

Les métaux et métalloïdes dans l'environnement: Transfert et impacts environnementaux

Jérôme ROSE

(CR CNRS, Physico-chimiste)

Rose@cerege.fr

CEREGE (*UMR 6635 CNRS/ Université Paul Cézanne*

Aix -Marseille III) -

IFRE PSME 112,

Europôle Méditerranéen de l'arbois

13545 Aix en Provence, France.

www.cerege.fr

Coupures de presse

Val-d'Oise : la pollution de l'eau est de plus en plus inquiétante A Pierrelaye-Bessancourt, l'utilisation d'eaux usées non traitées débouche sur une **pollution aux métaux lourds**. 11.04.98

Dans le Val-d'Oise, la plaine agricole de Pierrelaye, polluée, interdite de culture alimentaire

15 Février 2005

QUEL AVENIR pour les 1 500 hectares de la plaine agricole de Pierrelaye-Bessancourt dans le Val-d'Oise ?
..... **Cette terre, exploitée par une centaine d'agriculteurs, céréaliers et maraîchers, est chargée en métaux lourds, plomb et mercure**. Dès 1999, les agriculteurs ont reçu l'interdiction de vendre leurs récoltes....

La dépollution de Metaleurop est confiée à Sita, filiale de Suez

14 Novembre 2003

« L'AFFAIRE » Metaleurop n'est pas close. Mais l'épilogue est proche pour la reconversion du site ... le traitement environnemental **d'un des sites industriels les plus contaminés** de France va pouvoir être engagé.

De nouvelles normes limitent les rejets nocifs des incinérateurs d'ordures

30 Décembre 2005

LE 28 DÉCEMBRE, les incinérateurs d'ordures ménagères ont basculé dans une nouvelle ère. Toutes les usines doivent désormais respecter une directive européenne du 4 décembre 2000, ... et instaure des valeurs limites d'émissions polluantes, **notamment pour les métaux lourds** et la dioxine. ...

ROUMANIE : Le cyanure et **les métaux lourds** déversés en janvier dans le Danube peuvent avoir des effets sur la santé
21.04.00

Le cyanure et **les métaux lourds** déversés en janvier dans le Danube (50 à 100 tonnes) à la suite d'un accident survenu dans une mine en Roumanie peuvent, à terme, avoir des effets sur la santé des populations selon des experts des Nations unies à Genève. ...

Introduction

■ L'histoire de l'homme et du développement des sociétés est étroitement associée à l'extraction et la transformation des métaux.

Mentionnée probablement pour la première fois dans le Livre de l'Exode, la consommation de plomb a traversé les âges depuis **la haute antiquité** en dépit de sa toxicité déjà décrite 2 siècles avant JC par Nicander []. Des travaux archéologiques récents ont mis en évidence des sites de production à partir de la **galène (PbS) en Asie centrale datant d'environ 6 500 ans** avant notre ère [] et le développement d'une chimie du plomb en Egypte ancienne vers 3 000 avant JC essentiellement liée à l'élaboration de cosmétiques

■ A la différence des polluants organiques, les polluants inorganiques n'ont aucune chance de disparaître.

Plan de l'exposé

- **Définitions**
- **Les sources**
- **Les mécanismes de transfert**
 - L'air
 - L'eau
- **Un exemple: les métaux dans les ciments.**
- **Un exemple: l'arsenic au Bangladesh.**

Définition

- Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai, dotée d'un **éclat particulier**, **bon conducteur de chaleur et d'électricité**, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie....
- On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm³. On retrouve dans certaines publications anciennes l'appellation de « métal pesant ». Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes. Ces métaux sont présentés dans le tableau ci-après :

Définition

Définitions

Table périodique des éléments

Groupe →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Période																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
* Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
** Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Métaux alcalins Métaux alcalino-terreux Lanthanide Actinides Métaux de transition
 Métaux pauvres Métalloïdes Non-métaux Halogènes Gaz rares

Spéciation des métaux et métalloïdes

L'introduction du concept de "spéciation" révolutionnant l'analyse élémentaire date de 20 ans ; omniprésent maintenant en chimie de l'environnement, écotoxicologie et toxicologie, il commence à être pris en compte en nutrition, sécurité du travail, traitement d'eau et dans l'industrie en général.

