

**Étude de l'échangeabilité du cadmium dans des sols contaminés :
influence des phases minéralogiques**
**Valérie Sappin-Didier¹, Margot Munoz², Yann Sivry², Paul Olivier Redon, Laurence
Denaix¹, Bernard Dupré²**

1 : INRA-UMR 1220 TCEM, Av. E. Bourlaux BP 81-33883 Villenave d'Ornon, France.

didier@bordeaux.inra.fr

2 : LMTG-UMR 5563, Univ. P. Sabatier, IRD, Observatoire Midi-Pyrénées-14, av. E. Belin-31400 Toulouse, France.

Introduction

Suite aux activités anthropiques, le Cd, associé à d'autres éléments traces (ET), tend à s'accumuler dans les sols et notamment dans la phase solide du sol (phases porteuses organiques et minérales). En fonction des conditions du milieu il peut être libéré dans la solution du sol où il sera ensuite prélevé par les plantes. Les équilibres sol-solution du Cd sont dépendants des facteurs sol et notamment de la localisation de l'élément sur les fractions solides du sol. L'objectif de ce travail était de renseigner les mécanismes de transfert du Cd du sol à la solution du sol, en fonction de l'origine du métal et des phases porteuses en Cd dans le sol. La démarche utilisée a été de séparer par fractionnement granulométrique les différentes phases porteuses en ET, puis d'étudier : l'échangeabilité du Cd entre le sol et la solution du sol pour chaque fraction granulométrique par une méthode de marquage isotopique (cinétique d'échange isotopique CEI), et de déterminer la localisation du Cd dans le sol par une méthode chimique (extraction séquentielle). Cette étude a été couplée à une caractérisation minéralogique des différentes fractions.

Matériels et méthodes

Quatre sols ont été prélevés dans la région de Decazeville. Les sols V0 et V1 sur les rives du Riou-Viou et du Riou-Mort, en amont et en aval de la source de contamination (usine métallurgique). L0 et B2 sur les rives du Lot, en amont et en aval de la confluence avec le Riou-Mort. L0 a été choisi pour représenter le fonds pédogéochimique. Pour chaque sol, le fractionnement granulométrique a été réalisé (sable grossier (SG) (2000-200 μ m), sable fin (SF) (200-50 μ m), limon grossier (LG) (50-20 μ m), limon fin + argile (LF+A) (20-0.2 μ m)) (protocole dans Latrille, 1998). La CEI a été réalisée sur les 4 sols, puis sur les 4 fractions granulométriques (protocole dans Geebelen et al., 2006). Les extractions séquentielles ont été réalisées sur le sol V1 et sur la fraction 20-0.2 μ m du sol V1 (protocole dans Brunel, 2005). Les constituants majeurs des sols ont été déterminés par diffraction des Rayons X. Les analyses chimiques des minéraux ont été réalisées au MEB-EDS (JEOL6360LV – PGT Sahara) et à la Microsonde électronique (Camebax 5x50).

Tableau 1 : caractéristiques pédogéochimiques des 4 sols (MO : matière organique).

	SG		SF %		LG %		LF+A %		pH	CEC	MO g/kg	Cd mg/kg
	%	mg Cd/ kg	%	mg Cd/ kg	%	mg Cd/ kg	%	mg Cd/ kg				
L0	49	0.36	37	0.51	5	0.94	9	2.12	6.31	10.6	33.8	0.83
B2	18	8.3	57	5.2	11	12.0	14	29.4	6.20	10.6	60.1	10.8
V0	47	4.2	22	7.7	11	14.3	20	19.6	5.49	8.3	41.7	8.8
V1	51	30.2	28	37.6	6	52.2	15	71.3	5.3	6.7	83.1	47.4

Résultats et discussion

Pour les quatre sols, l'analyse des fractions granulométriques montre une augmentation des concentrations en Cd dans les fractions fines du sol. Différentes phases minérales ont été identifiées dans ces fractions : phyllosilicates, cendres et scories vitreuses, phases ferrifères (fer métal, wustite, magnétite, hématite, goëthite et pyrite), phases zincifères (willémite et franklinite) des alliages métalliques à Pb, Zn et Cu, ainsi que du charbon et du

coke. Les analyses MEB-EDS et microsonde montrent la présence de Zn, Pb et As dans les phases liées à l'activité métallurgique. Le Cd pourtant lié au minerai de Zn traité sur le site métallurgique est en dessous des limites de détection des méthodes utilisées.

La CEI permet de décrire les transferts sol-solution des éléments en prenant en compte la cinétique de transfert et la concentration de l'élément en solution. Cela aboutit à définir des compartiments où les ions échangés ont les mêmes propriétés cinétiques (ex : figure 1). 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.

