	0,275
J	c	52	3	HA	0,302	6,33	0,234	0,661	0,001	0,001	0,014	0,000	0,001	4,203	0,918	27,030	0,260
J	c	70	3	HA	0,321		0,293	1,386	0,001	0,001	0,012	0,000	0,000	3,685	0,733	23,290	0,232
J	c	85	3	HA	0,344	6,14	0,237	0,972	0,001	0,000	0,020	0,000	0,003	3,565	0,669	22,230	0,170
J	c	6	2	HA	0,011	3,53	0,000	1,683	0,297	0,014	0,513	0,088	0,310	16,120	16,670	179,900	2,153
J	c	7	2	HA	0,029	3,58	0,001	35,110	0,232	0,025	0,378		0,602	20,000	20,000	200,000	50,000
J	c	8	2	HA	0,042	3,79	0,001	2,093	0,116	0,004	0,078	0,015	0,203	10,290	10,970	108,300	1,211
J	c	11	2	HA	0,060	4,02	0,003	0,623	0,074	0,002	0,033	0,004	0,084	12,720	6,014	131,300	0,850
J	c	12	2	HA	0,071	4,04	0,003	1,120	0,090	0,003	0,049	0,006	0,241	11,500	4,478	116,500	0,938
J	c	14	2	HA	0,084	4,32	0,003	2,170	0,222	0,004	0,047	0,012	0,378	14,980	7,820	181,800	2,069
J	c	15	2	HA	0,100	4,67	0,003	1,141	0,164	0,002	0,034	0,007	0,211	18,470	6,014	155,500	1,668
J	c	20	2	HA	0,124	5,5	0,004	0,286	0,012	0,033	0,015	0,004	0,046	6,392	2,329	59,310	0,652

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
J	c	21	2	HA	0,167	4,53	0,002	0,359	0,001	0,056	0,053	0,006	0,045	8,304	2,258	75,780	0,640
J	c	22	2	HA	0,172	4,71	0,003	0,175	0,007	0,030	0,024	0,004	0,040	5,456	1,926	51,060	0,527
J	c	25	2	HA	0,188	4,96	0,005	0,229	0,011	0,042	0,032	0,004	0,077	7,313	1,792	69,900	0,511
J	c	27	2	HA	0,211	4,89	0,003	0,267	0,008	0,054	0,059	0,007	0,212	7,020	1,490	61,000	0,457
J	c	29	2	HA	0,231	4,84	0,002	0,210	0,003	0,042	0,042	0,006	0,151	6,162	1,202	53,150	0,366
J	c	32	2	HA	0,248		0,078	0,341	0,010	0,022	0,046	0,007	0,192	5,597	1,093	40,095	0,357
J	c	41	2	HA	0,272	5,17	0,154	0,471	0,017	0,002	0,049	0,007	0,232	5,032	0,984	27,040	0,349
J	c	43	2	HA	0,297		0,198	0,601	0,052	0,002	0,103	0,024	0,561	4,615	0,751	26,090	0,245
J	c	50	2	HA	0,323		0,144	0,421	0,015	0,002	0,046	0,008	0,248	4,449	0,756	25,080	0,267
J	c	52	2	HA	0,343	5,41	0,123	0,439	0,006	0,001	0,045	0,003	0,043	4,276	0,689	23,200	0,249
J	c	70	2	HA	0,364		0,294	0,411	0,014	0,001	0,026	0,008	0,134	3,540	0,546	19,790	0,189
J	c	85	2	HA	0,385	5,9	0,117	0,526	0,001	0,001	0,005	0,001	0,007	3,785	0,537	19,050	0,209
J	c	8	1	HA	0,022	3,04	0,000	4,086	0,499	0,017	1,953	0,154	0,330	21,260	11,390	210,300	1,809
J	c	11	1	HA	0,043	3,16	0,000	5,188	0,344	0,011	0,663	0,100	0,261	12,240	11,670	119,100	1,350
J	c	12	1	HA	0,052	3,42	0,000	2,343	0,233	0,008	0,246	0,065	0,314	11,030	5,409	108,100	1,085
J	c	14	1	HA	0,064	3,5	0,001	3,885	0,526	0,011	0,219	0,094	0,467	20,030	11,580	237,100	2,851
J	c	15	1	HA	0,083	3,73	0,001	5,209	0,279	0,008	0,134	0,049	0,372	15,980	5,919	189,200	1,534
J	c	20	1	HA	0,107	3,56	0,001	1,376	0,110	0,073	0,088	0,046	0,379	7,604	2,949	66,530	0,827
J	c	21	1	HA	0,120	3,44	0,001	0,924	0,165	0,126	0,137	0,062	0,754	20,000	2,486	200,000	0,714
J	c	22	1	HA	0,127	3,5	0,001	0,786	0,113	0,099	0,134	0,046	0,686	9,421	2,283	83,820	0,645
J	c	25	1	HA	0,143	3,6	0,002	0,257	0,035	0,074	0,059	0,024	0,287	7,530	1,855	68,530	0,495
J	c	27	1	HA	0,165	3,58	0,002	0,370	0,050	0,058	0,071	0,025	0,536	7,389	1,588	63,800	0,443

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
J	c	29	1	HA	0,188	3,57	0,003	0,295	0,026	0,052	0,065	0,020	0,465	6,356	1,222	55,600	0,336
J	c	32	1	HA	0,201		0,101	0,358	0,034	0,027	0,068	0,020	0,456	5,684	1,100	41,570	0,325
J	c	41	1	HA	0,226	3,64	0,199	0,422	0,041	0,003	0,071	0,020	0,447	5,012	0,978	27,540	0,315
J	c	43	1	HA	0,254		0,136	0,621	0,073	0,003	0,172	0,030	0,748	5,413	0,892	27,550	0,313
J	c	50	1	HA	0,283		0,198	0,601	0,052	0,002	0,103	0,024	0,561	4,615	0,751	26,090	0,245
J	c	52	1	HA	0,306	3,96	0,162	0,460	0,042	0,002	0,169	0,015	0,455	4,282	0,660	23,100	0,223
J	c	70	1	HA	0,327		0,240	0,421	0,025	0,001	0,117	0,011	0,248	3,493	0,561	20,980	0,170
J	c	85	1	HA	0,346	4,8	0,070	0,985	0,026	0,001	0,243	0,006	0,332	4,038	0,537	19,990	0,187
J	c	6	3	GA	0,011	3,35	0,000	0,073	0,029	0,006	0,374	0,003	0,012	0,329	20,000	1,872	2,566
J	c	7	3	GA	0,030	3,52	0,000	18,380	0,230	0,101	20,120	0,043	0,307	10,330	1,023	30,240	23,810
J	c	8	3	GA	0,047	3,64	0,000	5,441	0,179	0,076	5,023	0,038	0,342	2,557	0,847	23,780	18,720
J	c	11	3	GA	0,063	3,96	0,000	3,390	0,094	0,054	4,370	0,020	0,270	2,265	0,554	24,690	10,840
J	c	12	3	GA	0,074	3,9	0,000	2,809	0,058	0,043	2,561	0,018	0,326	2,079	0,389	21,180	9,251
J	c	14	3	GA	0,086	3,87	0,000	6,552	0,083	0,069	2,172	0,052	0,693	3,325	0,623	42,550	12,970
J	c	15	3	GA	0,105	3,81	0,000	4,799	0,045	0,061	0,589	0,047	0,600	2,957	0,523	37,620	10,900
J	c	20	3	GA	0,132	3,86	0,000	0,745	0,002	0,077	0,076	0,020	0,285	1,265	0,293	12,540	5,766
J	c	21	3	GA	0,144	3,91	0,000	0,899	0,002	0,079	0,027	0,015	0,480	1,730	0,323	13,830	6,334
J	c	22	3	GA	0,153	3,92	0,000	1,174	0,003	0,106	0,030	0,016	0,423	2,416	0,399	20,470	7,994
J	c	25	3	GA	0,174	3,95	0,000	0,876	0,006	0,107	0,018	0,011	0,155	2,119	0,442	22,980	9,911
J	c	27	3	GA	0,192	3,98	0,000	0,943	0,006	0,110	0,016	0,010	0,177	2,273	0,449	22,560	10,430
J	c	29	3	GA	0,205	4	0,000	1,116	0,008	0,081	0,016	0,008	0,189	2,444	0,444	18,535	11,705
J	c	32	3	GA	0,217		0,000	1,116	0,008	0,081	0,016	0,008	0,189	2,444	0,444	18,535	11,705

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
J	c	41	3	GA	0,243	4,33	0,000	1,289	0,011	0,052	0,017	0,006	0,201	2,615	0,438	14,510	12,980
J	c	43	3	GA	0,272		0,000	1,499	0,012	0,054	0,032	0,006	0,211	3,285	0,414	14,870	12,710
J	c	50	3	GA	0,301		0,000	1,506	0,010	0,058	0,022	0,006	0,150	2,756	0,398	15,840	13,680
J	c	52	3	GA	0,321	4,53	0,000	1,553	0,005	0,056	0,009	0,003	0,083	2,629	0,357	14,710	12,450
J	c	70	3	GA	0,341		0,000	1,257	0,004	0,056	0,011	0,004	0,055	2,061	0,316	14,440	12,460
J	c	85	3	GA	0,357	4,97	0,000	1,493	0,000	0,044	0,002	0,000	0,012	2,828	0,318	15,330	11,980
J	c	6	2	GA	0,005	3,63	0,000	3,079	0,270	0,137	8,568	0,080	0,237	7,000	20,000	54,690	50,000
J	c	7	2	GA	0,024	3,64	0,000	1,798	0,172	0,067	3,870	0,047	0,191	4,606	0,927	25,970	17,750
J	c	8	2	GA	0,043	3,71	0,000	3,335	0,151	0,059	2,888	0,046	0,247	4,178	0,714	24,710	12,610
J	c	11	2	GA	0,064	4,05	0,000	2,643	0,092	0,053	1,111	0,042	0,170	3,345	0,634	25,080	8,558
J	c	12	2	GA	0,075	3,8	0,000	1,347	0,073	0,040	0,202	0,041	0,109	2,447	0,540	18,190	8,242
J	c	14	2	GA	0,086	3,89	0,000	6,049	0,153	0,095	0,210	0,076	0,216	3,793	1,163	41,580	19,970
J	c	15	2	GA	0,105	3,78	0,000	5,062	0,128	0,101	0,243	0,059	0,173	3,821	1,074	41,960	23,070
J	c	20	2	GA	0,124	3,82	0,000	1,012	0,042	0,126	0,070	0,025	0,074	1,862	0,482	16,180	11,210
J	c	21	2	GA	0,138	3,96	0,000	1,041	0,016	0,116	0,028	0,013	0,061	2,031	0,397	16,210	10,720
J	c	22	2	GA	0,152	3,93	0,000	1,599	0,030	0,138	0,046	0,021	0,087	3,097	0,467	23,480	13,320
J	c	25	2	GA	0,168	3,98	0,000	1,287	0,008	0,132	0,021	0,013	0,047	2,283	0,392	22,630	9,911
J	c	27	2	GA	0,186	3,95	0,000	1,418	0,010	0,125	0,024	0,013	0,061	2,435	0,350	22,000	13,100
J	c	29	2	GA	0,209	3,93	0,000	1,478	0,012	0,096	0,036	0,010	0,048	2,110	0,304	16,400	12,860
J	c	32	2	GA	0,222		0,000	1,478	0,012	0,096	0,036	0,010	0,048	2,110	0,304	16,400	12,860
J	c	41	2	GA	0,246	4,28	0,000	1,537	0,014	0,067	0,047	0,006	0,034	1,784	0,257	10,800	12,620
J	c	43	2	GA	0,273		0,000	1,371	0,010	0,067	0,071	0,005	0,025	2,360	0,259	11,450	12,400

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
J	c	50	2	GA	0,298		0,000	1,563	0,011	0,074	0,018	0,007	0,031	1,895	0,238	11,290	12,690
J	c	52	2	GA	0,310	4,48	0,000	1,590	0,009	0,073	0,011	0,005	0,023	2,294	0,239	10,850	11,810
J	c	70	2	GA	0,333		0,000	1,453	0,011	0,069	0,017	0,005	0,024	1,841	0,210	10,780	11,260
J	c	85	2	GA	0,356	5,11	0,000	1,676	0,008	0,062	0,017	0,001	0,011	2,776	0,220	10,870	10,880
J	c	6	1	GA	0,011	3,44	0,000	0,005	0,007	0,137	0,019	0,000	0,011	20,000	20,000	200,000	0,052
J	c	7	1	GA	0,029	3,57	0,000	1,205	0,077	0,040	3,468	0,013	0,133	1,906	0,528	15,800	14,730
J	c	8	1	GA	0,047	3,69	0,000	2,527	0,129	0,087	6,324	0,026	0,380	3,803	0,753	32,940	23,720
J	c	11	1	GA	0,069	4,06	0,000	1,952	0,097	0,068	4,672	0,022	0,356	2,522	0,643	27,810	14,870
J	c	12	1	GA	0,081	3,99	0,000	0,891	0,047	0,040	2,090	0,010	0,129	1,484	0,412	16,960	7,677
J	c	14	1	GA	0,094	3,94	0,000	5,116	0,069	0,117	3,205	0,030	0,414	3,308	0,746	48,780	14,480
J	c	15	1	GA	0,112	3,95	0,000	3,238	0,041	0,082	0,860	0,046	0,220	1,982	0,660	29,670	13,450
J	c	20	1	GA	0,140	3,91	0,000	0,621	0,004	0,103	0,172	0,021	0,093	0,925	0,315	11,290	6,826
J	c	21	1	GA	0,150	3,98	0,000	0,662	0,004	0,105	0,113	0,017	0,074	1,219	0,337	11,880	7,376
J	c	22	1	GA	0,158	3,84	0,000	0,790	0,000	0,117	0,119	0,020	0,084	1,369	0,381	13,910	8,971
J	c	25	1	GA	0,168	3,89	0,000	1,123	0,005	0,117	0,120	0,014	0,064	1,672	0,422	20,530	11,290
J	c	27	1	GA	0,185	3,93	0,000	0,948	0,009	0,112	0,114	0,010	0,067	1,601	0,395	19,870	11,420
J	c	29	1	GA	0,208	3,95	0,000	1,082	0,006	0,091	0,079	0,009	0,055	1,485	0,364	15,520	12,355
J	c	32	1	GA	0,220		0,000	1,082	0,006	0,091	0,079	0,009	0,055	1,485	0,364	15,520	12,355
J	c	41	1	GA	0,244	4,53	0,000	1,216	0,004	0,070	0,044	0,009	0,042	1,368	0,333	11,170	13,290
J	c	43	1	GA	0,272		0,000	1,066	0,004	0,070	0,221	0,001	0,017	1,555	0,306	11,080	12,970
J	c	50	1	GA	0,301		0,000	1,248	0,009	0,074	0,088	0,008	0,056	1,620	20,000	11,510	13,410
J	c	52	1	GA	0,327	4,6	0,000	1,192	0,004	0,076	0,063	0,004	0,038	1,455	0,257	10,470	12,730

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
J	c	70	1	GA	0,347		0,000	1,210	0,004	0,072	0,049	0,005	0,045	1,217	0,219	10,270	11,950
J	c	85	1	GA	0,369	4,7	0,000	1,306	0,004	0,084	0,017	0,003	0,053	1,628	0,223	9,910	12,050
L	c	11	3	T	0,021	2,7	0,000	39,090	0,714	0,982	5,330	0,265	1,044	12,200	1,027	11,720	0,625
L	c	12	3	T	0,041	3,3	0,000	31,270	0,298	0,750	0,882	0,126	0,531	5,382	0,832	18,510	0,404
L	c	14	3	T	0,065	3,55	0,000	142,200	0,403	1,201	0,814	0,179	0,708	11,210	1,709	50,060	0,755
L	c	15	3	T	0,082	3,83	0,000	113,900	0,215	1,244	0,357	0,105	0,411	7,722	2,173	75,510	0,738
L	c	20	3	T	0,107	4,08	0,000	17,500	0,028	0,388	0,078	0,027	0,089	3,095	1,051	30,620	0,277
L	c	21	3	T	0,119	4,2	0,000	15,520	0,003	0,324	0,110	0,011	0,032	2,783	1,051	30,870	0,243
L	c	22	3	T	0,132	4,37	0,000	16,380	0,006	0,317	0,087	0,008	0,026	2,802	1,019	34,750	0,223
L	c	25	3	T	0,150	4,45	0,000	16,010	0,014	0,290	0,056	0,008	0,017	2,870	1,003	36,990	0,214
L	c	27	3	T	0,167	4,49	0,000	15,370	0,015	0,318	0,054	0,006	0,016	2,772	0,967	35,570	0,198
L	c	29	3	T	0,190	4,53	0,000	15,750	0,008	0,341	0,037	0,005	0,012	2,570	0,915	28,330	0,194
L	c	32	3	T	0,202		0,000	15,750	0,008	0,341	0,037	0,005	0,012	2,570	0,915	28,330	0,194
L	c	41	3	T	0,226	5,29	0,000	16,130	0,002	0,364	0,020	0,003	0,008	2,367	0,864	21,090	0,190
L	c	43	3	T	0,251		0,000	16,460	0,001	0,353	0,011	0,002	0,003	2,261	0,775	21,360	0,176
L	c	50	3	T	0,277		0,000	20,820	0,001	0,440	0,003	0,005	0,009	2,184		20,340	
L	c	52	3	T	0,288	6,38	0,000	19,990	0,000	0,418	0,002	0,000	0,006	2,098	0,692	19,760	0,170
L	c	70	3	T	0,305		0,000	25,010	0,000	0,492	0,004	0,000	0,003	2,085	0,681	19,750	0,172
L	c	85	3	T	0,321	6,43	0,000	20,140	0,000	0,381	0,011	0,001	0,001	2,134	0,659	20,840	0,169
L	c	15	2	T	0,025	4,53	0,000	108,100	0,075	1,307	0,042	0,026	0,079	6,832	1,809	43,700	0,724
L	c	20	2	T	0,048	4,65	0,000	18,420	0,003	0,629	0,018	0,015	0,048	3,903	1,139	28,220	0,378
L	c	21	2	T	0,059	4,62	0,000	19,320	0,000	0,585	0,029	0,012	0,040	3,939	1,126	31,000	0,359