En quoi consiste la spéciation ?

C'est l'étude, la séparation, l'identification et le dosage individuel de toutes les " formes " d'un élément dans un échantillon. Il s'agit de remplacer la mesure de la concentration totale d'un élément.

Forme chimique, physique, partitionnement.

Spéciation des métaux et métalloïdes

Table 1. Relation between metal concentration, solubility, and toxicity.

<i>Compound</i>	<i>Toxicity upon ingestion (mg / kg)</i>	<i>Solubility</i>	<i>[Co]</i>
Cobalt	> 7000	2 mg/l	100%
Co oxide	> 5000	8 µg/l	71%
Co sulfate	768	60 g/l	22%
Co chloride	766	76 g/l	24%
Co nitrate	691	240 g/l	20%
Co acetate	503	237 g/l	23%

Co: Toxicité \approx solubilité

→ MAIS Relation pas toujours avérée (amiante insoluble)...

Les sources

- Les sources naturelles:

- Les gisements de métaux lourds:

- Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Selon les métaux, les réserves les plus importantes se trouvent dans les **roches et/ou les sédiments océaniques**. On estime le gisement de mercure à 300 milliards de tonnes dont 99 % se trouvent dans les sédiments océaniques.

- En règle générale, les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes.

- » 1) les **oxydes et silicates**, peu altérables en climat tempéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés tels quels dans les sols et sédiments.

- » 2) les **sulfures et carbonates**, très altérables, qui seront attaqués chimiquement. Les métaux changeront de support. Une partie soluble sera évacuée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique. Une partie sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau.

Sulfure de plomb



Chromate de plomb



Oxyde et carbonate de plomb



Les sources

- **Les sources naturelles:**
- **Le passage du minerai au contaminant**
 - l'exploitation (les mines) et l'utilisation,
 - l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments,
- **les prélèvements d'eau. En puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes on peut tomber sur une nappe contaminée par une roche très chargée en métaux lourds. Cette source de mobilisation des métaux lourds est la moins connue, mais aujourd'hui l'une des plus fréquentes. (Bengladesh)**
- **les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde, de 800 à 1.400 tonnes de cadmium, 18.800 à 27.000 tonnes de cuivre, 3.200 à 4.200 tonnes de plomb, et 1.000 tonnes de mercure dans l'atmosphère.**



Les sources

- Estimation du stock et du flux planétaires de mercure (tonnes)

Les Sources

Stock	Flux	
	Sources naturelles	Sources anthropiques
Sédiments 3. 10 ¹²	Volcans 1.000	Combustion du charbon 2.100
Sols 20.000.000	Emissions volatiles 610	Incinération de déchets 1.200
Océans 14.000.000	Sources marines 770	Autres industries 300
	Autres 120	
	Total : 2.500	Total : 3.600

Les sources

- **Les sources anthropiques:**
 - L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciations) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures...). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, **l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère** avant de rejoindre les deux autres éléments.

Les sources

■ Evolution et origines des émissions de métaux lourds dans l'air en France

Les Sources

	Evolution en tonnes				Répartition en % (en 1998)			
	1990	1995	1998	2002	Energie	Indus- trie	Trans- ports	Autres
	4546	1605	1190	387				
	10.8	11.2	12	12.1				
Arsenic (As)	4,1	21	22,3	18,5	6 %	93 %		1 %
Cadmium (Cd)	15,7	13,4	14	14,1	1 %	86 %		13 %
Chrome (Cr)	376	24	240	256	1 %	99 %		
Cuivre (Cu)	92,3	90,5	91,4	90,8	3 %	35 %	60 %	2 %
Mercure (Hg)	43,4	37,5	36,2	33,8	9 %	85 %		6 %
Nickel (Ni)	280	229		218	48 %	47 %		5 %
Plomb (Pb)	4.576	1.605	1.190	387		27 %	72 %*	1 %
Sélénium (Se)	10.8	11.2	12	12.1	6 %	92 %		2 %
Zinc (Zn)	1.938	1.297	1.505	1.570	1 %	97 %		2 %

Les sources

■ Rejets atmosphériques

- Les émissions atmosphériques de métaux lourds ont diminué de 50 % entre 1990 et 1998 passant de 7.356 tonnes à 3.336 tonnes en 1998, dont près de la moitié pour le zinc, et un peu plus du tiers pour Pb, Hg, Cd.

