

COMPORTEMENT ET MOBILITÉ DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DANS DES SOLS ENVIRONNANT UNE USINE DE SECONDE FUSION DU PLOMB : APPROCHES EXPERIMENTALES ET MODÉLISATION¹

par Arnaud **Schneider**

Guilhem Bourrié². – Le premier apport de ce travail est méthodologique : la comparaison de l'analyse des concentrations totales en éléments métalliques au moyen d'un appareil portable sur le terrain avec la méthode de référence au laboratoire. L'appareil portable est un spectromètre de fluorescence X, qui permet une analyse multi-élémentaire en 2 min., non destructive et peu coûteuse. La principale source d'erreur est l'humidité du sol. Cette erreur peut être corrigée en mesurant sur le sol saturé, puis sur le sol sec. Les corrélations avec la méthode de référence sont assez bonnes pour des éléments traces (< 10%), sauf pour Fe et Zn, lorsque les concentrations sont élevées. Ceci est prometteur³.

Le deuxième apport est l'étude de la variabilité spatiale de la distribution des éléments majeurs et traces autour d'un site industriel contaminé par des activités anciennes, seconde fusion du plomb et actuelles, recyclage de batteries au plomb, dans les Ardennes. Ici, la cartographie de la contamination appuyée sur une étude géostatistique précède et oriente l'échantillonnage des sols. Le site est traversé par une rivière qui a subi longtemps des rejets directs. Cependant, « les argiles ocre bariolées de gris à fragments de schistes [...] attribuables aux limons des plateaux » (p. 34) sont plus vraisemblablement des altérites de schistes, substrat des limons des plateaux. Les sols sont des « cambic luvisols » à l'est de la rivière, des sols hydromorphes à l'ouest. Les 247 échantillons de sols, prélevés en surface, ont été séchés à l'air, ce qui peut avoir modifié la spéciation dans les sols hydromorphes ; ce point n'est pas abordé. Les analyses ont été réalisées avec l'appareil portable ci-dessus décrit, qui introduit un biais important sur les 9 éléments testés, de 3% pour Fe à 57% pour Al. Ti est pris comme référence, ce qui est raisonnable, mais les valeurs de Ti ne sont pas données. On regrettera qu'aucune analyse par les méthodes de référence au labo n'ait été réalisée sur les sols de la zone d'étude et que le jeu complet de données ne soit pas publié en annexe. C'est sur ces données, transformées par méthode non paramétrique, que l'étude géostatistique est menée par analyse en composantes principales multivariée. Pb, Sn et Zn sont les ETM les plus abondants. La variabilité spatiale de S est en partie attribuée à la teneur en matière organique plus élevée à l'ouest de la rivière. Mais il s'agit de sols hydromorphes, où des sulfures émis par l'usine peuvent se maintenir plus longtemps qu'en milieu oxydant. L'objectif de l'étude étant de distinguer les sources naturelles ou anthropiques des éléments, l'attribution des axes étant toujours malaisée, il faudrait valider ces hypothèses par d'autres méthodes, en particulier des analyses isotopiques.

L'étude des profils de concentrations sur 6 fosses apporte des informations nouvelles, mais pas toujours sur les mêmes éléments : Cd, absent dans le chapitre précédent, mais pas Ti. Il aurait été intéressant de vérifier la filiation verticale avec Ti. Les sols hydromorphes montrent une superposition de matériaux

¹ Thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne - Ardenne soutenue le 31 mai 2016, 208 pages.

² Correspondant de l'Académie d'Agriculture de France, Directeur de recherches honoraire à l'Inra.

³ Une affirmation à rectifier : « La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ [...] n'est rencontrée que sous des climats chauds et humides. » En fait, la gibbsite a été découverte dans les arènes du Massif central dès 1961 par Collier puis par Dejou. Sa présence est générale dès les premiers stades de l'altération. Ce qui est typique des climats chauds et humides, c'est la présence massive de gibbsite résultant de l'hydrolyse prolongée des minéraux altérables.

différents, et l'horizon sableux (quartzite) doit diluer Ti. La réduction du fer est nette et doit affecter les ETM, mais dans les BRUNISOLS la concentration du fer diminue vers la surface (fig. III-12, p. 92). Il est intéressant de constater que le profil de Ni est parallèle à celui du fer, ce qui n'est pas étonnant (Fe, Co, Ni sont très proches), mais que le profil de Mn est très différent suivant les sols. On sait que Mn est réduit avant Fe. Mn est donc dynamique dans ce système, en particulier dans le BRUNISOL REDOXIQUE S2bis. Les interprétations sont avancées élément par élément, comme s'il n'y avait pas d'interactions entre eux, ce qui est dommage.