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
L	c	22	2	T	0,074	4,82	0,000	19,160	0,008	0,550	0,020	0,009	0,028	3,377	1,075	34,870	0,317
L	c	25	2	T	0,089	5,01	0,000	18,050	0,012	0,467	0,022	0,007	0,018	3,009	1,008	35,660	0,273
L	c	27	2	T	0,103	4,9	0,000	15,550	0,009	0,465	0,024	0,007	0,014	2,643	0,973	31,140	0,245
L	c	29	2	T	0,127	4,86	0,000	17,695	0,005	0,509	0,013	0,004	0,011	2,670	0,951	26,785	0,236
L	c	32	2	T	0,139		0,000	17,695	0,005	0,509	0,013	0,004	0,011	2,670	0,951	26,785	0,236
L	c	41	2	T	0,162	5,74	0,000	19,840	0,001	0,553	0,003	0,002	0,007	2,696	0,928	22,430	0,228
L	c	43	2	T	0,176		0,000	22,350	0,000	0,552	0,001	0,001	0,001	2,875	0,894	23,640	0,226
L	c	50	2	T	0,193		0,000	23,380	0,001	0,531	0,003	0,001	0,004	2,726		22,920	
L	c	52	2	T	0,211	6,26	0,000	21,510	0,000	0,452	0,004	0,000	0,002	2,568		21,300	
L	c	70	2	T	0,224		0,000	20,660	0,001	0,409	0,009	0,001	0,000	2,614	0,743	22,130	0,181
L	c	85	2	T	0,236	6,63	0,000	15,440	0,000	0,282	0,027	0,000	0,005	3,124		22,380	
L	c	7	1	T	0,010	1,85	0,000	34,230	1,439	0,595	9,522	0,495	1,314	6,113	1,053	7,925	1,036
L	c	8	1	T	0,014	2,17	0,000	21,920	0,474	0,507	3,687	0,137	0,972	3,627	0,692	11,630	0,317
L	c	11	1	T	0,029	2,59	0,000	28,220	0,575	0,749	5,939	0,172	0,897	5,593	0,954	14,710	0,403
L	c	12	1	T	0,037	2,83	0,000	24,150	0,266	0,665	2,228	0,073	0,550	3,840	0,845	17,530	0,302
L	c	14	1	T	0,049	3,14	0,000	115,100	0,396	1,737	2,924	0,109	1,118	7,920	2,146	61,290	0,733
L	c	15	1	T	0,061	3,42	0,000	106,700	0,188	1,505	1,174	0,054	0,607	6,478	1,962	63,730	0,590
L	c	20	1	T	0,080	3,47	0,000	120,000	0,043	0,472	0,173	0,022	0,160	20,000	0,925	20,490	0,268
L	c	21	1	T	0,090	3,53	0,000	18,010	0,016	0,475	0,104	0,014	0,294	2,971	0,899	29,100	0,219
L	c	22	1	T	0,105	3,58	0,000	20,010	0,038	0,504	0,129	0,020	0,377	3,195	0,903	31,450	0,227
L	c	25	1	T	0,120	3,62	0,000	19,070	0,039	0,442	0,155	0,020	0,464	3,242	0,876	33,130	0,255
L	c	27	1	T	0,134	3,7	0,000	19,180	0,002	0,453	0,050	0,010	0,128	2,945	0,846	33,850	0,195

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
L	c	29	1	T	0,154	3,76	0,000	22,400	0,005	0,578	0,038	0,007	0,102	2,734	0,821	27,595	0,238
L	c	32	1	T	0,164		0,000	22,400	0,005	0,578	0,038	0,007	0,102	2,734	0,821	27,595	0,238
L	c	41	1	T	0,181	4,09	0,000	25,620	0,009	0,702	0,026	0,004	0,075	2,523	0,797	21,340	0,281
L	c	43	1	T	0,197		0,000	28,730	0,008	0,776	0,024	0,003	0,187	2,548	0,752	21,730	0,226
L	c	50	1	T	0,214		0,000	28,770	0,004	0,744	0,019	0,002	0,134	2,403	20,000	21,280	0,214
L	c	52	1	T	0,233	4,74	0,000	27,690	0,006	0,712	0,018	0,002	0,139	2,293	0,644	20,500	0,194
L	c	70	1	T	0,246		0,000	27,580	0,004	0,673	0,030	0,001	0,108	2,317	0,638	21,510	0,190
L	c	85	1	T	0,258	4,97	0,000	28,500	0,003	0,696	0,035	0,001	0,153	2,363	0,601	21,630	0,179
L	c	7	3	HA	0,006	1,11	0,000	2,851	1,594	0,015	11,030	0,583	0,820	13,530	0,639	4,466	0,388
L	c	8	3	HA	0,016	1,2	0,000	11,470	0,676	0,022	19,820	0,238	0,567	19,710	0,636	19,090	0,155
L	c	11	3	HA	0,038	2,1	0,000	10,850	0,220	0,040	1,588	0,050	0,156	6,819	2,415	34,240	0,161
L	c	12	3	HA	0,047	3,14	0,000	13,020	0,161	0,019	0,333	0,025	0,036	13,170	6,426	103,300	0,063
L	c	14	3	HA	0,062	3,63	0,000	5,708	0,107	0,007	0,140	0,010	0,024	11,020	6,316	145,000	0,019
L	c	15	3	HA	0,079	4,54	0,000	2,224	0,080	0,001	0,032	0,004	0,016	11,340	6,301	166,200	0,004
L	c	20	3	HA	0,085	6,99	0,000	0,093	0,015	0,044	0,002	0,005	0,003	4,098	3,009	47,470	0,005
L	c	21	3	HA	0,090	7,15	0,000	0,070	0,017	0,038	0,000	0,005	0,004	4,434	2,993	51,000	0,009
L	c	22	3	HA	0,095	7,69	0,000	0,035	0,017	0,025	0,000	0,004	0,004	4,363	2,975	51,930	0,015
L	c	25	3	HA	0,113	7,37	0,000	0,044	0,017	0,050	0,000	0,004	0,006	6,133	2,963	74,400	0,035
L	c	27	3	HA	0,131	7,35	0,000	0,049	0,017	0,033	0,000	0,004	0,004	6,035	2,841	70,680	0,050
L	c	29	3	HA	0,153	7,35	0,000	0,069	0,009	0,017	0,002	0,003	0,003	5,703	2,757	57,365	0,050
L	c	32	3	HA	0,165		0,000	0,069	0,009	0,017	0,002	0,003	0,003	5,703	2,757	57,365	0,065
L	c	41	3	HA	0,192	7,12	0,000	0,088	0,000	0,000	0,003	0,002	0,003	5,370	2,672	44,050	0,053

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
L	c	43	3	HA	0,221		0,000	0,041	0,000		0,003	0,001	0,000	4,759	2,185	38,290	0,049
L	c	50	3	HA	0,250		0,000	0,047	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001	4,295	1,923	33,930	0,052
L	c	52	3	HA	0,280	7,36	0,000	0,241	0,000	0,000	0,005		0,004	4,107	1,758	32,030	0,038
L	c	70	3	HA	0,304		0,000	0,465	0,020	0,000	0,003	0,000	0,000	3,930	1,585	30,260	0,039
L	c	85	3	HA	0,327	7,03	0,000	0,657	0,001	0,000	0,006	0,000	0,000	3,828	1,496	29,250	1,496
L	c	11	2	HA	0,013	1,47	0,000	6,134	1,720	0,040	15,830	0,516	1,068	14,520	1,629	18,760	0,822
L	c	12	2	HA	0,025	1,91	0,000	24,210	1,520	0,077	12,870	0,409	0,941	17,420	4,405	125,200	0,793
L	c	14	2	HA	0,050	2,52	0,000	12,140	0,787	0,022	10,220	0,203	0,434	12,220	4,391	103,500	0,387
L	c	15	2	HA	0,068	3,43	0,000	4,103	0,278	0,004	1,332	0,061	0,095	13,070	6,008	116,400	0,151
L	c	20	2	HA	0,079	5,83	0,000	0,162	0,009	0,023	0,016	0,004	0,005	4,050	2,095	45,860	0,024
L	c	21	2	HA	0,082	6,58	0,000	0,390	0,016	0,046	0,019	0,005	0,005	6,382	3,101	69,930	0,070
L	c	22	2	HA	0,086	7,38	0,000	0,226	0,016	0,035	0,005	0,005	0,004	6,157	3,104	69,860	0,086
L	c	25	2	HA	0,101	7,15	0,000	0,181	0,016	0,021	0,004	0,004	0,003	5,262	3,028	60,950	0,135
L	c	27	2	HA	0,118	7,2	0,000	0,311	0,017	0,022	0,002	0,004	0,006	6,331	2,932	72,950	0,171
L	c	29	2	HA	0,135	7,3	0,000	1,947	0,009	0,011	0,003	0,003	0,004	5,927	2,838	59,125	0,156
L	c	32	2	HA	0,146		0,000	1,947	0,009	0,011	0,003	0,003	0,004	5,927	2,838	59,125	0,156
L	c	41	2	HA	0,168	6,8	0,000	3,583	0,001	0,001	0,004	0,002	0,002	5,522	2,743	45,300	0,141
L	c	43	2	HA	0,190		0,000	4,728	0,000	0,002	0,004	0,001	0,002	5,214	2,457	42,780	0,115
L	c	50	2	HA	0,214		0,000	4,548	0,002	0,004	0,109	0,001	0,001	4,756		38,620	0,098
L	c	52	2	HA	0,240	6,84	0,000	4,120	0,000	0,007	0,002	0,000	0,001	4,532	2,004	37,100	0,075
L	c	70	2	HA	0,258		0,000	3,300	0,000	0,009	0,003	0,000	0,003	4,299	1,861	34,820	0,064
L	c	85	2	HA	0,282	6,77	0,000	3,662	0,000	0,012	0,003	0,000	0,003	4,274	1,793	34,690	0,060

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
L	c	8	1	HA	0,003	1,18	0,000	23,960	1,978	0,052	18,880	0,682	1,403	10,520	1,099	13,150	0,980
L	c	11	1	HA	0,010	1,53	0,000	14,260	2,396	0,061	16,530	0,782	1,283	12,480	2,215	20,100	1,149
L	c	12	1	HA	0,024	1,99	0,000	22,160	2,307	0,075	11,810	0,648	1,108	20,920	4,456	50,020	1,122
L	c	14	1	HA	0,041	2,57	0,000	15,560	0,652	0,048	5,116	0,171	0,504	12,090	4,586	105,900	0,331
L	c	15	1	HA	0,055	3,03	0,000	13,300	0,423	0,023	2,229	0,109	0,238	10,510	5,524	110,800	0,229
L	c	20	1	HA	0,084	3,63	0,000	1,431	0,085	0,051	0,294	0,034	0,046	4,581	3,019	46,100	0,072
L	c	21	1	HA	0,094	4,44	0,000	1,231	0,016	0,045	0,101	0,015	0,018	6,234	2,950	70,490	0,042
L	c	22	1	HA	0,114	6,19	0,000	0,516	0,005	0,030	0,015	0,008	0,008	5,460	2,924	64,890	0,035
L	c	25	1	HA	0,129	6,75	0,000	0,380	0,015	0,031	0,010	0,006	0,000	5,950	2,849	71,930	0,059
L	c	27	1	HA	0,148	6,8	0,000	0,127	0,017	0,053	0,003	0,005	0,003	4,078	2,714	46,610	0,076
L	c	29	1	HA	0,172	6,95	0,000	0,177	0,009	0,027	0,004	0,004	0,004	4,602	2,613	43,320	0,110
L	c	32	1	HA	0,182		0,000	0,177	0,009	0,027	0,004	0,004	0,004	4,602	2,613	43,320	0,110
L	c	41	1	HA	0,210	6,71	0,000	0,226	0,001	0,001	0,005	0,003	0,005	5,125	2,511	40,030	0,144
L	c	43	1	HA	0,237		0,000	0,133	0,001	0,000	0,010	0,002	0,002	4,843	2,229	37,280	0,120
L	c	50	1	HA	0,267		0,000	0,084	0,000	0,000	0,006	0,001	0,001	4,358		32,670	0,096
L	c	52	1	HA	0,298	6,35	0,000	0,067	0,000	0,000	0,008	0,000	0,007	4,009		29,300	0,088
L	c	70	1	HA	0,307		0,000	0,272	0,000	0,000	0,028	0,001	0,002	4,019	1,646	29,030	0,087
L	c	85	1	HA	0,332	6,77	0,000	0,171	0,000	0,000	0,026	0,000	0,001	3,954	1,567	28,660	0,089
L	c	7	3	GA	0,015	1,51	0,000	15,700	1,031	0,387	5,820	0,622	0,558	20,000	0,828	6,403	0,897
L	c	8	3	GA	0,025	1,65	0,000	48,150	1,085	0,620	16,170	0,528	0,857	14,970	0,872	19,630	0,721
L	c	11	3	GA	0,046	1,99	0,000	24,640	0,624	0,761	5,950	0,273	0,829	5,874	0,636	13,290	0,400
L	c	12	3	GA	0,052	3,93	0,000	77,110	0,178	1,256	0,975	0,071	0,179	4,146	1,146	45,200	0,503

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
L	c	14	3	GA	0,070	3,45	0,000	73,080	0,043	1,165	0,136	0,014	0,045	3,571	1,143	52,350	0,643
L	c	15	3	GA	0,079	3,7	0,000	51,230	0,014	0,741	0,041	0,004	0,014	2,661	1,189	41,470	0,984
L	c	20	3	GA	0,102	3,81	0,000	11,070	0,015	0,304	0,018	0,005	0,008	1,790	0,588	21,750	0,689
L	c	21	3	GA	0,116	3,82	0,000	9,749	0,016	0,272	0,017	0,003	0,005	1,875	0,592	22,340	1,042
L	c	22	3	GA	0,130	3,86	0,000	9,505	0,016	0,244	0,013	0,003	0,002	1,958	0,614	24,460	1,446
L	c	25	3	GA	0,149	3,9	0,000	9,709	0,017	0,227	0,015	0,003	0,004	2,074	0,653	26,920	1,895
L	c	27	3	GA	0,168	3,9	0,000	9,107	0,017	0,214	0,015	0,003	0,006	2,365	0,751	31,080	2,689
L	c	29	3	GA	0,190	3,93	0,000	8,801	0,009	0,211	0,021	0,003	0,007	2,694	1,012	30,440	4,077
L	c	32	3	GA	0,204		0,000	8,801	0,009	0,211	0,021	0,003	0,007	2,694	1,012	30,440	4,077
L	c	41	3	GA	0,220	4,13	0,000	8,494	0,001	0,207	0,027	0,002	0,008	3,022	1,272	29,800	5,465
L	c	43	3	GA	0,250		0,000	7,280	0,000	0,169	0,023	0,001	0,004	3,223	1,447	33,570	6,358
L	c	50	3	GA	0,265		0,000	6,870	0,000	0,140	0,024	0,002	0,009	3,123		33,200	
L	c	52	3	GA	0,276	5,72	0,000	6,813		0,136	0,020	0,000	0,003	3,047		32,750	
L	c	70	3	GA	0,290		0,000	6,220	0,000	0,112	0,011	0,000	0,003	3,080	1,561	34,030	5,966
L	c	85	3	GA	0,295	6,33	0,000	8,296	0,000	0,131	0,070	0,000	0,007	3,210	1,614	35,520	6,363
L	c	8	2	GA	0,002		0,001	24,010	6,086	0,286	11,690	0,324	0,986	10,120	0,460	4,898	0,735
L	c	11	2	GA	0,026	1,73	0,000	38,630	1,475	0,365	13,570	0,406	1,327	11,190	0,783	6,192	1,123
L	c	12	2	GA	0,038	2,68	0,000	64,280	0,439	0,632	2,658	0,100	1,452	5,371	0,878	33,120	1,325
L	c	14	2	GA	0,061	3,33	0,000	65,090	0,095	0,691	0,388	0,021	0,753	4,165	1,254	58,210	3,324
L	c	15	2	GA	0,079	3,76	0,000	47,200	0,017	0,461	0,055	0,005	0,192	3,170	1,284	48,490	5,072
L	c	20	2	GA	0,106	3,9	0,000	8,442	0,014	0,184	0,013	0,004	0,043	1,788	0,667	21,770	6,579
L	c	21	2	GA	0,114	3,95	0,000	6,911	0,014	0,163	0,012	0,004	0,030	1,597	0,677	19,000	3,347

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
L	c	22	2	GA	0,124	3,98	0,000	6,998	0,016	0,144	0,008	0,003	0,025	1,625	0,662	20,390	3,735
L	c	25	2	GA	0,144	4,05	0,000	7,609	0,016	0,143	0,008	0,003	0,017	2,020	0,700	26,350	3,678
L	c	27	2	GA	0,162	4,15	0,000	8,000	0,016	0,156	0,009	0,003	0,020	2,291	0,749	29,650	4,657
L	c	29	2	GA	0,185	4,28	0,000	10,470	0,009	0,197	0,006	0,033	0,013	2,762	0,991	30,135	6,860
L	c	32	2	GA	0,198		0,000	10,470	0,009	0,197	0,006	0,033	0,013	2,762	0,991	30,135	6,860
L	c	41	2	GA	0,219	5,9	0,000	12,940	0,001	0,237	0,003	0,064	0,006	3,233	1,232	30,620	9,062
L	c	43	2	GA	0,223		0,000	15,040	0,001	0,290	0,002	0,000	0,004	3,336	1,235	32,510	9,240
L	c	50	2	GA	0,231		0,000	15,070	0,000	0,281	0,013	0,000	0,010	3,309	1,231	32,840	8,947
L	c	52	2	GA	0,237	6,66	0,000	15,280	0,000	0,298	0,001	0,000	0,010	3,318	1,241	33,360	8,971
L	c	70	2	GA	0,257		0,000	16,470	0,081	0,322	0,002	0,001	0,002	3,350	1,280	34,080	9,409
L	c	85	2	GA	0,279	6,46	0,000	18,170	0,000	0,335	0,009	0,001	0,004	3,311	1,296	34,460	9,287
L	c	11	1	GA	0,021	2,5	0,000	28,350	0,747	0,372	3,998	0,231	1,887	14,690	0,725	11,130	2,731
L	c	12	1	GA	0,034	2,84	0,000	149,100	0,729	0,363	3,167	0,189	1,791	14,950	0,694	15,920	10,010
L	c	14	1	GA	0,051	3,27	0,000	54,050	0,591	0,444	1,640	0,135	1,291	20,050	1,080	36,250	6,601
L	c	15	1	GA	0,070	3,63	0,000	28,260	0,250	0,205	0,489	0,052	0,627	12,220	1,108	39,740	10,800
L	c	20	1	GA	0,098	3,9	0,000	4,396	0,013	0,126	0,077	0,014	0,228	4,028	0,667	16,830	5,739
L	c	21	1	GA	0,110	4,44	0,000	5,377	0,008	0,147	0,050	0,005	0,228	3,458	0,538	17,360	6,579
L	c	22	1	GA	0,121	4,33	0,000	4,914	0,031	0,149	0,006	0,006	0,190	3,245	0,631	20,000	6,315
L	c	25	1	GA	0,130	4,88	0,000	4,050	0,014	0,122	0,017	0,003	0,045	2,206	0,603	21,490	8,117
L	c	27	1	GA	0,145	5,37	0,000	7,821	0,015	0,210	0,029	0,004	0,030	3,300	0,815	32,370	9,270
L	c	29	1	GA	0,167	6,21	0,000	10,166	0,008	0,233	0,018	0,003	0,018	3,260	0,934	30,335	11,770
L	c	32	1	GA	0,180		0,000	10,166	0,008	0,233	0,018	0,003	0,018	3,260	0,934	30,335	11,770