Les procédés thermiques

- » Sidérurgie, métallurgie, incinérateurs, centrales thermiques, transport...

Les sources

■ Exemple du plomb: élimination du Pb dans l'essence

Emissions anthropiques de plomb dans l'air en France métropolitaine (en tonnes)

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	2002
Additifs dans les carburants	4 070	2 600	1 750	1 500	1 300	1 250	1 000	900	800	0
Industrie	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450
Total	4 520	3 050	2 200	1 950	1 750	1 600	1 450	1 350	1 250	450

Plusieurs sources d'émission demeurent : plaquettes de frein (plomb), usure des pneus (zinc et cadmium), batteries en fin de vie (plomb)

Les sources

- **Concentration en métaux lourds de produits liés à la circulation automobile(en mg/kg)**

	Plomb	Cadmium	Zinc	Cuivre
Carburant	0		10	-
Huiles moteur	9		1 060	-
Caoutchouc	1 100		615	247
Usure pneus	1 000	1	630	250
Plaquette de freins	1 050		124	30 600
Corrosion	116		108	-
Revêtement chaussée	100	1	150	50

Les sources

■ Bilan pour le plomb atmosphérique

Origine des émissions (toutes activités, en tonnes)					Principaux émetteurs 1998			
	1990	1994	1998	2002	Etablissements	Communes	Flux moyen kg/jour	Flux annuel tonnes/an
Transports	4 108	1 415	806	0	METALEUROP	Noyelles Godault (62)	67,5	22,3
Industries	393	322	357	362	U I O M *	Le Mans (72)	11,7	3,86
- déchets	(76)	(80)	(73)	np	U I O M	Ivry s/Seine (94)	6,2	2,05
- métaux ferreux	(258)	(185)	(223)	np	U I O M	Vesoul (70)	6,1	2,01
- autres	(59)	(57)	(61)	np	U I O M	Strazeele (59)	5,1	1,68
Autres	75	31	27	25				
TOTAL	4 576	1 768	1 190	387	TOTAL 40 premiers établissements		139,8	46,13



Usine sidérurgique:

- Emissions atmosphériques en 2004: **6800 t.** de poussières
- Important émetteur de métaux (plusieurs tonnes/an) (Pb)

Les sources

■ Bilan pour le cadmium

Principaux émetteurs 1998			
Etablissements	Communes	Flux moyen kg/jour	Flux annuel tonnes/an
METALEUROP	Noyelles Godault (62)	2,91	0,96
T L M	Marseille (13)	1	0,33
U I O M*	Ivry s/Seine (94)	0,4	0,31
U I O M	Angers (49)	0,4	0,13
U I O M	Strazeele (59)	0,34	0,11
TOTAL 37 premiers établissements		8,26	2,72

Tréfileries et laminoirs de la méditerranée (1999)
Marseille XV

Les principaux rejets dans les eaux

- L'industrie a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons : pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau, qui permet de refroidir les installations, et **pour les possibilités de rejets des effluents industriels**. Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont hérité des rejets industriels et des eaux résiduaires industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières, et de toutes les formes d'activité de production.