Ainsi, dans la fraction de sol la plus fine (20-0,2 µm) des sols, 27 à 32 % du Cd s'échange instantanément (en 1 minute) (à l'exception du sol V0 (10%)) ou après 7 jours (entre 30 et 40 %) (figure 1). L'extraction séquentielle réalisée sur la fraction fine du sol V1 montre que 27 % du Cd est sous forme échangeable (hypothèse : argiles et MO), 31 % lié aux fractions réductibles (hypothèse : oxydes de fer amorphes, et cristallisés) (figure 2).

Dans la fraction grossière des 4 sols, le Cd est échangeable dans les temps plus longs (30 minutes à 7 jours) (figure 1). Dans cette fraction, les échanges phase solide-solution sont plus lents. Ce qui laisse penser à des mécanismes de complexation (hypothèse d'une complexation avec MO) ou de précipitation prédominant à des processus de sorption dans cette fraction de plus faible surface spécifique. Si on compare les teneurs en MO dans les fractions des sols V0 et V1, on remarque que la fraction grossière de V0 a une teneur en MO (12,4 g/kg) plus faible que celle de V1 (85 g/kg). Or, entre 30 minutes et 7 jours la quantité de Cd échangeable est plus faible dans V0 que dans V1. Cela laisse donc penser à une influence non négligeable de la MO dans ces temps intermédiaires. Une étude qualitative de la MO serait donc à réaliser. Le rôle du charbon et du coke présents dans ce sol est également à clarifier. De plus, le Cd pourrait être contenu dans les phases minérales où le Zn a été détecté (oxydes, silicates et phase vitreuse), soit fortement fixé (précipitation, inclusion).

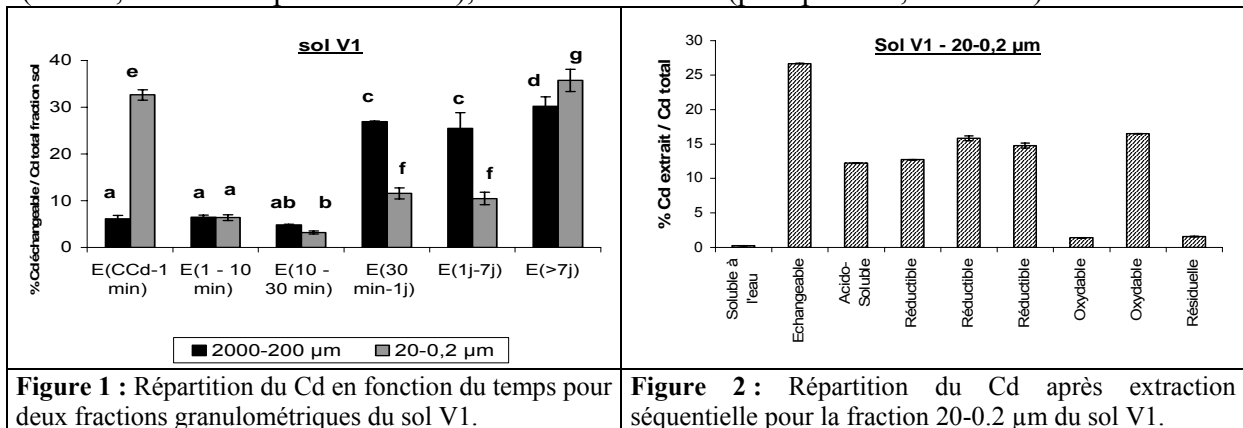


Figure 1 : Répartition du Cd en fonction du temps pour deux fractions granulométriques du sol V1.

Figure 2 : Répartition du Cd après extraction séquentielle pour la fraction 20-0.2 µm du sol V1.

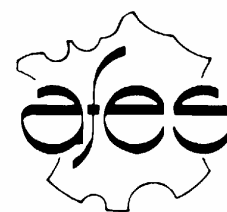
Conclusion

Cette étude, intégrant des techniques complémentaires de géochimie et minéralogie, permet de renseigner les mécanismes physico-chimiques impliqués dans le transfert sol-solution du Cd et de montrer la forte proportion de Cd rapidement échangeable dans le sol étudié.

Référence bibliographiques

- Latrille C. 1998. Localisation des éléments traces métalliques dans les sols, application au fond géochimique naturel. Thèse. Université Nancy I.
- Brunel C., 2005. Dynamique des éléments traces métalliques sur un petit bassin versant contaminé par des déchets miniers – Cas du bassin versant amont du Lez (Ariège, Pyrénées). Thèse Univ. Toulouse III
- Geebelen W., Sappin-Didier V., Ruttens A., Carleer R., Yperman J., Bongué Boma K., Mench M., Van Der Lelie N., 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.

Association Française pour l'Etude des Sols



Actes des 9^{es} J^{nes}

Journées Nationales de l'Etude des Sols



3 au 5 avril

2007

ANGERS

**Institut National d'Horticulture
UMR SAGAH**

© AFES – INH, 2007

Actes des 9^{es} Journées Nationales de l'Etude des Sols, 3-5/4/2007

J.P. Rossignol (ed) Angers