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
L	c	41	1	GA	0,206	5,55	0,000	12,510	0,000	0,257	0,008	0,002	0,006	3,220	1,053	28,300	14,270
L	c	43	1	GA	0,233		0,000	15,410	0,000	0,279	0,022	0,001	0,009	3,261	1,096	31,090	15,360
L	c	50	1	GA	0,262		0,000	17,240	0,000	0,290	0,041	0,001	0,008	3,139	1,074	30,830	15,550
L	c	52	1	GA	0,292	6,84	0,000	18,200	0,000	0,279	0,028	0,000	0,007	2,815		28,310	15,150
L	c	70	1	GA	0,316		0,000	19,200	0,000	0,289	0,024	0,002	0,006	2,736	0,988	28,540	15,050
L	c	85	1	GA	0,340	6,44	0,000	17,370	0,000	0,245	0,074	0,000	0,006	2,672	0,930	27,460	14,610
J	b	1	1	T	5,000	4,35	0,204	15,010	0,002	0,525	0,413	0,526	0,034		0,382	41,240	7,213
J	b	1	2	T	5,000	4,52	0,292	18,590	0,000	0,606	0,374	0,572	0,031		0,501	46,210	10,630
J	b	1	3	T	5,000	4,71		29,320	0,000	0,939	0,386	0,721	0,044		0,565	65,290	18,910
J	b	1	1	GA	5,000	5,16	0,000	0,209	0,000	0,235	1,940	0,007	0,033		0,446	49,260	13,010
J	b	1	2	GA	5,000	4,85	0,000	0,984	0,000	0,448	2,454	0,019	0,029		0,558	82,590	12,860
J	b	1	3	GA	5,000	4,28	0,000	0,271	0,000	0,256	1,872	0,012	0,022		0,569	62,930	12,540
J	b	1	1	HA	5,000	4,57	0,002	3,506	0,000	0,252	0,000	0,036	0,000		0,377	36,030	4,479
J	b	1	2	HA	5,000	4,66	0,004		0,000	0,807	0,003	0,097	0,000		1,134	146,100	20,560
J	b	1	3	HA	5,000	4,91	0,002	14,380	0,000	0,361	0,000	0,056	0,000		0,621	66,930	10,070
J	b	1	1	HA	5,000	5,01	0,004	4,812	0,000	0,342	0,000	0,045	0,000		0,709	77,520	5,770
J	b	1	2	HA	5,000	4,27	0,003	6,586	0,000	0,323	0,000	0,046	0,000		0,894	105,200	9,065
J	b	1	3	HA	5,000	4,67	0,003	3,486	0,000	0,283	0,000	0,042	0,000		0,529	55,740	5,047
J	b	1	1	HA	5,000	4,98	0,003	3,821	0,000	0,256	0,000	0,039	0,000		0,792	57,340	6,898
J	b	1	2	HA	5,000	5,15	0,003	3,132	0,000	0,275	0,000	0,039	0,000		0,640	67,770	5,684
J	b	1	3	HA	5,000	5,67	0,004	1,867	0,000	0,223	0,000	0,043	0,000		0,747	66,730	4,347
J	b	1	1	HA	5,000	4,91	0,003	0,878	0,000	0,125	0,000	0,042	0,000		0,860	44,170	3,918

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
J	b	1	2	HA	5,000	5,65	0,002	0,927	0,000	0,133	0,000	0,040	0,000		0,818	48,970	4,411
J	b	1	3	HA	5,000	5,77	0,003	1,158	0,000	0,151	0,000	0,039	0,000		0,935	53,850	4,747
J	b	1	1	HA	5,000	5,59	0,003	0,375	0,000	0,081	0,000	0,042	0,000		0,901	40,130	2,772
J	b	1	2	HA	5,000	5,96	0,003	0,570	0,000	0,125	0,000	0,041	0,000		0,864	60,290	3,031
J	b	1	3	HA	5,000	5,34	0,004	1,242	0,000	0,142	0,000	0,042	0,000		1,324	101,700	5,329
L	b	1	1	T	5,000	5,29	0,006	15,080	0,000	3,928	0,002	0,022	1,097		0,269	17,640	0,130
L	b	1	2	T	5,000	5,36	0,008	19,310	0,000	4,250	0,001	0,025	1,506		0,298	26,820	0,132
L	b	1	3	T	5,000	4,99	0,007	18,950	0,000	4,382	0,003	0,025	1,409		0,302	25,220	0,135
L	b	1	1	GA	5,000	6,15	0,004	13,600	0,000	3,366	0,002	0,024	1,207		0,286	24,170	1,123
L	b	1	2	GA	5,000	5,46	0,003	10,830	0,000	3,265	0,002	0,020	1,650		0,300	22,820	1,249
L	b	1	3	GA	5,000	5,62	0,004	12,410	0,000	3,401	0,001	0,019	1,381		0,313	29,710	0,948
L	b	1	1	HA	5,000	6,15	0,004	12,890	0,000	2,844	0,000	0,020	0,802		0,256	23,170	0,121
L	b	1	2	HA	5,000	6,57	0,004	17,210	0,000	3,948	0,001	0,031	0,952		0,363	27,610	0,221
L	b	1	3	HA	5,000	6,12	0,004	17,420	0,000	3,645	0,001	0,025	1,094		0,340	29,010	0,175
L	b	1	1	HA	5,000	6,17	0,003	12,750	0,000	3,084	0,002	0,027	0,883		0,356	23,410	0,176
L	b	1	2	HA	5,000	6,18	0,003	13,710	0,000	2,706	0,001	0,025	0,781		0,422	27,730	0,162
L	b	1	3	HA	5,000	6,56	0,003	11,950	0,000	2,841	0,000	0,026	0,693		0,367	23,960	0,177
L	b	1	1	HA	5,000	6,45	0,002	11,110	0,000	1,807	0,000	0,016	0,656		0,275	22,460	0,125
L	b	1	2	HA	5,000	6,56	0,003	12,110	0,000	2,924	0,000	0,028	0,701		0,410	24,940	0,188
L	b	1	3	HA	5,000	6,45	0,003	15,470	0,000	2,721	0,001	0,028	0,832		0,418	31,190	0,204
L	b	1	1	HA	5,000	6,49	0,003	14,090	0,000	2,594	0,001	0,026	0,667		0,453	25,450	0,210
L	b	1	2	HA	5,000	6,75	0,002	13,890	0,000	2,321	0,002	0,029	0,692		0,443	28,650	0,193

Suite à la page suivante

Tableau C.1 – Suite de la page précédente

Sol	Type	T	R	Am	L/S	pH	As	Zn	Cr	Cd	Fe	Cu	Pb	Ca	Mg	S	Mn
L	b	1	3	HA	5,000	6,78	0,002	12,130	0,000	2,218	0,003	0,027	0,717		0,451	24,890	0,202
L	b	1	1	HA	5,000	6,77	0,002	12,380	0,000	1,962	0,001	0,025	0,563		0,429	25,610	0,188
L	b	1	2	HA	5,000	6,83	0,002	11,450	0,000	1,567	0,000	0,017	0,558		0,331	24,070	0,131
L	b	1	3	HA	5,000	6,12	0,002	12,080	0,000	2,341	0,001	0,026	0,592		0,455	25,570	0,178

Annexe D

Microscopie

D.1 Microscopie électronique à balayage

D.1.1 Fonctionnement simplifié

L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal. Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles "condenseur" focalise sur un diaphragme. Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin ($<$ 15 à 200 A). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de pertes d'énergie ;
- émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ;
- émission de rayons X, avec les électrons Auger :
- émission de photons UV-visible,
- écoulement d'un courant vers la masse.

Le schémas en figure D.1 résument les principales interactions électron-matière :

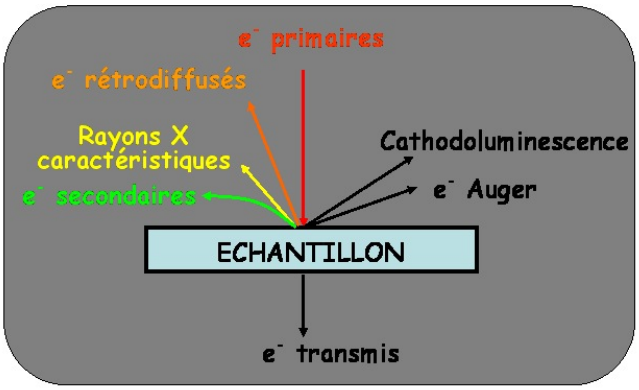


Figure D.1 : Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon

D.1.2 Images en électrons secondaires (SE)

L'image en électrons secondaires se caractérise par une très bonne définition, jusqu'à des grandissements compris entre x 20.000 et x 50.000 en conventionnel, jusqu'à >500.000 en haute résolution, avec des résolutions latérales limites de 10 à 200 A, suivant l'échantillon, l'appareil et les paramètres d'observation. Un montage du détecteur dans la lentille objectif permet d'éliminer la plus grande part des rétrodiffusés, et d'obtenir une image mieux définie de la surface, particulièrement à basse énergie primaire.

D.1.3 Images en rétrodiffusés (BSE)

L'image en électrons rétrodiffusés a une résolution latérale au mieux de l'ordre de 0.1 μm. L'utilisation d'un détecteur spécialisé (à semi-conducteur ou à scintillateur) permet de faire ressortir un contraste qui est fonction du numéro atomique des éléments présents. Un élément lourd donnera un signal intense et donc une zone claire ; un élément léger donnera un signal faible et donc une zone sombre, en quelque sorte une cartographie de numéro atomique.

D.2 Microanalyses électronique

D.2.1 Principe

L'échantillon est bonbardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV. L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments

constituants l'échantillon. L'émission se produit deans une "poire" de dimension de l'ordre du micromètre, avec deux conséquences :

- la résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du μm
- la profondeur analysée est également de l'ordre du micron.

D.2.2 Détection

L'appareil est constitué d'une source d'électrons, dont l'énergie primaire est choisie entre quelques keV et 35 keV, et focalisée sur l'échantillon. Un spectromètre associé à un calculateur collecte les photons X et permet de traiter les données.

D.2.2.1 Spectrométrie en énergie Energie dispersive spectrometry (EDS)

C'est une diode Si dopée au Li, qui, associé à un analyseur multicanal, fait un classement des photons X en fonction de leur énergie. Il détecte les éléments du bore (B, Z = 5) ou du sodium (Na, Z = 11), selon le type de fenêtre d'entrée de la diode, à l'uranium, avec une résolution de 60 à 160 eV selon l'énergie, avec une limite de détection de 1000 ppm.

D.2.2.2 Spectrométrie en longueur d'onde Wavelenght Dispersive Spectrometry (WDS)

C'est un monochromateur qui fait un tri séquentiel en longueur d'onde selon la loi de Bragg. Il détecte les éléments du bérylium (Be, Z = 4) à l'uranium (U, Z = 92) avec une résolution en énergie de 5 à 30 eV, avec une limite de détection de de l'ordre de 100 ppm.

D.2.2.3 Cartographie X

On fait une acquisition point par point selon une matrice et on reporte sous forme de niveaux de couleurs, attribuées à chaque élément, l'intensité du pic mesuré pendant un temps donné. On obtient ainsi une cartographie de la répartition des éléments, très représentative dans le cas d'échantillons fortement hétérogènes.

D.3 Fluorescence X

Le microscope analytique aux rayons X (XGT-5000, Horiba Jobin Yvon) couple la micro-fluorescence X à la microscopie RX (images en transmission) et permet de

réaliser des micro-analyses chimiques et de l'imagerie chimique 2D (cartographie en mode hyperspectral) avec une résolution spatiale de 100 μm. Ces analyses sont non destructives, semi-quantitatives ou quantitatives (après calibration) et s'appliquent à tous types d'échantillon : échantillons liquides, solides, hydratés .

D.3.1 Principe

Le faisceau de rayons X incident (faisceau RX) vient "exciter" les atomes présents dans l'échantillon analysé, générant un spectre d'émission de fluorescence X. En effet, les électrons constituant le cortège électronique des atomes libres sont situés sur des niveaux d'énergies bien définis. Sous l'influence du rayonnement X incident, les électrons du cortège électronique d'un atome peuvent être arrachés du niveau d'énergie Ex sur lequel ils sont situés. La place libre est alors susceptible d'être comblée par des électrons situés sur un niveau d'énergie supérieure (Ey>Ex). Ces transitions s'accompagnent de l'émission de photons (rayonnement de fluorescence). Chaque transition d'un niveau d'énergie de départ vers un niveau d'énergie d'arrivée laissé vacant par l'électron éjecté donne lieu à une « raie » et à chaque couche correspond une « série » de raies. L'intensité du rayonnement de fluorescence émis est proportionnelle aux nombres des atomes excités (i.e. la concentration) et les longueurs d'ondes (i.e. l'énergie) qui le composent sont caractéristiques de ces atomes. Il s'agit donc d'une véritable analyse chimique, particulièrement adaptée à l'analyse d'échantillon de nature inconnue.

D.3.2 Caractéristiques

La source d'excitation de l'XGT-5000 est un rayonnement X "primaire" produit par un tube à rayons X équipé d'une anode en rhodium (Rh). La tension électrique appliquée peut être de 15, 30 ou 50 kV. Les photons émis sont collectés par un détecteur de type EDS (détecteur à dispersion d'énergie). L'intérêt principal des détecteurs EDS est de pouvoir détecter simultanément et très rapidement une large bande en énergie de la fluorescence X émise par de nombreux éléments (Na à U). La résolution en énergie du détecteur EDS (diode Si), refroidi à l'azote liquide, est de 145 eV pour la raie $K\alpha$ du Mn. La fluorescence X permet de détecter les éléments chimiques compris entre dont le numéro atomique est $>$ à celui du Sodium, à l'exception du Rhodium (source). La bonne sensibilité du microscope analytique aux RX aux métaux traces, meilleure que celle obtenue avec un MEB-EDS, est obtenue grâce à la pénétration des photons dans l'échantillon.

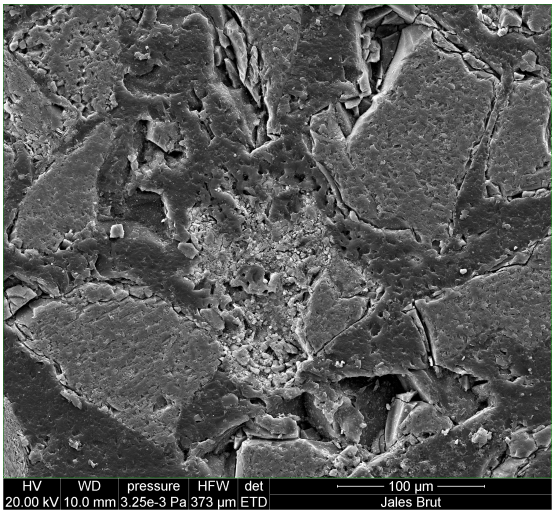
Images, cartographie et spectres MEB

D.4 Jales

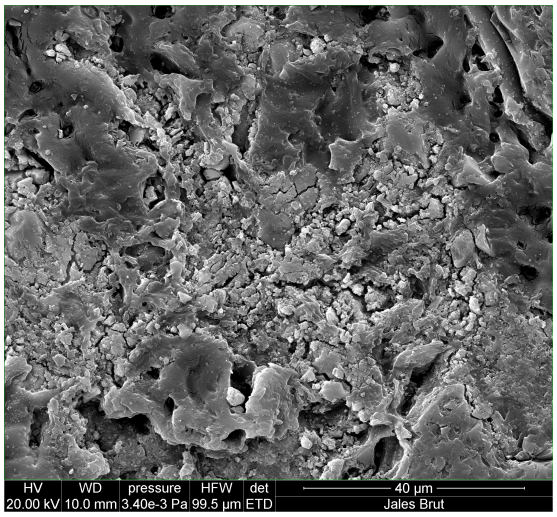
D.4.1 Jales Brut (non amendé)

D.4.1.1 Zones contenants Fe, As et S

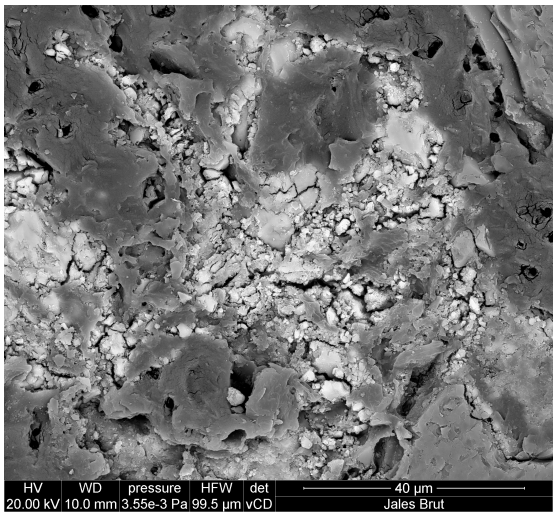
L'image EDS **??** (b), permet d'identifier les zones contenant des éléments au poids atomique lourd (zone blanche). Le spectre EDS **??** réalisé sur l'ensemble de la zone (image) montre la présence d'un minéral principalement constitué de Si, Fe, Al et Mg pouvant contenir de l'arsenic ou du plomb. Comme la zone du spectre est restreinte, les différents pics se superposent. Un spectre WDS sur cette zone nous permettra d'identifier plus précisément les éléments présents.



(a) EDT *800



(b) EDT *3000



(c) VCD (contraste en z) *3000

Figure D.2 : Jales brut essai en batch Vue 1 du 140214

Le spectre EDS de la figure **??** est présenté en figure **??**, montre la présence de K, Ca, Fe, Mn (en trace), Cl (en trace), Al, Na, O, C. Les pics présentant As et Mg peuvent être confondus, il est donc nécessaire de réaliser un spectre WDS pour différencier les deux spectres. Même problème pour P, Au, S et Pb.