Les principaux rejets dans les eaux

Plomb

Etablissements	Communes	Exutoire	Flux kg/j	Flux t/an
ALUMINIUM PECHINEY	Gardanne	Méditerranée	52,10	17,19
METALEUROP	Noyelles Godault	Canal de la Deule	14,8	4,88
M D P A Potasse d'Alsace	Mulhouse	Rhin	10,9	3,60
PROFIL EUROP	Lorson sous Lens	Canal de Lens	5,56	1,83
SFPO	Boulogne sur Mer	Manche	3,10	1,02
Total des 57 premiers établissements			102,25	33,74

Cadmium

Etablissements	Communes	Exutoire	Flux kg/j	Flux t/an
METALEUROP	Noyelles Godault	Canal de la Deule	4,54	1,5
UNION MINIERE	Auby	Canal de la Deule	2,67	0,88
SFPO	Boulogne sur Mer	Manche	0,41	0,13
M D P A Potasse d'Alsace	Mulhouse	Rhin	0,23	0,08
TREDI	Saint Vullas	Rhône	0,2	0,06
Total des 24 premiers établissements			8,86	2,92

Arsenic

Etablissements	Communes	Exutoire	Flux kg/j	Flux t/an
M D P A Potasse Alsace	Mulhouse	Rhin	27	8,91
SC GRANDE PAROISSE	Le Grand Quevilly	Seine	4,84	1,60
METALEUROP	Noyelles Godault	Canal de la Deule	1,72	0,57
HOECHST Marion Roussel	Neuville S/Saône	Saône	0,67	0,22
ALUMINIUM PECHINEY	Gardanne	Méditerranée	0,60	0,20
Total des 13 premiers établissements			35,73	11,79

Chrome

Etablissements	Communes	Exutoire	Flux kg/j	Flux t/an
ALUMINIUM PECHINEY	Gardanne	Méditerranée	1 689	557
RIAL	Graulhet	Dadou	430	142
TIOXIDE EUROPE	Calais	Mer du Nord	81	26,7
MILLENIUM CHEMICALS	Le Havre	Seine	63,3	20,9
M D P A Potasse d'Alsace	Mulhouse	Rhin	37	12,2
Total des 20 premiers établissements			2 362	779

Données de 1998

Les principaux rejets dans les eaux

■ Les sédiments de dragage

	Plomb	Zinc	Cadmium	Mercure	Nickel	Cuivre	Arsenic
Rejets (en mg/litre) Premier chiffre : 1985 Dernier chiffre : 1994	35-0,4	29-0,7	4-0,13	np	np	np	np
Sédiment de la Deûle (en mg/kg de matière sèche)	10.000	9.000	2.000	80	500	380	350



Apports par l'agriculture

- **Vignobles: Cu**
- **Fongicides (Hg, As)**
- **Epandage (Lisiers, boues (Cu, Zn)...)**
- **Engrais (traces de Cd...)**

Métaux lourds et déchets

- **Le plomb dans les peintures**
- **Le traitement des bois (CCA est un mélange de cuivre, de chrome et d'arsenic)**
- **Déchets ménagers: les piles**

Métaux lourds et déchets

Part de métaux lourds apportée pour chaque type d'ordures ménagères
(en pourcentage - données 1993)

Catégorie	Part de plomb (%)	Part de cadmium (%)	Part de mercure (%)	Part d'arsenic (%)
Teneur moyenne dans les ordures ménagères	795 mg/kg MS	4 mg/kg MS	3 mg/kg MS	5 mg/kg MS
Déchets putrescibles	4	12	7	2
Papiers	1	5	< 1	< 1
Cartons	< 1	3	2	< 1
Complexes	< 1	< 1	< 1	< 1
Textiles	< 1	5	< 1	< 1
Textiles sanitaires	< 1	< 1	< 1	< 1
Plastiques	3	37	5	1
Combustibles	< 1	13	< 1	< 1
Verres	11	8	< 1	79
Métaux	64	10	< 1	12
Incombustibles	14	5	< 1	6
Déchets ménagers spéciaux	< 1 **	1 *	82	< 1
TOTAL	100	100	100	100

Résidus de l'incinération

Cas des OM.

Incinérations: Résidus très polluants!