L'apport suivant est l'étude de la solution du sol, ou plutôt d'extractions dans KNO_3 , ce qui est très différent. L'évidence de phénomènes d'oxydo-réduction et l'aptitude bien connue des oxydes de fer et de manganèse à piéger et libérer des éléments traces sont ici négligées. Le potentiel d'oxydo-réduction n'est pas mentionné parmi les caractéristiques du sol influençant la mobilité des ETM, pas plus que la présence de sulfures, et tout est mesuré sur des échantillons de sols secs et tamisés à 2mm. Le pH est acide et varie très peu, de 4 à 4,5. Les calculs de coefficients de distribution ne montrent pas grand chose, ce qui n'est pas étonnant, car ce paramètre est purement empirique. L'aluminium est présent à concentrations élevées, mais sa dynamique n'est pas interprétée.

L'extraction par $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ avec une membrane ne laissant passer que les ions libres (équilibre de Donnan) permet d'aller plus loin, bien que là aussi les mesures soient faites sur échantillons tamisés séchés. La compétition avec l'aluminium est cette fois prise en compte dans le modèle. Le fractionnement de la matière organique dissoute sur résine permet de mesurer la fraction d'acides hydrophiles (exemple, ac. oxalique). La comparaison entre la concentration des métaux libres mesurée et modélisée montre que ces acides hydrosolubles, les acides fulviques et les oxydes de manganèse sont les principaux ligands des ETM. Du fait de l'acidité, Cd, Ni et Zn sont essentiellement libres ; Cu et Pb sont à 25-30% liés aux acides organiques dissous et aux surfaces de manganèse. La forte affinité de Al avec les acides hydrosolubles (oxalique et citrique) libère des sites d'acides fulviques pour Cu et Pb. Celui-ci montre aussi une très forte affinité pour les oxydes de Mn.

Cette partie est nettement plus convaincante, puisque l'ensemble du système est considéré, avec le rôle des majeurs et mineurs sur les éléments traces métalliques. Ceci devrait amener l'auteur à retourner au terrain pour analyser les véritables solutions du sol : l'eau du sol, l'eau de la nappe et l'eau de la rivière et ce à différentes saisons : en fonction du battement de la nappe, il faut s'attendre à des variations de potentiel d'oxydo-réduction à pH constant, d'où la déstabilisation des oxydes de manganèse et la libération soudaine d'éléments traces métalliques. C'est le suivi de telles dynamiques qui est à encourager.

La dernière partie est consacrée à l'étude de la distribution du plomb sur les différentes phases réactives. Les résultats montrent que Pb est associé à la matière organique et aux oxydes de manganèse « amorphes ». Le compartiment « oxydes de fer amorphe » est identifié à la ferrihydrite, qui n'est pas vraiment amorphe. On sait que l'emploi du terme amorphe a été découragé depuis 1983... et continue à prospérer. Le modèle privilégie l'association avec la matière organique, mais les extractions sélectives donnent une répartition entre plusieurs phases et en particulier la phase acido-soluble. Cette contradiction est attribuée au manque de sélectivité de l'extraction acide. Il y a un meilleur accord en ce qui concerne la fixation de Pb sur les oxydes de Mn (s.l.). La distinction entre adsorption et absorption, avec diffusion de Pb dans le réseau cristallin est évidemment difficile, compte tenu de la complexité des structures des oxydes de Mn, bien connues cependant.

Si la source de plomb a varié au fil des années, la géochimie isotopique permettrait d'affiner les hypothèses, mais ce point n'est pas abordé dans les perspectives. L'auteur préconise en conclusion l'apport d'hydroxydes de manganèse « amorphes » pour fixer le plomb. Je regretterai seulement que toutes les données soient en unités pondérales, et pas en moles, et qu'aucune réaction chimique ne soit écrite. La chimie semble comme trop souvent se résumer à des analyses et des statistiques entre variables, sans faire appel aux lois de la chimie. Certes, les réactions sont écrites dans les modèles, mais elles ne sont pas discutées. Les réactifs d'extraction sont-ils toujours en excès ? Quelles sont les lois de

vitesse ? Le lecteur reste ici sur sa faim. Les compartiments sont quantifiés, mais quelle est la dynamique de leurs échanges ?

On peut se demander d'ailleurs si l'oxydation des sulfures et les rejets d'acide sulfurique ne sont pas les premiers responsables de cette acidité. D'autre part, l'absence d'apports de phosphates dans ces sols forestiers doit jouer. En effet, il est classiquement considéré, depuis Lindsay par exemple, que le plomb est contrôlé par le phosphate.

Malgré les quelques réserves exprimées, ce travail, assez complet, mérite d'être lu attentivement, pour ceux qui sont confrontés à des sols très fortement contaminés et acides.

Il restera un travail de référence sur ce site fortement contaminé, qui a le mérite d'aborder le problème par la voie analytique *in situ*, d'orienter l'échantillonnage à la fois par l'étude pédologique et par l'analyse, enfin de combiner statistique, expérimentation et modélisation.