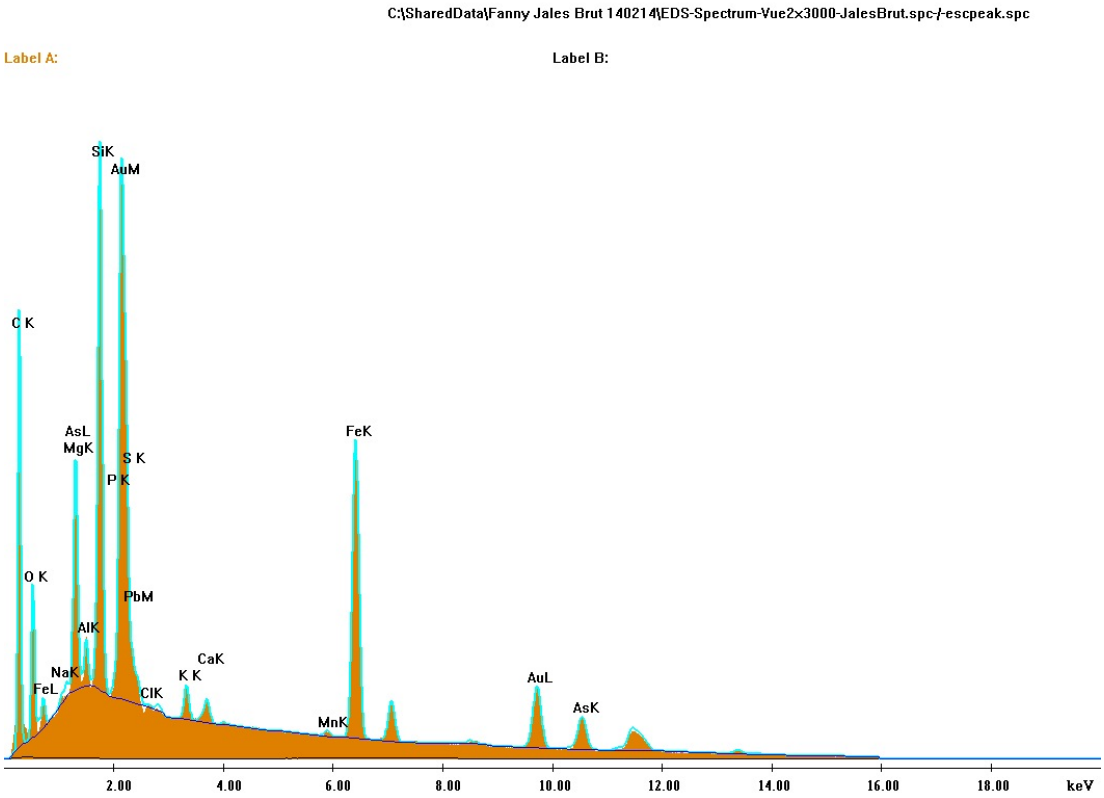
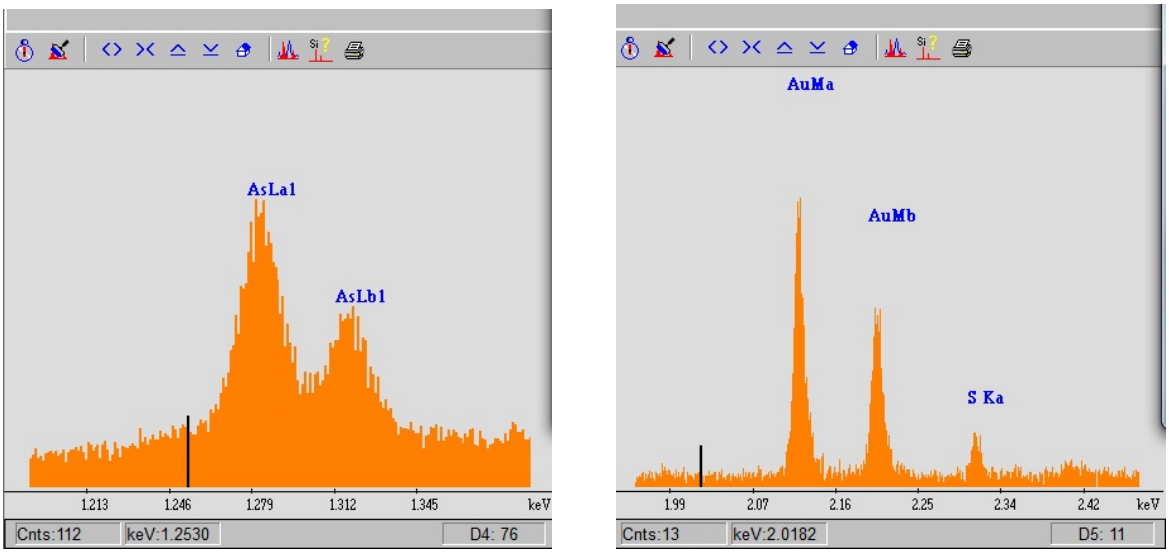


Figure D.3 : Spectre EDS de la figure **??**

Les spectres WDS (figures **??**) des zones ambiguës du spectre EDS **??** confirment la présence d'As sur le spectre en (a) et la présence de S et Au sur le spectre en (b). On est donc en présence d'un minéral en forme de boules, essentiellement composé de Fe, As et S, donc Arsénopyrite FeAsS.

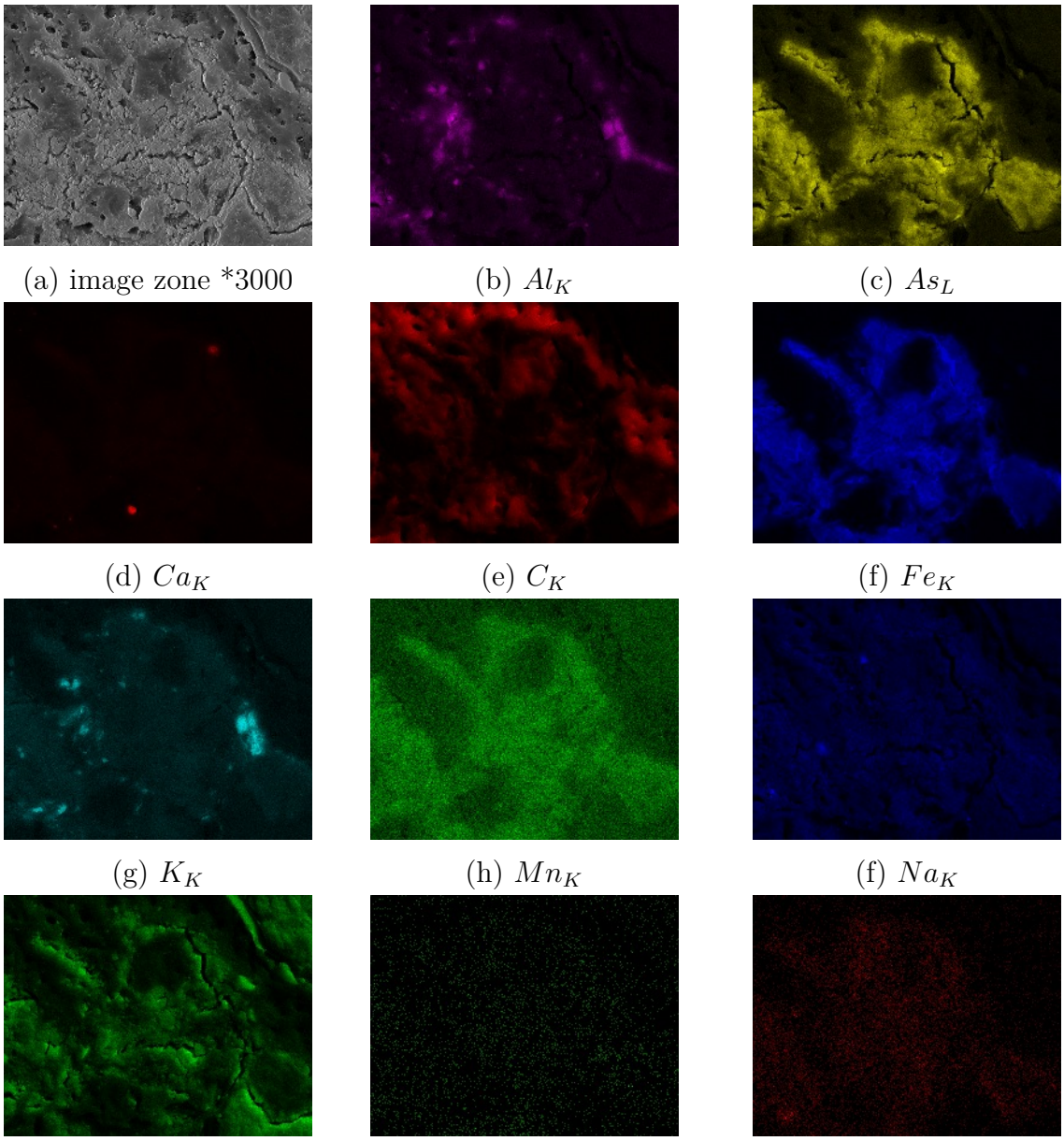
Une cartographie de cette zone est présentée en figure **??**. Suite à l'analyse du spectre WDS, les cartographies de Pb et S ont été réalisée au WDS. Cette cartographie confirme la corrélation de Fe, As et S au centre de l'image avec peu être un peu de Mn et Na. En bordure de cette zone, on remarque la présence de minéraux contenants Al Si et K, comme ils sont de petites tailles, il s'agit de Feldspath.

Ce même type de minéral est également rencontré à plusieurs endroits de l'échantilons : exemple figure **??**.



(a) Spectre WDS entre 1,2 keV et 1,4 keV (b) Spectre WDS entre 1,99 keV et 2,5 keV

Figure D.4 : Spectre WDS de la figure **??**



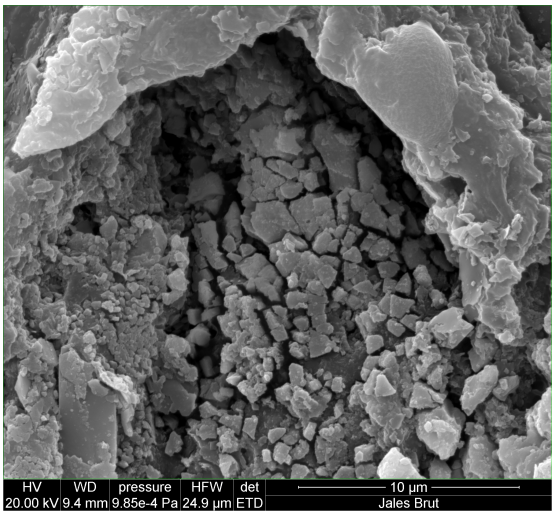
(a) image zone *3000 (b) Al_K (c) As_L

(d) Ca_K (e) C_K (f) Fe_K

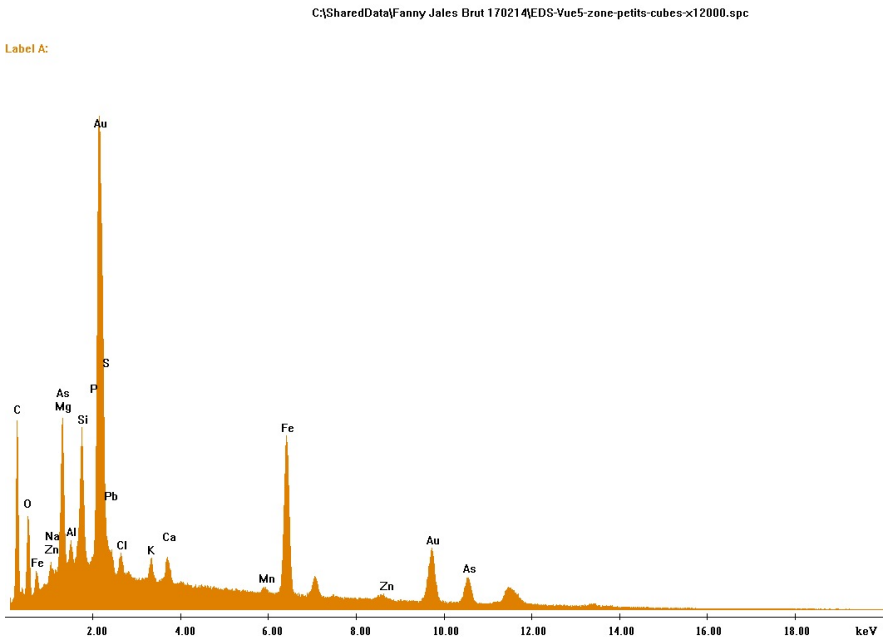
(g) K_K (h) Mn_K (f) Na_K

(g) O_K (h) WDS, diffracteur 5, Pb_K On ne relève pas de Pb (f) WDS, diffracteur 5, S_K

Figure D.5 : Jales Brut essai en batch



(a) ETD *12000



(b) Spectre EDS de l'image ci dessus

Figure D.6 : Jales brut essai en batch Vue 5 du 170214

D.4.1.2 Zone Oxydes de Fer ou Argile contenant des éléments traces

D.4.1.2.1 Zone Fe As La figure **??** montre une zone contenant As et Fe (sans soufre). Il s'agit d'un exemple mais nous en avons trouvé une grande quantité, toutes de la même forme. On constate également la présence sur le spectre de Ca, Mn, Si et Ni on peut donc être en présence d'une argile conteant du zinc, ou d'un oxyde de fer. A vérifier.

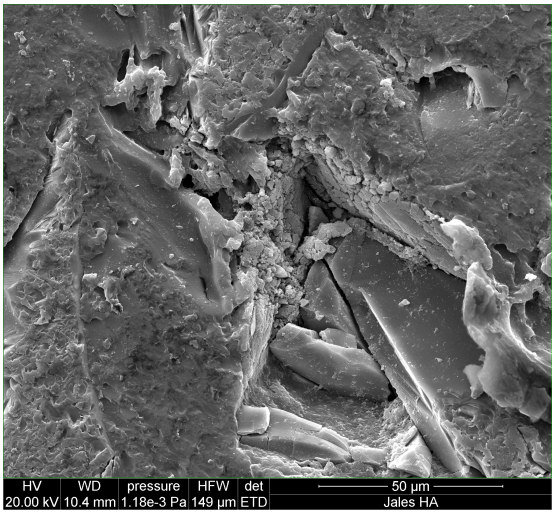
D.4.1.2.2 Zone As Pb Zn La figure **??** montre une zone contenant Zn, Pb et As avec (sans soufre). Il s'agit d'un exemple, mais nous en avons trouvé une grande quantité, toutes de la même forme. La zone autour est en dentelle, il s'agit probablement d'une argile.

Spectres WDS sur la zone de la Figure **??** du fichier Jales HA précédent. Les spectres WDS des zones ambiguës du spectre EDS confirment la présence de Pb sur le spectre en (a) et la présence de As et Zn sur le spectre en (b).

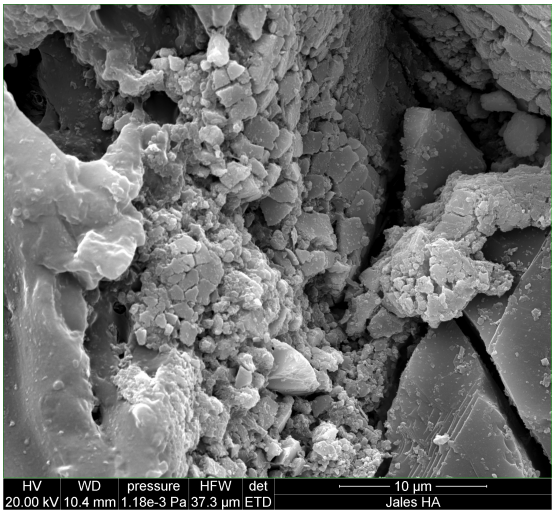
Pour expliquer ces deux zones (figure **??** et **??**) on peut avoir deux hypothèses :

- Des oxydes de fer qui se déposent préferentiellement sur des argiles ;
- ou des argiles qui piègent les éléments traces.

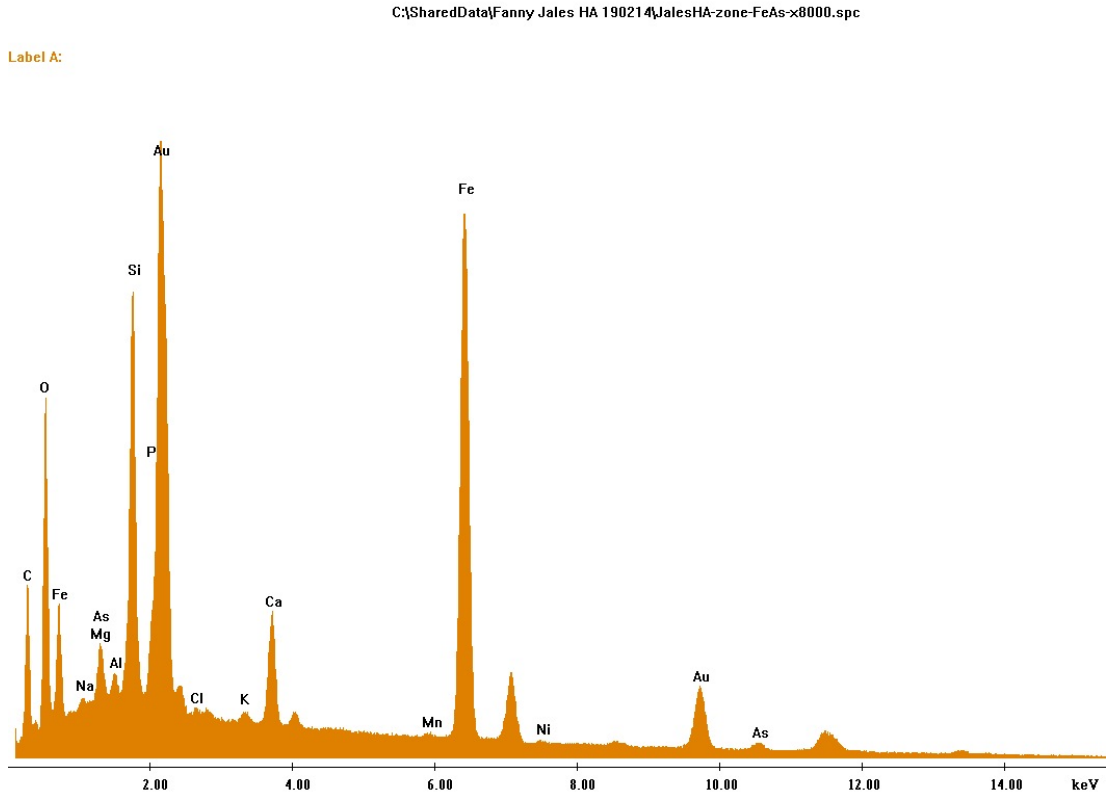
Pour confirmer ces hypothèses, il faudrait, à partir de la cartographie de la zone, recomposer les éléments pour faire les composés.