	OM	Machefer	Refiom
Hg	3ppb		14-600 ppm
Cd	5ppb	0.3-70.5ppm	120-320 ppm
Ni	13 ppb	7-4280 ppm	400-600 ppm
Cr	51 ppb		200-700 ppm
Cu	155ppb	190-8240ppm	350-1000 ppm
Pb	270ppb	98-13700ppm	2500-3400 ppm
Zn	860ppb	613-7770ppm	5700-15210 ppm

Métaux et boues de station d'épuration

Teneurs en éléments traces métalliques de boues (en mg/kg)

Eléments	Norme AFNOR limite	Norme AFNOR référence	Arrêté du 8/01/1998	Moyenne	Médiane	Décile supérieur
Cadmium	40	20	20	5,3	4,5	8
Chrome	2 000	1 000	1000	80	64	111
Cuivre	2 000	1 000	1 000	334	286	504
Mercure	20	10	10	2,7	2,1	6
Nickel	400	200	200	39	35	60
Plomb	1 600	800	800	133	107	223
Sélénium	200	100	100	7,4	3,2	19
Zinc	6 000	3 000	3 000	921	761	1 366

Les modes de transfert

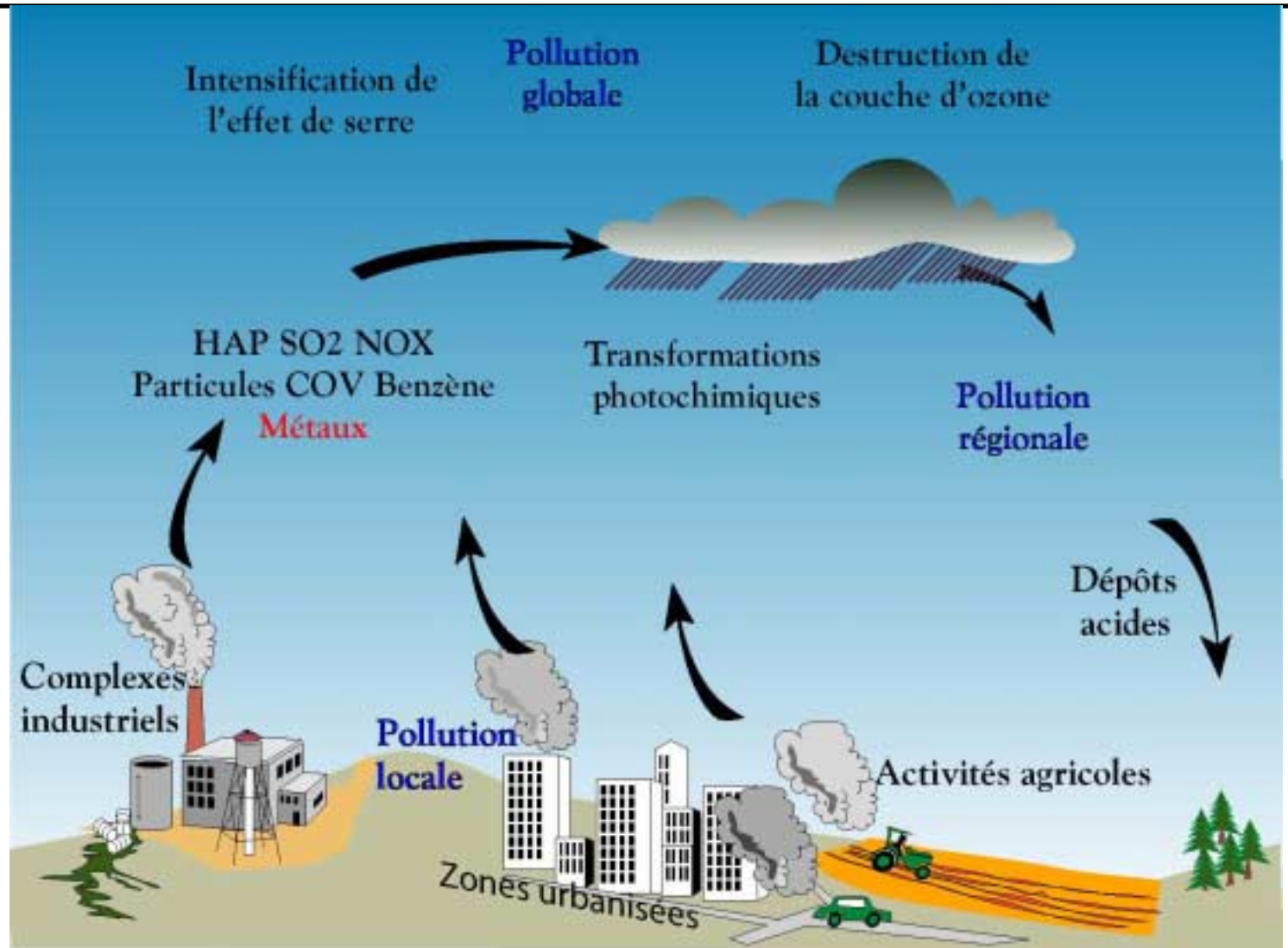
- **La voie aérienne:**
 - **Les aérosols: suspension de particules solides ou liquides dans l'air.**
 - **Rapport en volume : gaz-particules: 10^{-10} à 10^{-14} très faible**
 - **L'effet des émissions anthropiques gazeuses (CO₂...) a une influence à long terme, alors que pour les particules ils sont de l'ordre de la semaine.**
 - **Les métaux surtout associées aux particules (sauf Hg...)**
 - **Les effets sont associés surtout autour des sources, même si la teneur en métaux des glace du Gröenland ne cesse de croître...**
 -