(a) ETD (secondaire = topographie) *2000

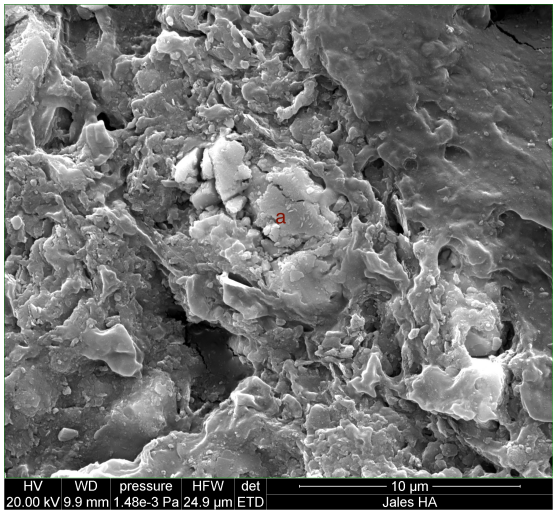


(b) ETD (secondaire = topographie) *8000

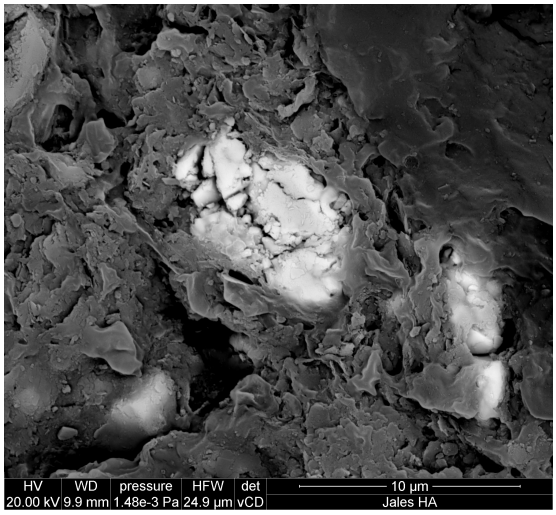


Spectre EDS réalisée sur l'image en *8000

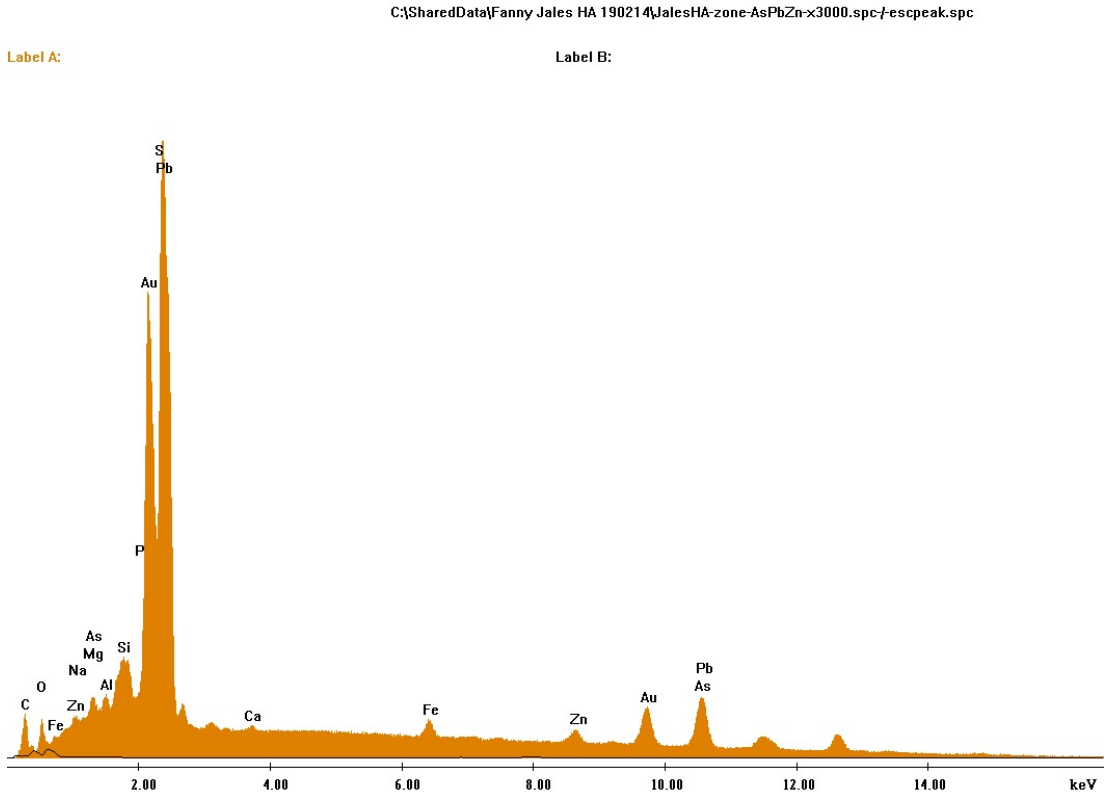
Figure D.7 : Jales HA essai en batch Zone Fe As du 190214



(a) ETD *12000

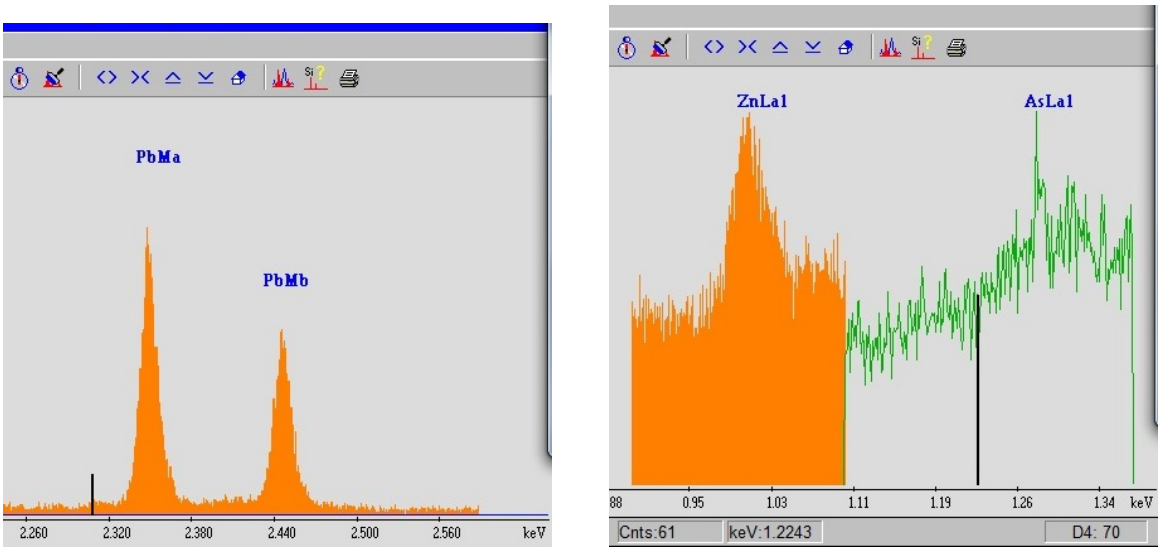


(b) VCD *12000



Spectre EDS réalisée sur la zone notée (a) sur l'image en *12000

Figure D.8 : Jales HA essai en batch Pb, Zn et As du 190214

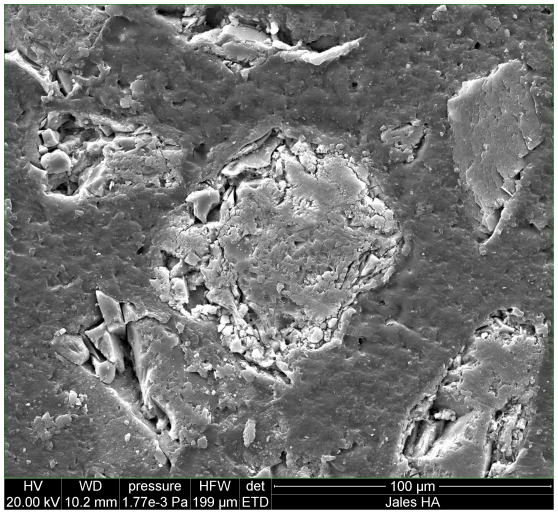


(a) Spectre WDS entre 2,2 keV et 2,6 keV (b) Spectre WDS entre 0,8 keV et 1,4 keV

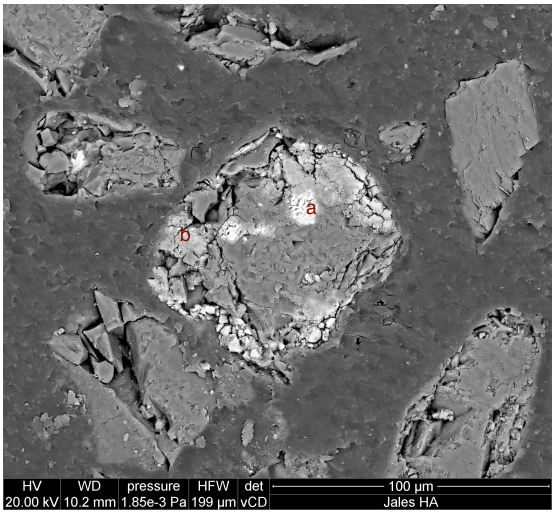
Figure D.9 : Spectre WDS de la figure **??**

D.4.2 Cartographie

La figure **??** montre la présence de particules lourdes. La zone notée a est une particule contenant de l'As, un spectre WDS est nécessaire pour différencier le pic de Au, S et P. Et la zone notée b présente une particule contenant également de l'arsenic, la présence de la raie L de l'As (10,5 keV) confirme qu'il y a bien de l'As, il n'y a pas besoin d'un spectre WDS pour cette zone du spectre. Par contre un, il sera nécessaire pour la zone entre 2 et 3 keV.



(b) ETD (secondaire = topographie) *1500



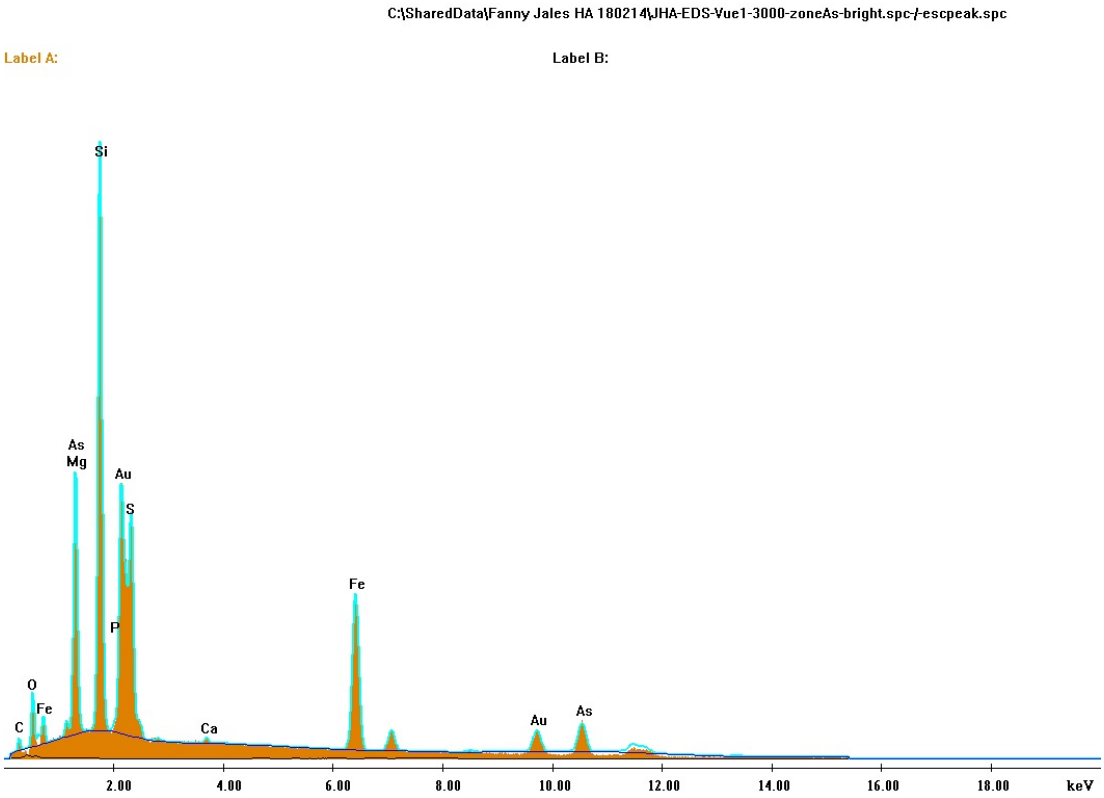
(c) VCD (BSE n atomique) *1500

Figure D.10 : Jales HA essai en batch Vue 1 du 180214

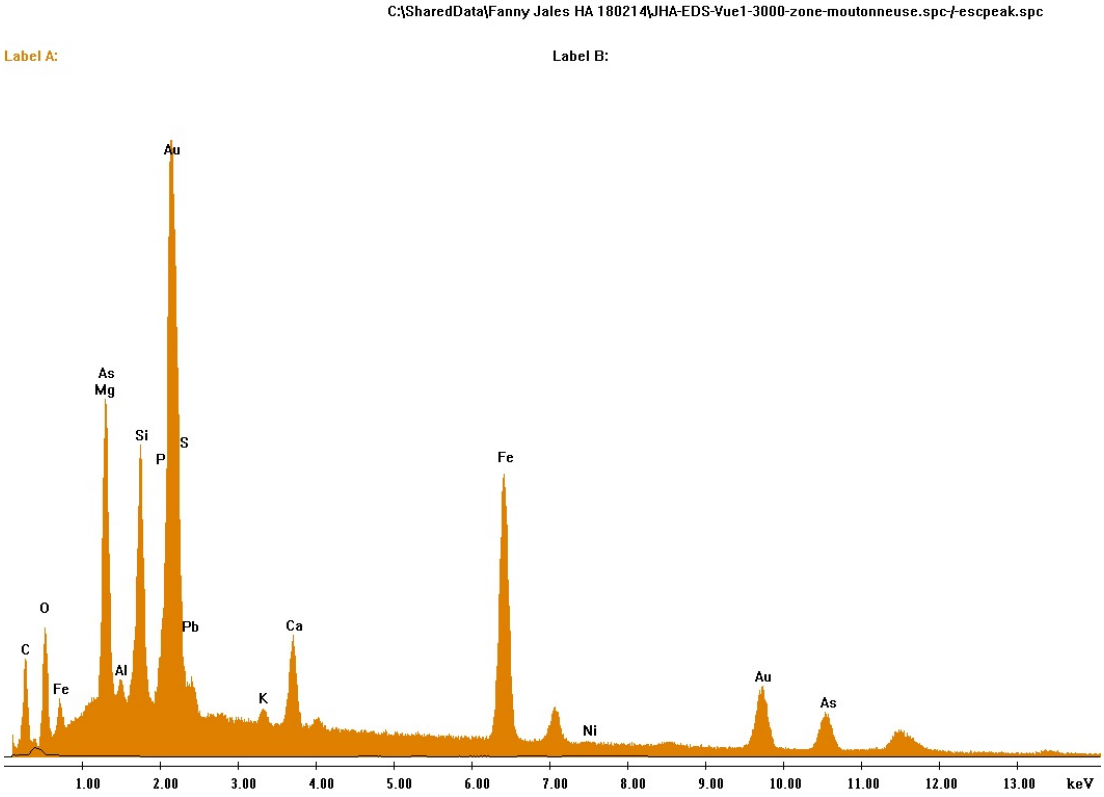
Cartographie réalisée sur la zone de la Figure **??**.
Sur cette cartographie (figure **??**), on peut voir différentes zones (figure **??**) :

- Zones entourées de bleu (a) contiennent S, Zn, As, Fe ;
- Zones entourées de rose Si et O : Quartz ;
- Zones jaunes pleines contiennent Ca et P en bordure des minéreaux contenant les éléments traces ;
- Zones entourées de vert (b) contiennent Fe, As et certainement Pb parce qu'on l'a vu sur le spectre WDS mais n'appareit pas bien en carto. Les zones (a) et (b) sont similiares avec une part plus important de Al et Ca pour la zone (b), on a donc une matrice argimeuse contenant des éléments traces ;
- Plus petites particules contenant K et Al, du fait de leurs petites taille, il s'agit de feldspath.

Dans cette zone on remarque également la présence de de types de minéraux phosphatés : des phosphates sous forme amorphe, placés de manière diffuse autour du quartz et qui contiennent probablement des éléments traces ; des zones contenant seulement Ca et P sont des phosphates sous formes cristallisés (en bas de la cartographie), non porteurs d'éléments traces.

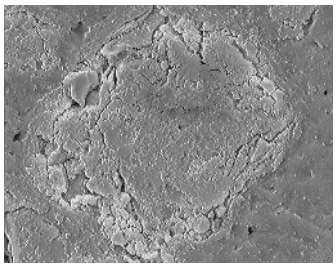


(a) Spectre EDS de la zone notée (a) de la figure **??**

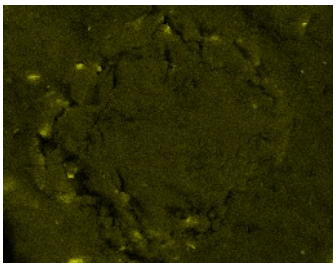


(b) Spectre EDS de la zone notée (b) de la figure **??**

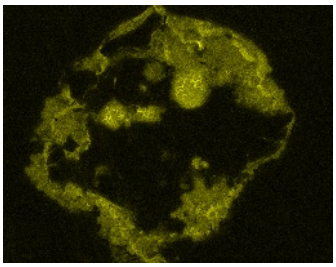
Figure D.11 : Spectres EDS de la figure **??**



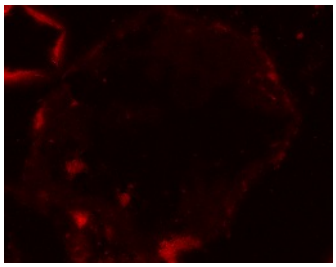
(a) image zone *3000



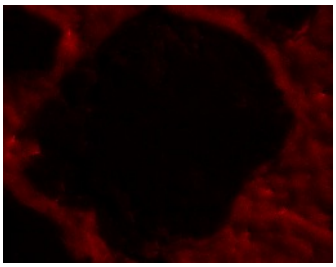
(b) Al_K



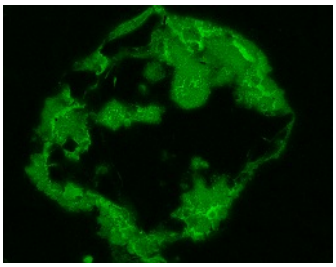
(c) As_K



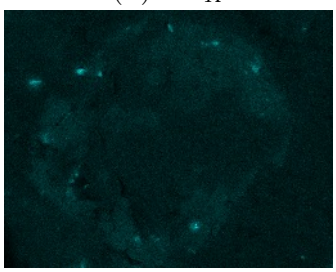
(d) Ca_K



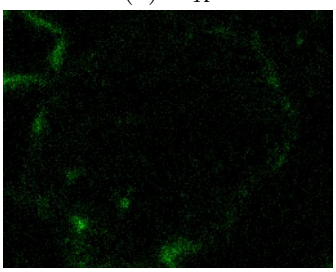
(e) C_K



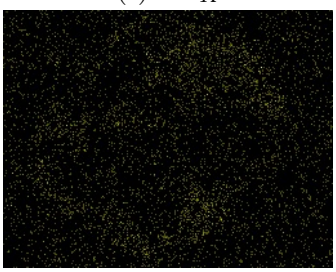
(f) Fe_K



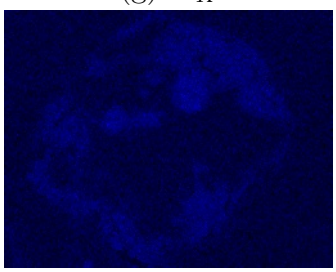
(g) K_K



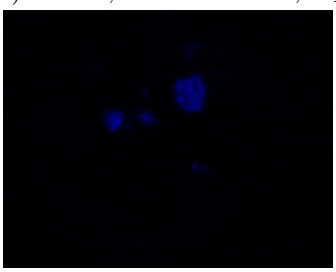
(h) WDS, diffracteur 5, P_K



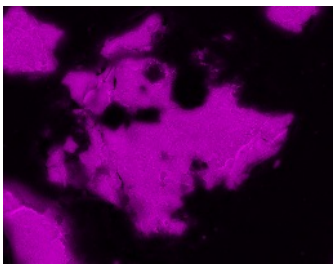
(i) WDS, diffracteur 5, Pb_M



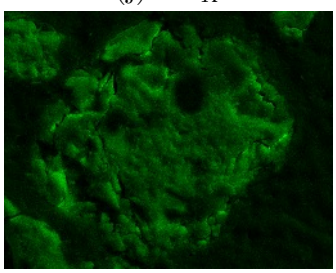
(j) Zn_K



(k) WDS, diffracteur 5, S_K



(l) Si_K



(m) O_K

Figure D.12 : Jales HA essai en batch Vue 1

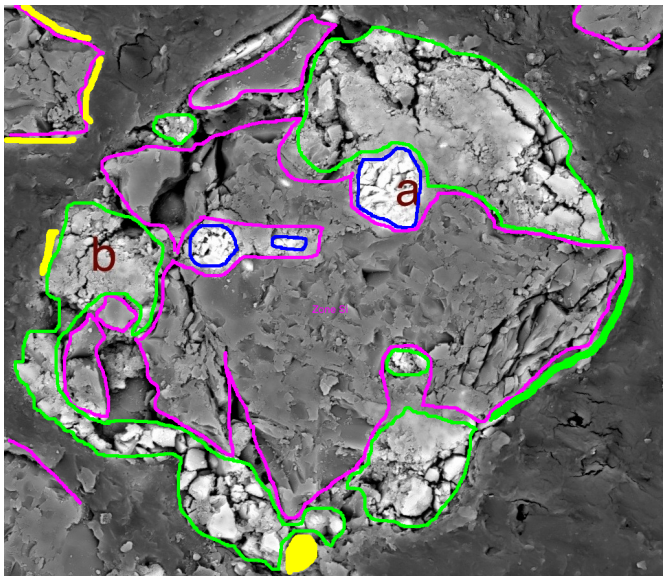
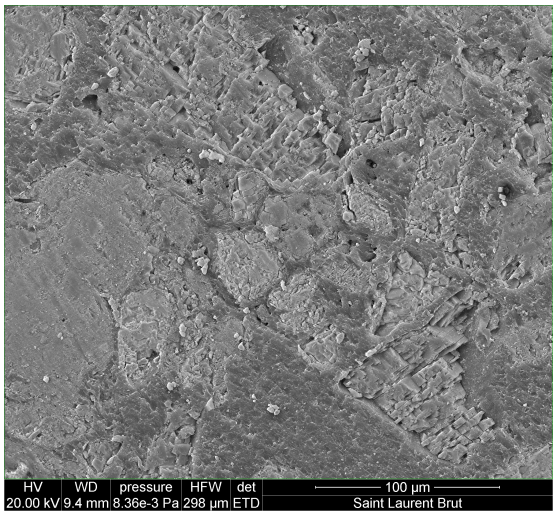


Figure D.13 : Jales hydroxyapatite : dessin des zones

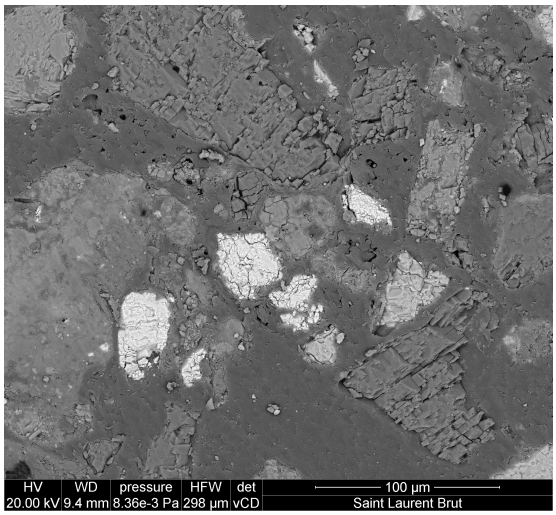
D.5 Saint Laurent le minier

D.5.1 Saint laurent Brut (non amendé)

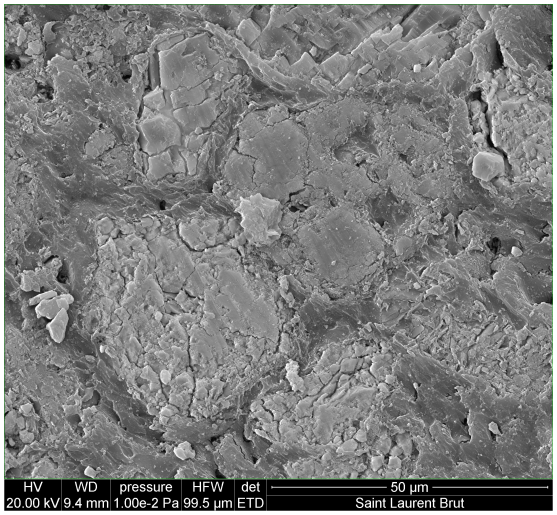
La figure **??** présente une zone contrastée avec la présence de minéraux lourd (apparaissent en clair sur les images en BSE). Le spectre EDS (figure **??** (a)) realisée sur l'ensemble de la zone en grossissement *3000 montre la présence de Mg, Zn, Al, Fe, Ca, Mn et Pb et S. Le spectre WDS (figure **??** (b)) confirme la présence de Pb et S dans cette zone. Une cartographie (figure **??**) de la zone en *3000. Le spectre WDS a permit de selectionner les cartos à realiser en WDS.



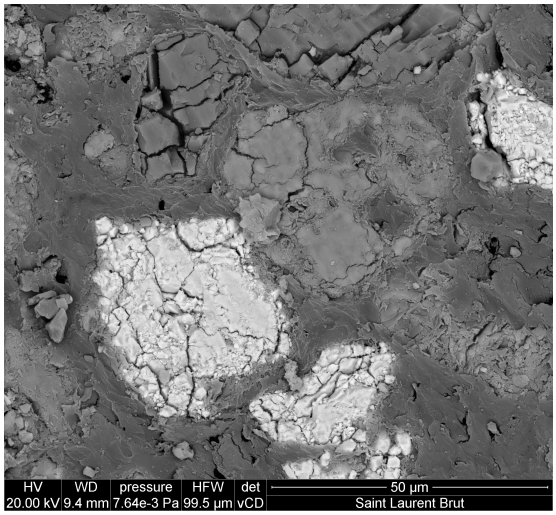
(b) VCD *1000 (secondaire)



(c) VCD *1000 (BSE n atomique = contraste en z)



(d) ETD *3000 (secondaire)

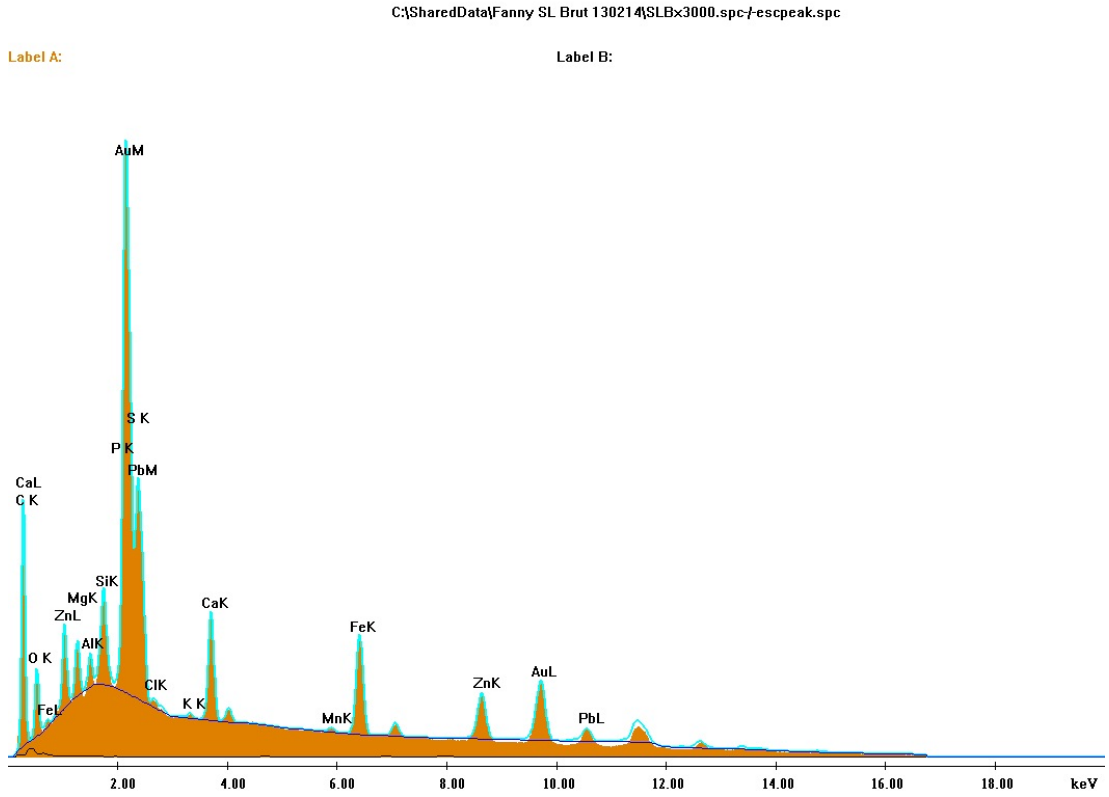


(e) VCD *3000 (BSE n atomique = contraste en z)

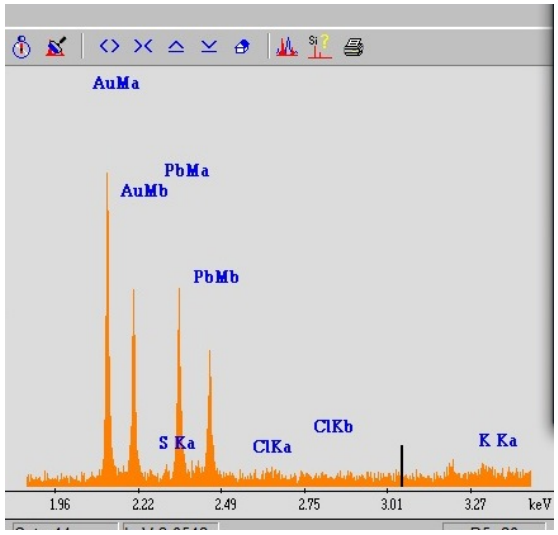
Figure D.14 : Saint laurent le minier brut : essai en batch du 130214

Sur cette cartographie (figure **??**), on peut voir différentes zones (figure **??**) :

- Les zones entourées de bleu contiennent Ca et Mg : Dolomite ;
- Zones entourées de vert clair contiennent seulement du Fe ;
- Zones entourées de rouge contiennent du Mn et Al ;
- Zones entourées de jaune contiennent du Zn avec S ;
- Zone entourée de marron contient du Pb avec un peu de S, probablement de la galène ;
- Zones entourées de vert foncé, contiennent seulement du Pb (zone a droite on peut soustraire la zone rouge qui contient égalemnt du S) ;
- Zones entourées de rose contiennent du Zn seul.

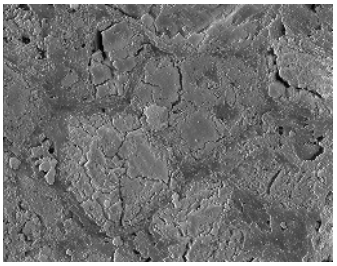


(a) Spectre EDS sur l'ensemble de l'image *3000 **??**

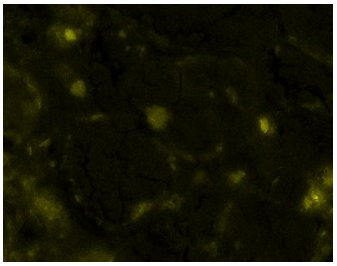


(b) Spectre WDS de l'image ci dessus

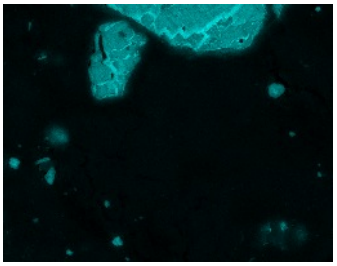
Figure D.15 : Spectre EDS et WDS de l'image **??** *3000



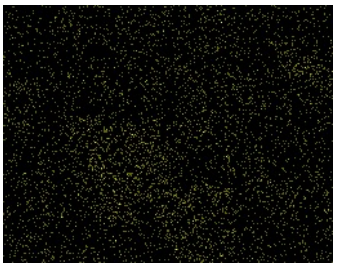
(a) image zone *3000



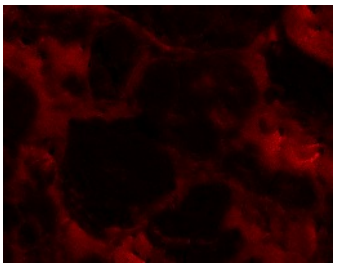
(b) Al_K



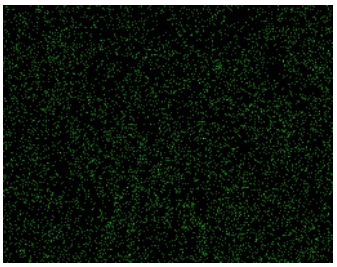
(c) Ca_K



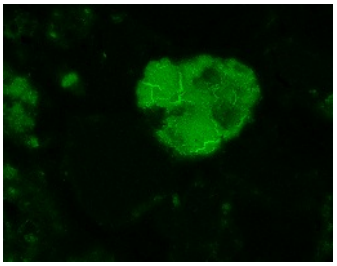
(d) WDS diffracteur 5, Cd_L
On ne relève pas de Cd



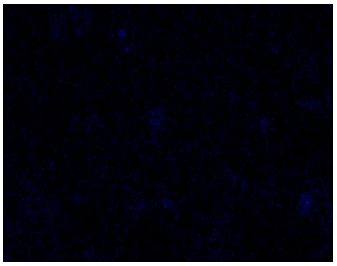
(e) C_K



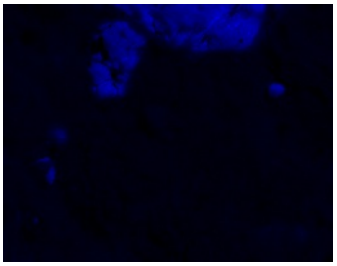
(f) WDS diffracteur 5, Cl_K
On ne relève pas de Cl



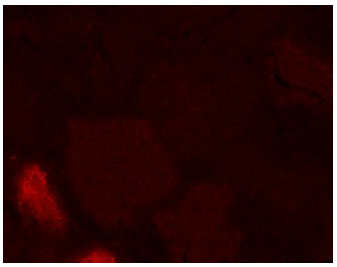
(g) Fe_K



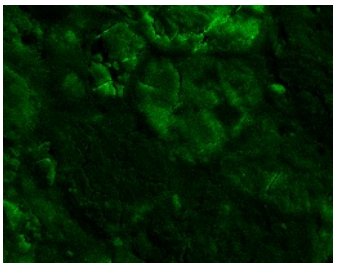
(h) K_K



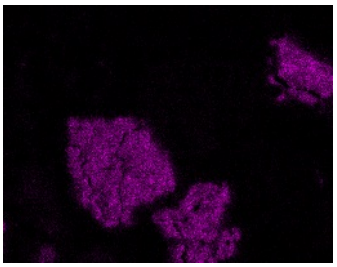
(i) Mg_K



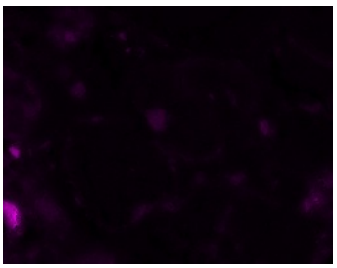
(j) Mn_K



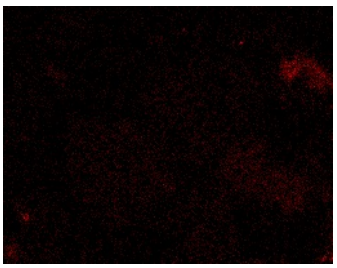
(k) O_K



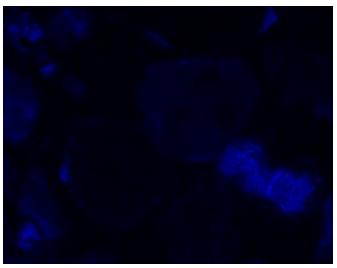
(l) WDS, diffracteur 5, Pb_M



(m) Si_K



(n) WDS, diffracteur 5, S_K



(o) Zn_K

Figure D.16 : Saint Laurent Brut essai en batch

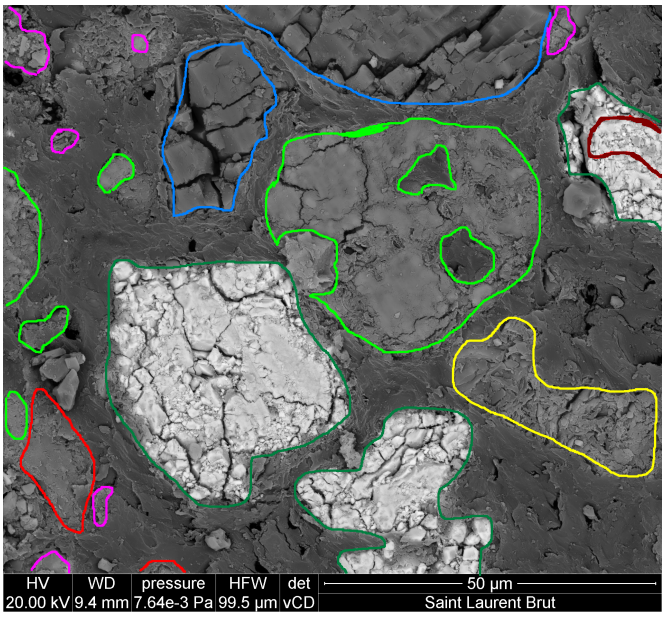


Figure D.17 : Saint laurent le minier Brut : dessin des zones

D.6 Saint Laurent le minier Hydroxyapatite

D.6.1 Cartographie 1

La figure **??** présente une zone contrastée avec différents types de matériaux, dont les éléments lourd. Une cartographie de cette zone est réalisée en figure **??** montrent la présence de différents minéraux :

- Le Pb est souvent présent dans les mêmes zones que S, on a donc la présence de Galène sur cet échantillon
- On remarque la présence de Barium avec un peu de O, on peut donc être en présence d'oxyde de Barium $BaSO_4$, a confirmer en superposant les cartographies ;
- présence de zones contenant Zn, Pb et S ;
- présence de zone contenant du Fe seul, on a donc des oxydes de fer comme dans l'échantillon brut. Donc le Zinc est soit sous forme d'oxyde soit corrélé avec Pb et S ;
- On remarque également des zones contenant du P bien cristallisées ainsi que des phases plus amorphes autour d'autres particules pouvant contenir du Fe, du Zn et du Pb.