Les modes de transfert

- **Types de particules atmosphériques :**
 - **Particules primaires:** émissions volcaniques, débris routiers...= fraction grossière ($> 1\mu\text{m}$)
 - **Particules secondaires:** formées dans l'atmosphère par condensation de gaz = fraction fine et 'ultra'-fine
- **Emissions anthropiques: surtout dans la fraction fine**

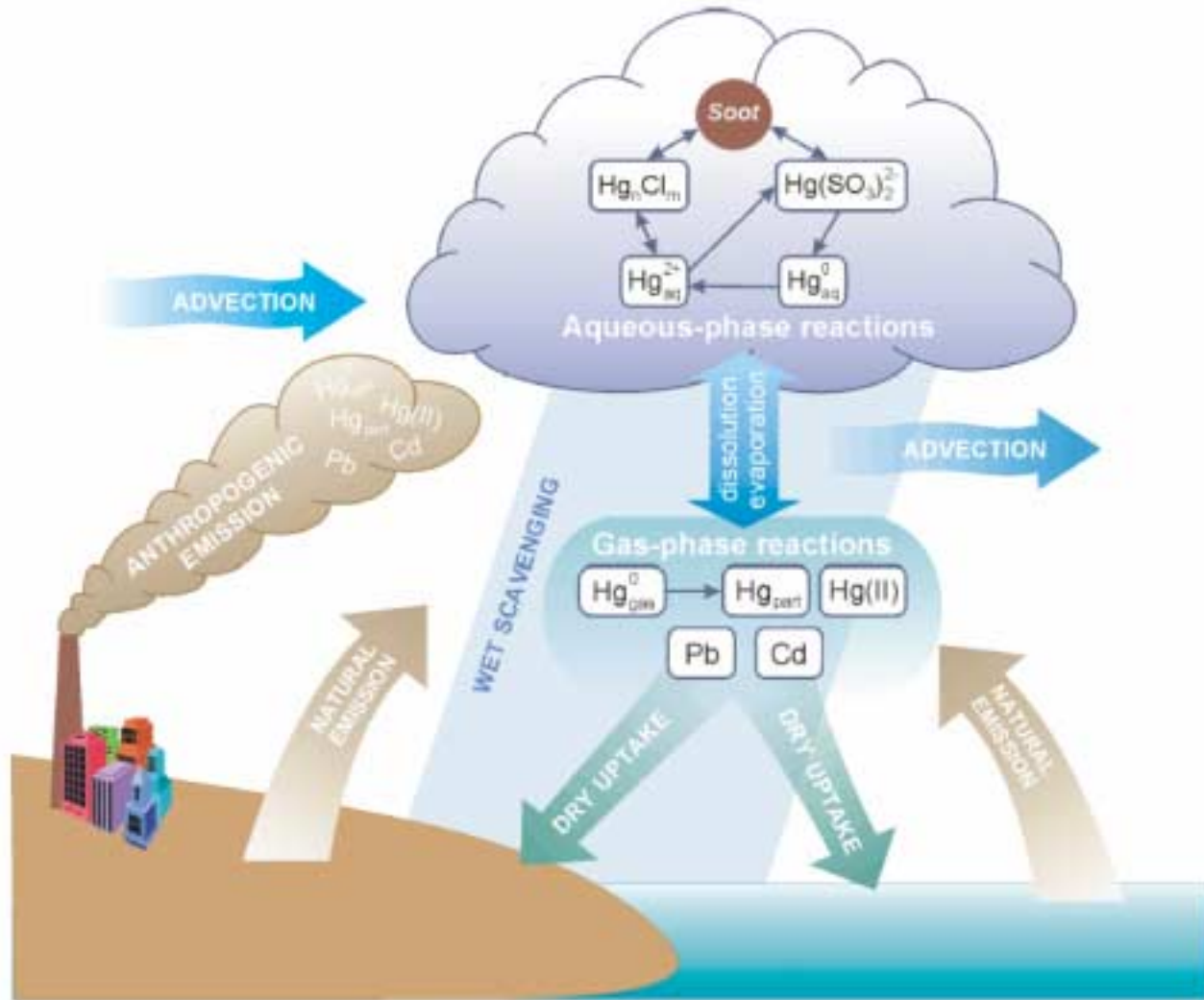
Le transfert par voie aérienne