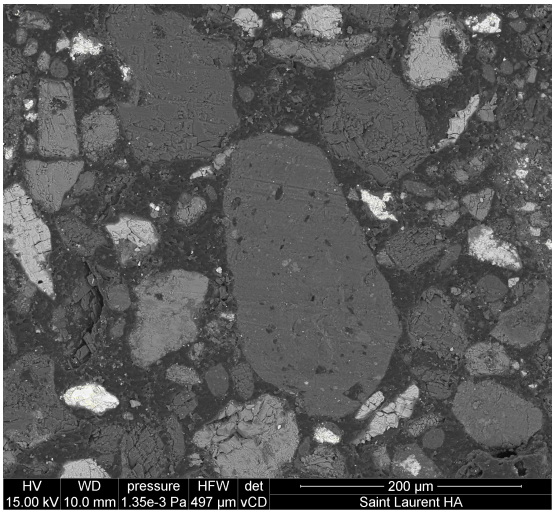
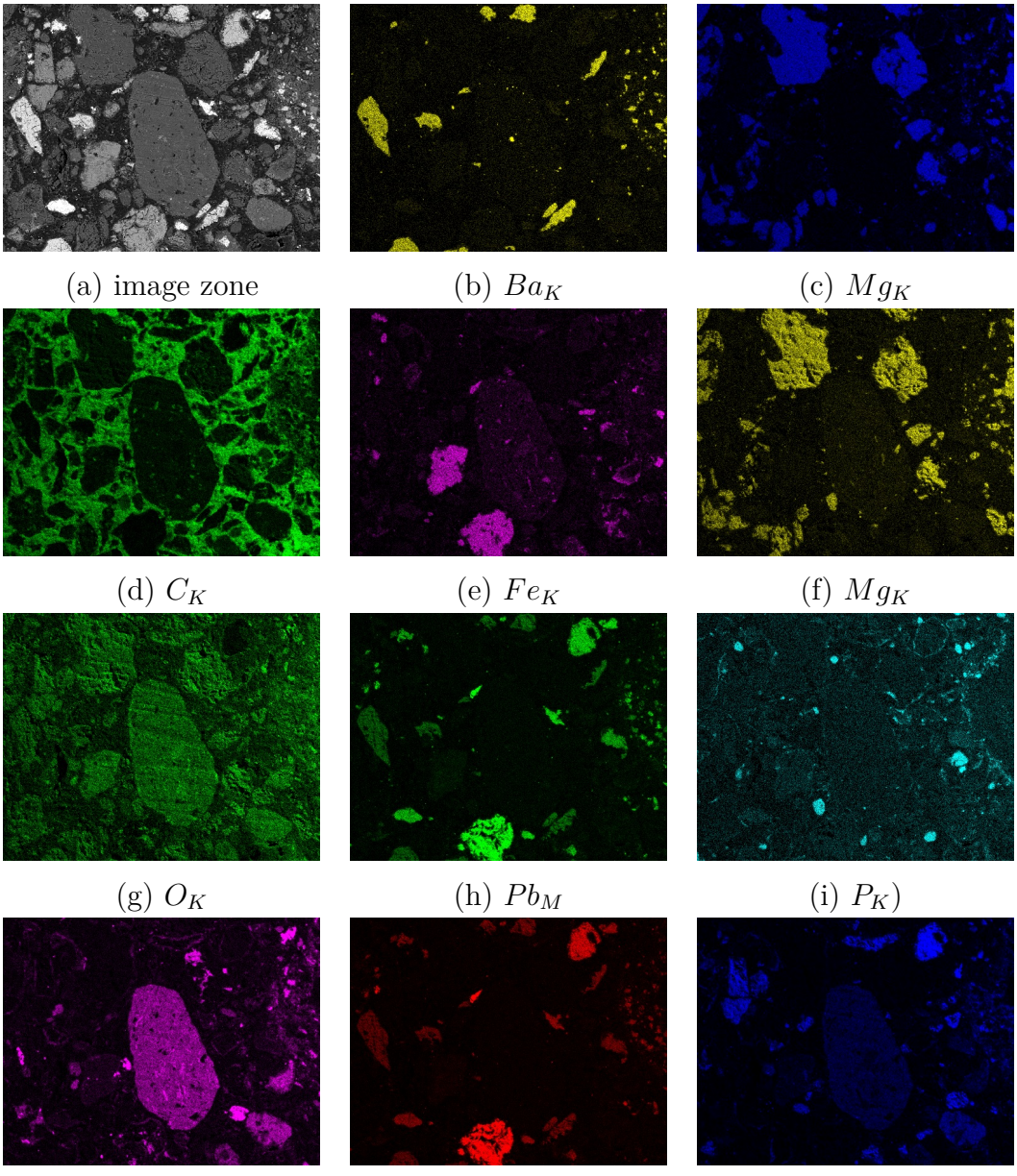


Figure D.18 : Image de la zone réalisée en carto 1



(a) image zone (b) Ba_K (c) Mg_K

(d) C_K (e) Fe_K (f) Mg_K

(g) O_K (h) Pb_M (i) P_K)

(j) Si_K (k) S_K (l) Zn_L

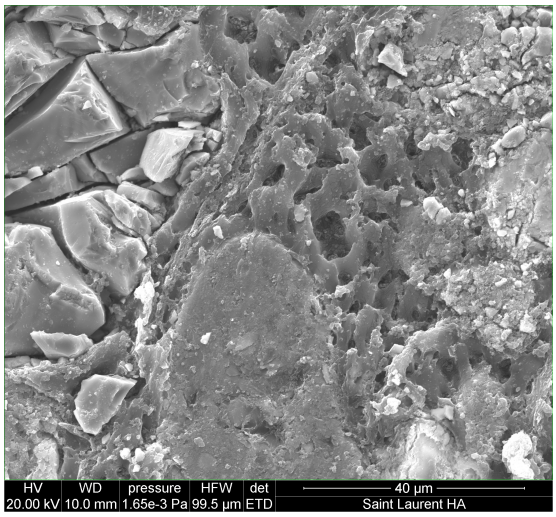
Figure D.19 : Saint Laurent Hydroxyapatite essai en batch : carto 1

D.6.2 Cartographie 2

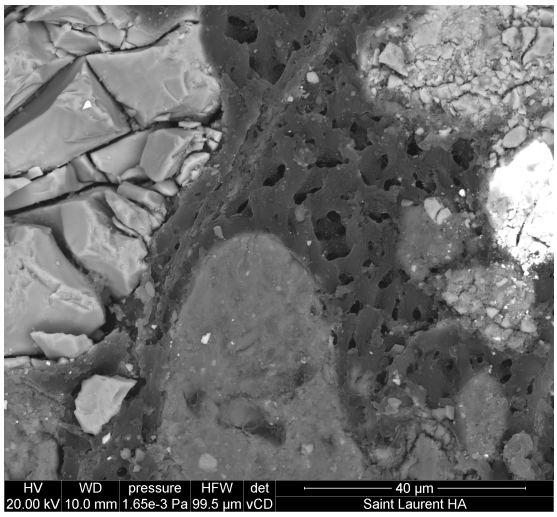
Une cartographie (figure **??**) de la zone (figure **??**) à été réalisées.

Sur la cartographie en figure **??**, on peut voir différentes zones (figure **??**) :

- Les zones entourées de vert contiennent Fe, S et peut être du K et du Zn : probablement FeS_2 ;
- Zones entourées de vert foncé contiennent Fe, O et K ;
- Zones entourées de rouge contiennent du Pb, O et K ;
- Zones entourées de jeune contiennent du Zn, Si Al, K et O : Argile contenant du Zinc ;
- La zone entourée de rose, notée A, contient du Si et O : Quartz ;
- Zone Bleu foncé, contient seulement du Zinc et entoure la zone de Pb ;
- Zones entourées de bleu clair Contiennent Ca et P : Hydroxyapatite.

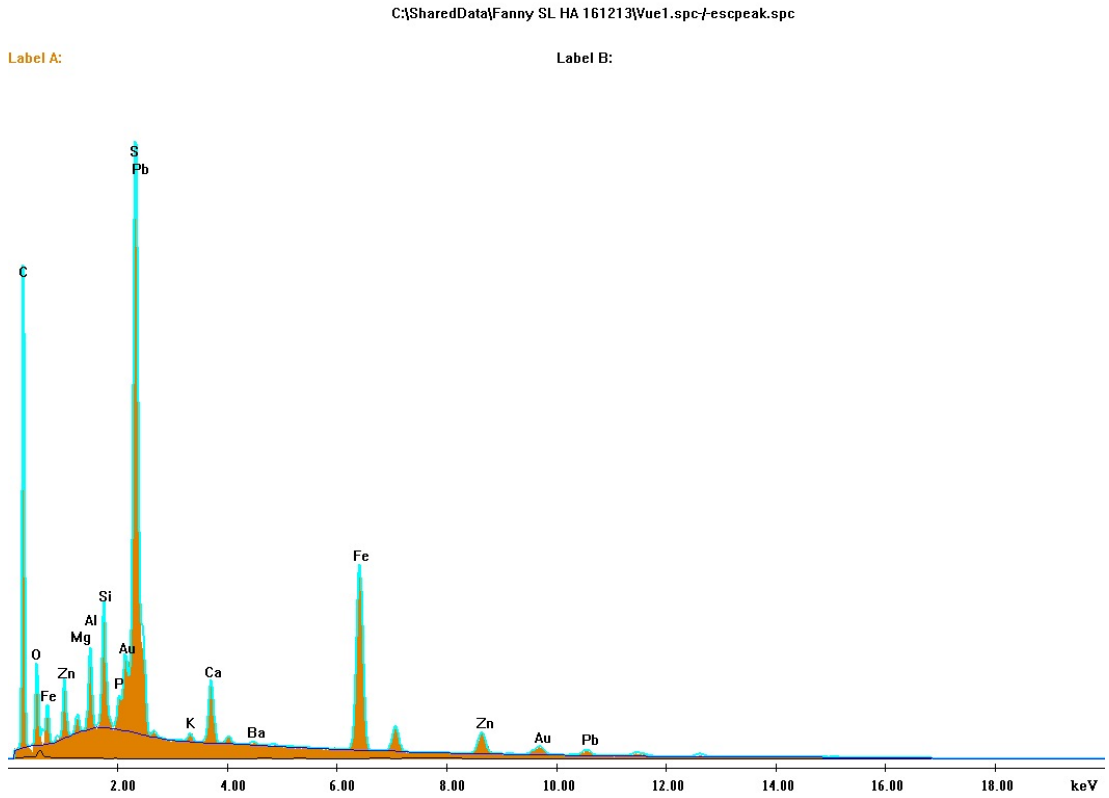


(b) ETD *3000 (secondaire)

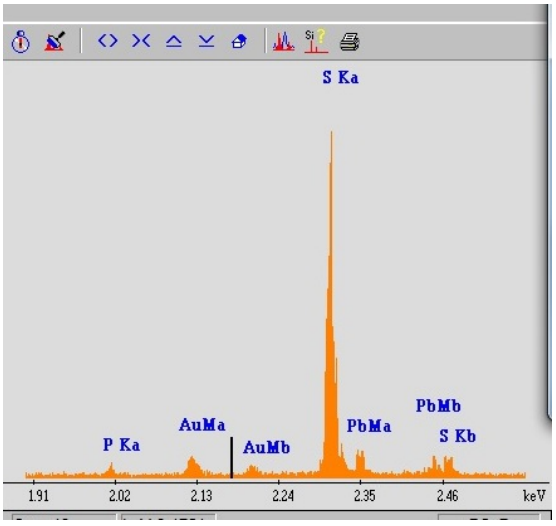


(c) VCD *3000 (BSE n atomique = contraste en z

Figure D.20 : Saint laurent le minier Hydroxyapatite : essai en batch du 161213 Vue 1

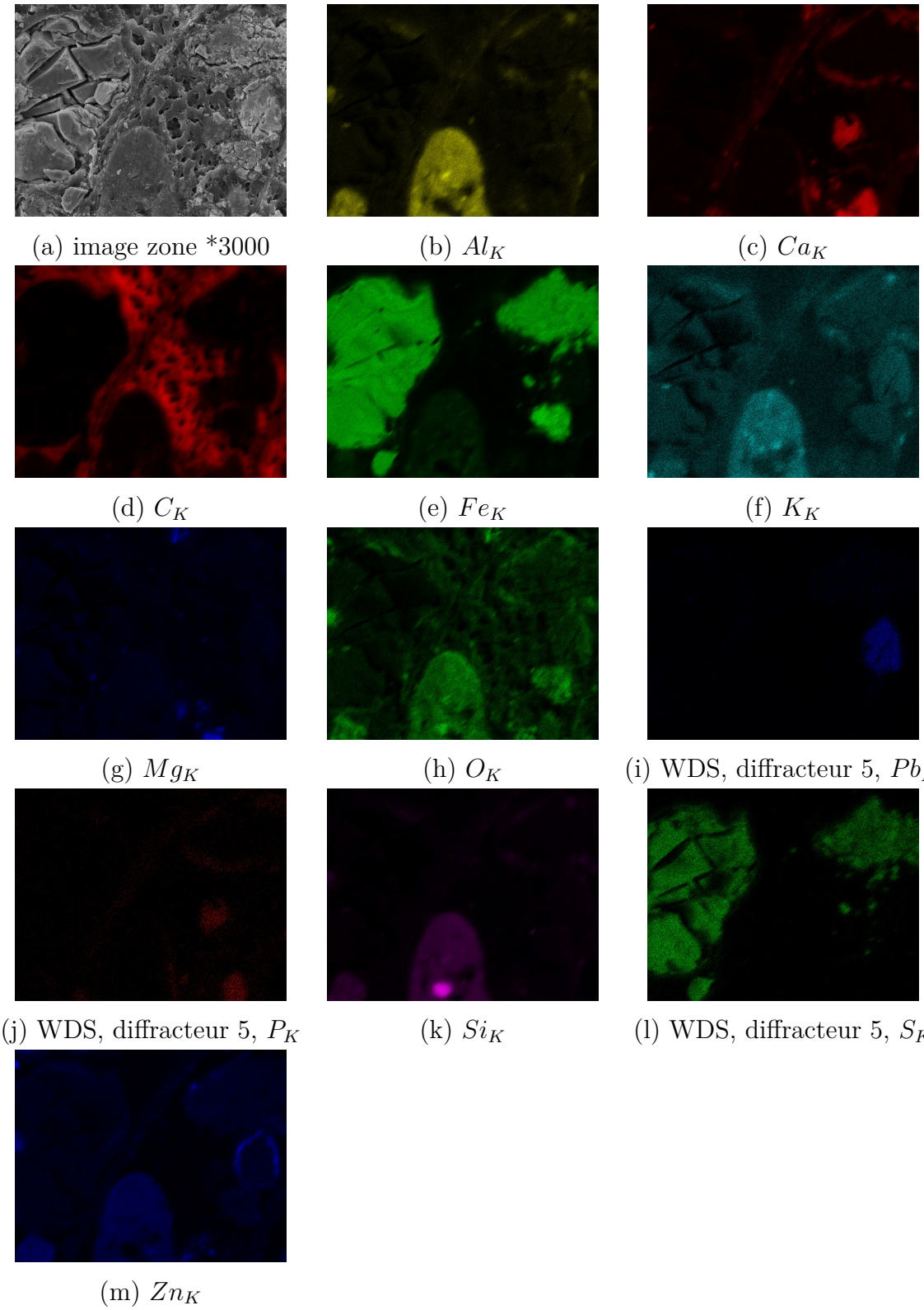


(a) Spectre EDS sur l'ensemble de l'image **??** *3000



(b) Spectre WDS de l'image ci dessus

Figure D.21 : Spectre EDS et WDS de l'image **??** *3000



(a) image zone *3000 (b) Al_K (c) Ca_K

(d) C_K (e) Fe_K (f) K_K

(g) Mg_K (h) O_K (i) WDS, diffracteur 5, Pb_M

(j) WDS, diffracteur 5, P_K (k) Si_K (l) WDS, diffracteur 5, S_K

(m) Zn_K

Figure D.22 : Saint Laurent Hydroxyapatite essai en batch : Carto 2 de l'image **??**

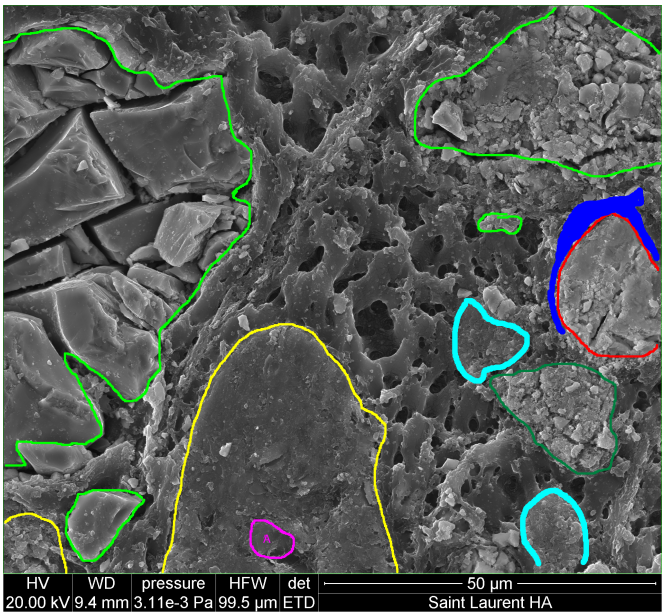


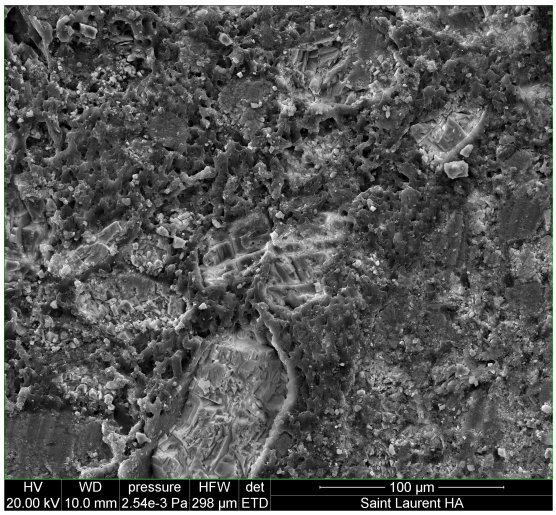
Figure D.23 : Saint laurent le minier Hydroxyapatite : Carto 2 dessin des zones

D.6.2.1 Cartographie 3

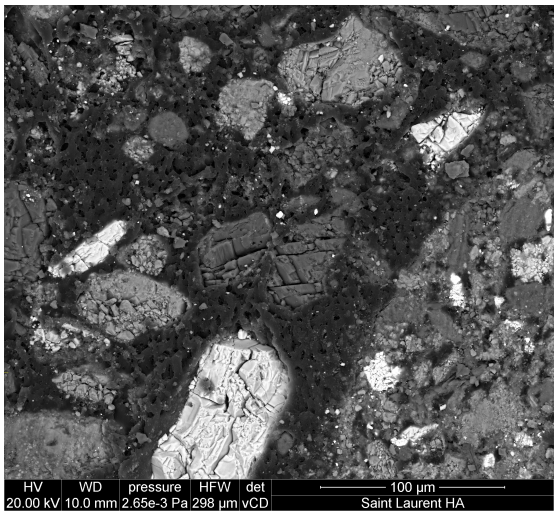
Une cartographie (figure **??**) de la zone (figure **??**) à été réalisées.

Sur la cartographie (figure **??**) on peut voir les zones dans lesquelles il y a des :

- Correlations Ca, Mg, dolomite ;
- Correlations Ba, S barytine $BaSO_4$;
- Correlations Si, Al et K , dans des minéraux de petites tailles : feldspath ;
- $ZnCO_3$
- Pb seul.

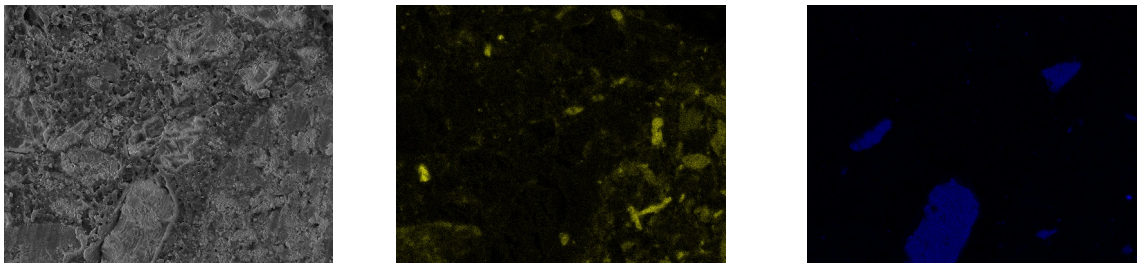


(b) ETD *1000 (secondaire)

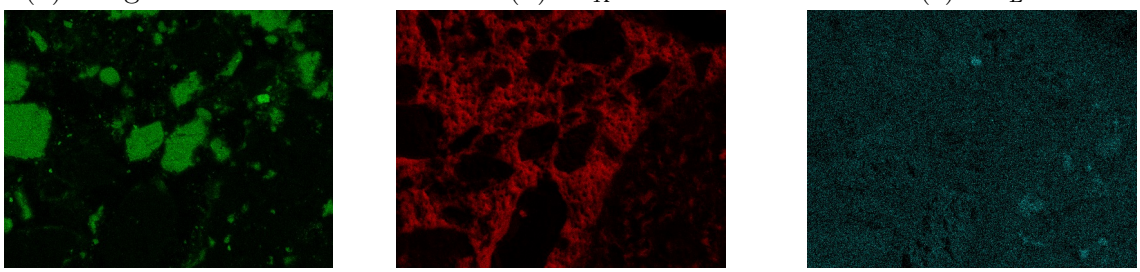


(c) VCD *1000 (BSE n atomique = contraste en z

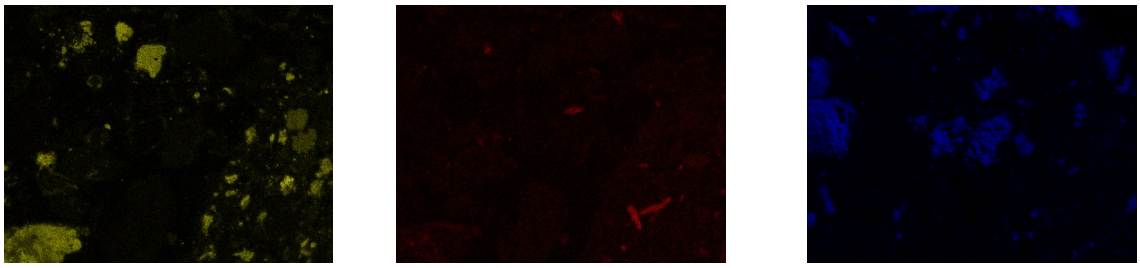
Figure D.24 : Saint laurent le minier Hydroxyapatite : essai en batch du 161213 Vue 2



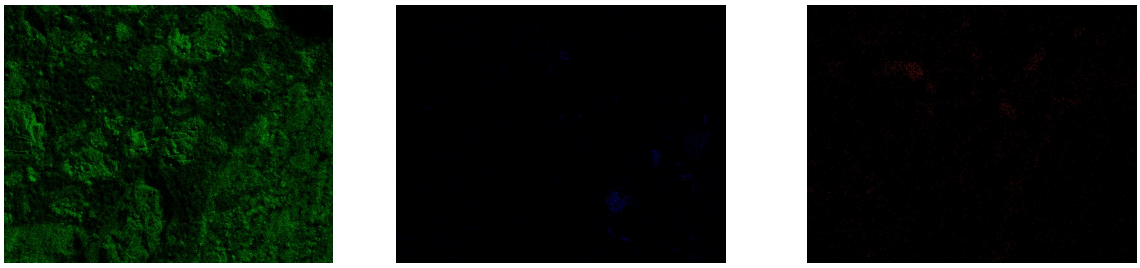
(a) image zone *1000 (b) Al_K (c) Ba_L



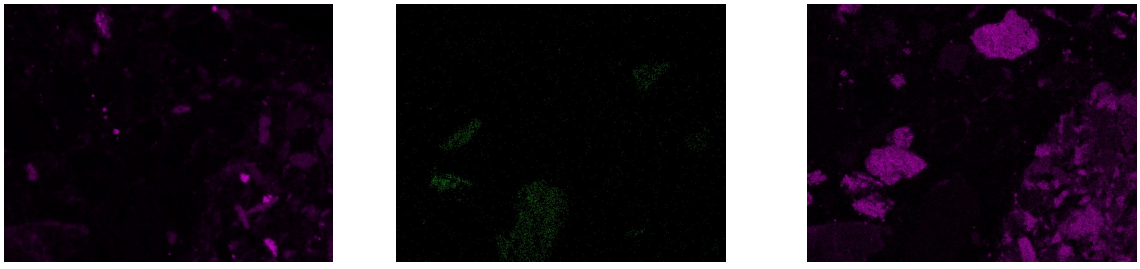
(d) Ca_K (e) C_K (f) Cl_K



(g) Fe_K (h) K_K (i) Mg_K



(j) O_K (k) WDS, diffracteur 5, Pb_M (l) WDS, diffracteur 5, P_K

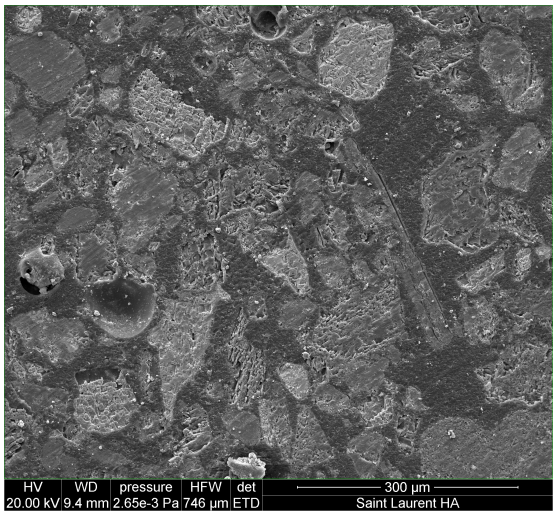


(m) Si_K (n) WDS, diffracteur 5, S_K (o) Zn_K

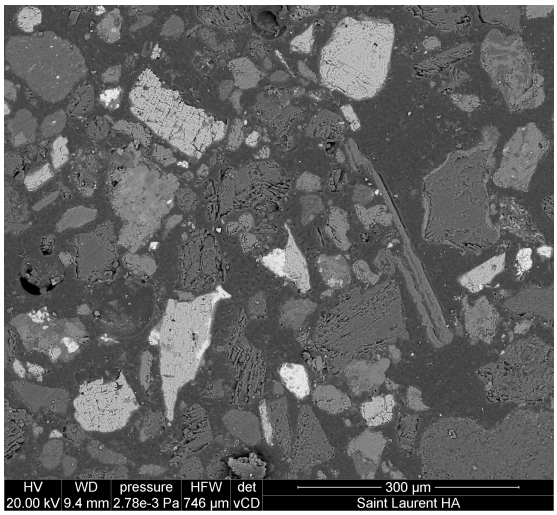
Figure D.25 : Saint Laurent Hydroxyapatite essai en batch : Carto 3 de l'image **??**

D.7 Saint Laurent le minier Grenaille d'acier

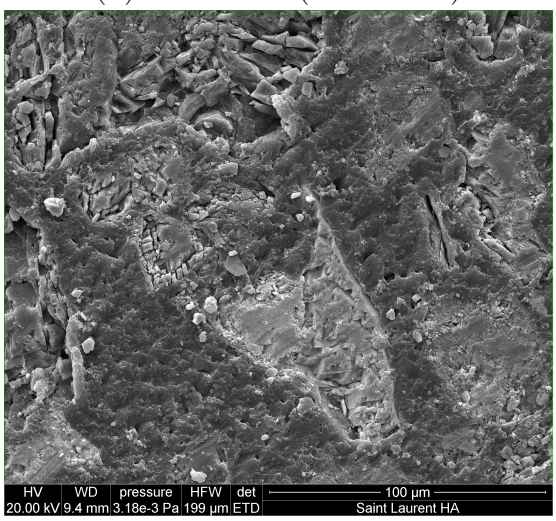
La figure **??** présente une image de l'échantillon de Saint-Laurent le minier amendé avec de la grenaille d'acier.



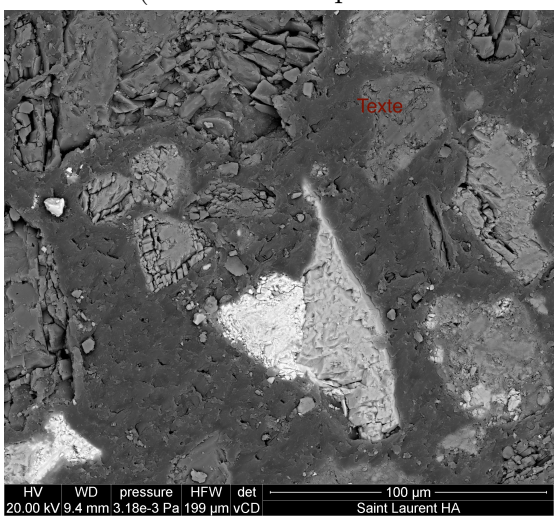
(b) ETD *400 (secondaire)



(c) VCD *400 (BSE n atomique = contraste en z)



(d) ETD *1500 (secondaire)



(e) VCD *1500 (BSE n atomique = contraste en z

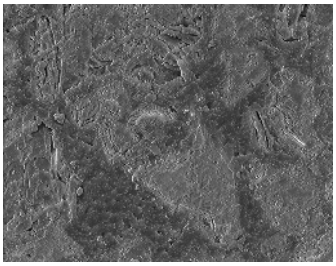
Figure D.26 : Saint laurent le minier Grenaille d'acier : essai en batch Vue 1 du 191213

La figure **??** est une cartographie élémentaires de l'image **??** au grossissement *1500.

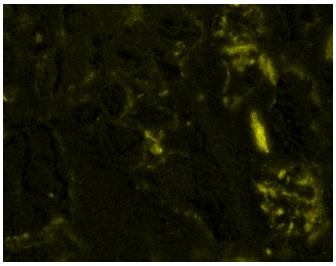
Sur cette cartographie, on peut voir différentes zones (figure **??**) :

- La zone entourée de rouge, notée A, contient Ba, O et S ;
- Zones entourées de marron contiennent seulement du Ba ;

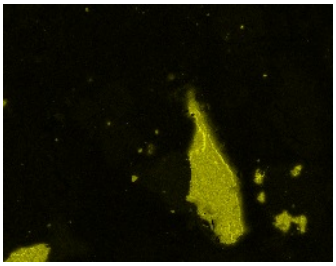
- Zones entourées de jaune contiennent du Pb et Cl (Cl a vérifier car peut être confondu avec Pb en EDS) ;
- Zones entourées de bleu, notée A, contiennent du Zn seul avec peu être un peu de O ;
- Zones entourées de bleu, notée B, contiennent du Zn seul, mais semble moins massif ;
- Zone entourée de vert, à laquelle il faut soustraire les zones à l'intérieure, contient Al et K (inclusion de Zn et Pb dans l'argile ?) ;
- Zones entourées de bleu marine contiennent Ca et Mg : dolomite ;
- Zone entourée de rose, contient Si et O : Quartz ;
- Zones rose pleines contiennent de Fe : Oxyde fe Fe.



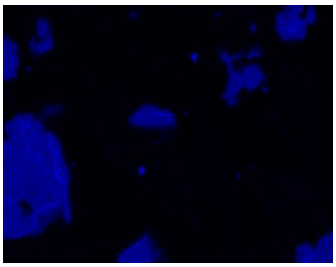
(a) image zone *1500



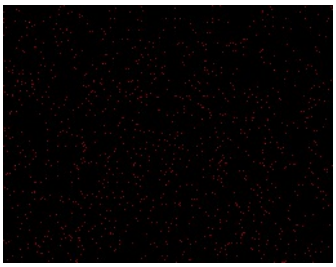
(b) Al_K



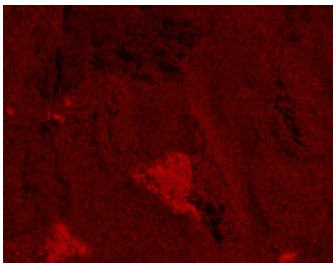
(c) Ba_L



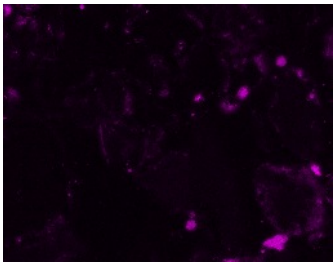
(d) Ca_K



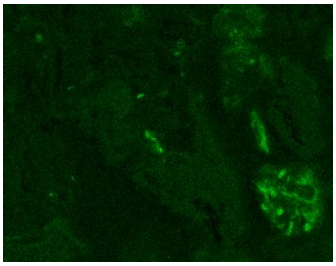
(e) WDS, diffracteur 5, Cl_K
Il n'y a pas de Cl



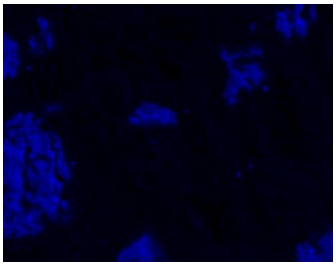
(f) Cl_K



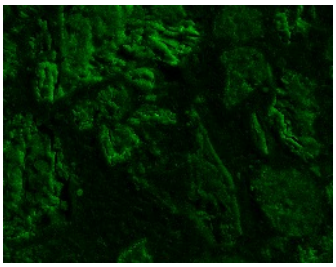
(g) Fe_K



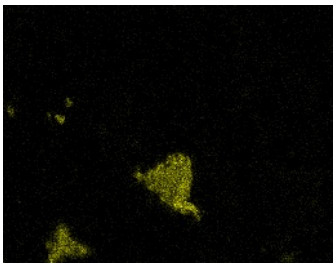
(h) K_K



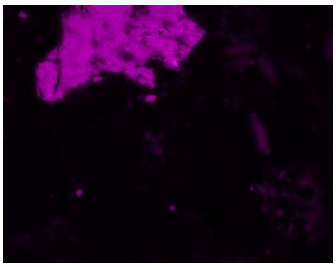
(i) Mg_K



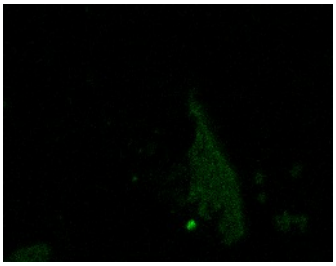
(j) O_K



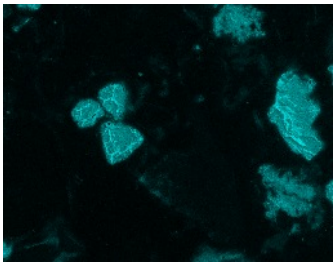
(k) WDS, diffracteur 5, Pb_M



(l) Si_K



(m) WDS, diffracteur 5 , S_K



(n) Zn_K

Figure D.27 : Saint Laurent Grenaille essai en batch : Carto 1 de la vue 1

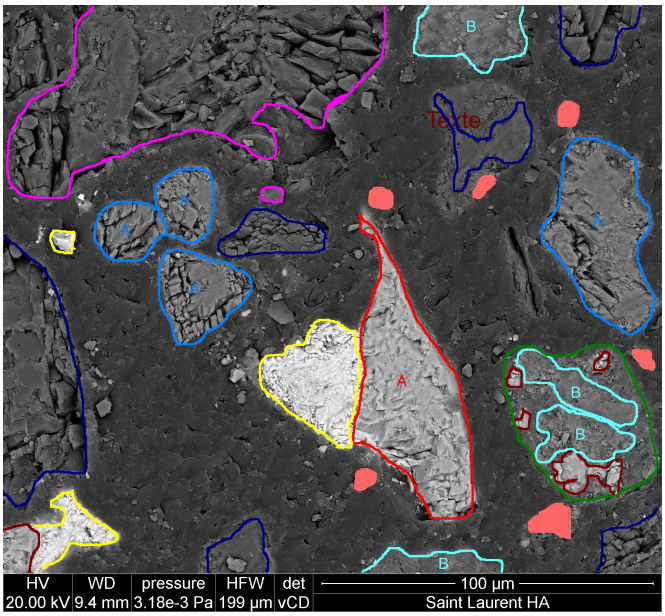


Figure D.28 : Saint laurent le minier Grenaille d'acier : dessin des zones

Annexe E

Détermination de la capacité de rétention en eau d'un sol

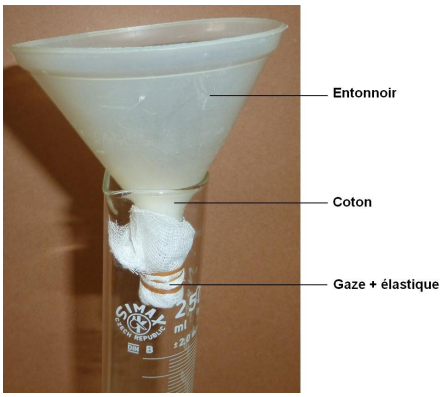


Figure E.1 : Schema de la colonne de laboratoire non-saturée.

- Placer 250 ml de sol sec dans l'entonnoir
- verser 250 ml d'eau sur le sol V1
- Mesurer le volume d'eau qui a traverser le sol V2
- La capacité de rétention en eau du sol est V1-V2

Matériel

- Eprouvettes
- Sol sec

- Entonnoirs
- Becher
- Papier filtre