La voie aérienne



Les mécanismes

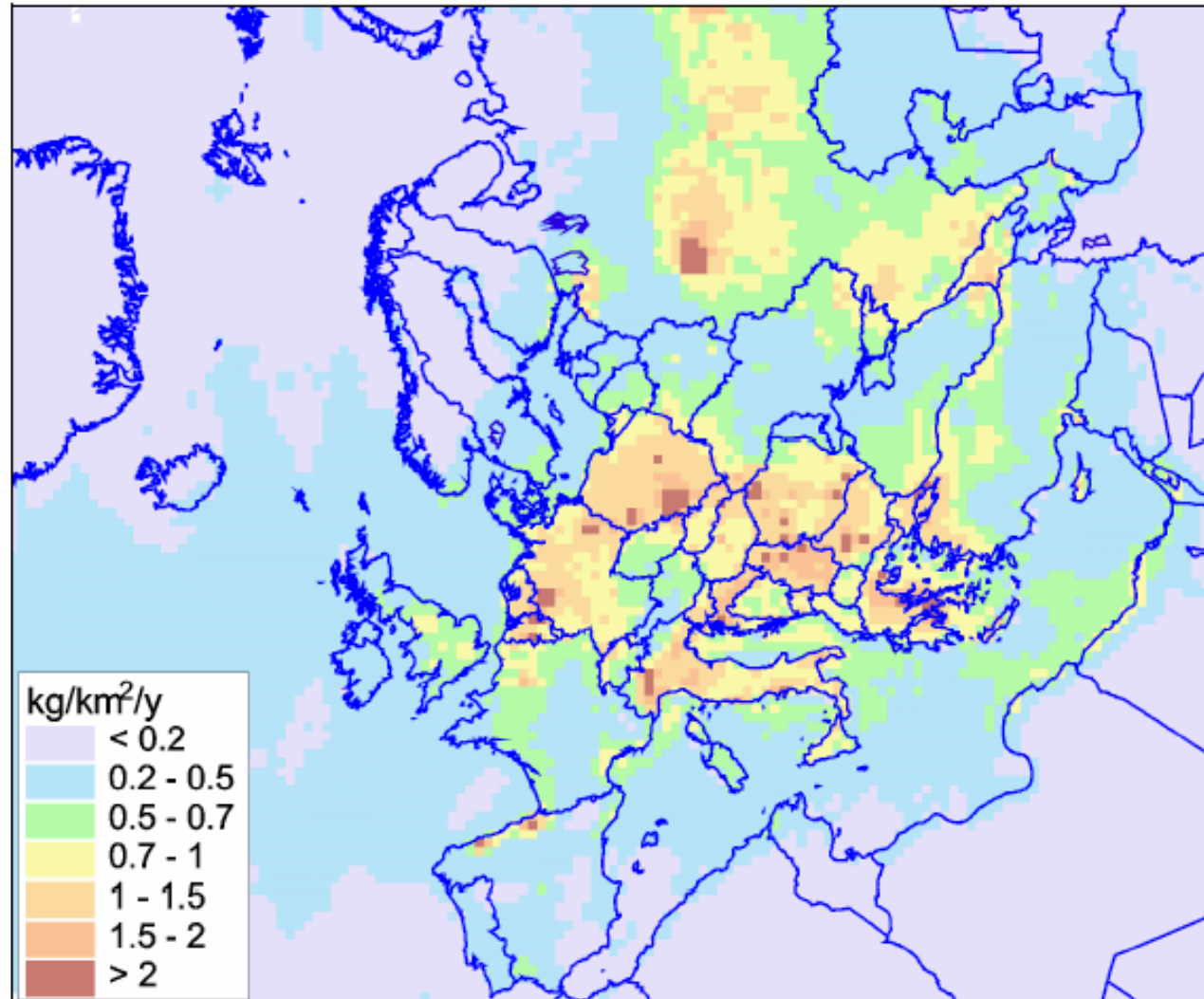
La voie aérienne



« Pollution » à l'échelle de l'Europe

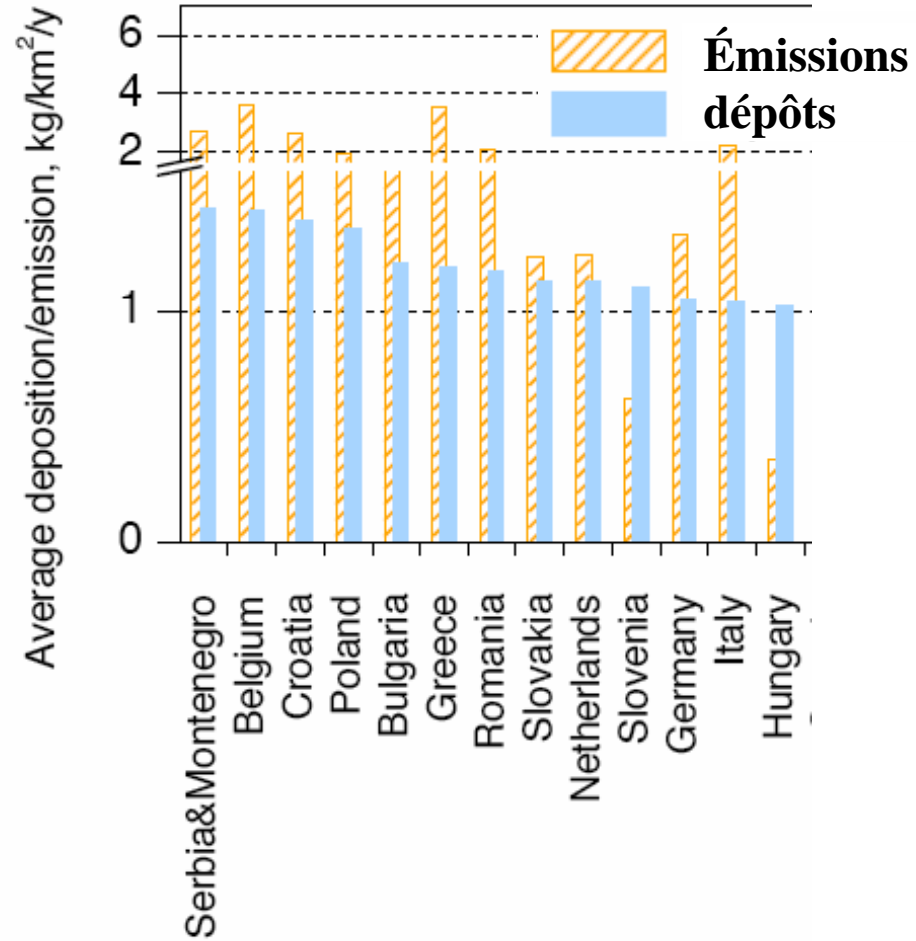
La voie aérienne

■ Plomb
Carte des dépôts



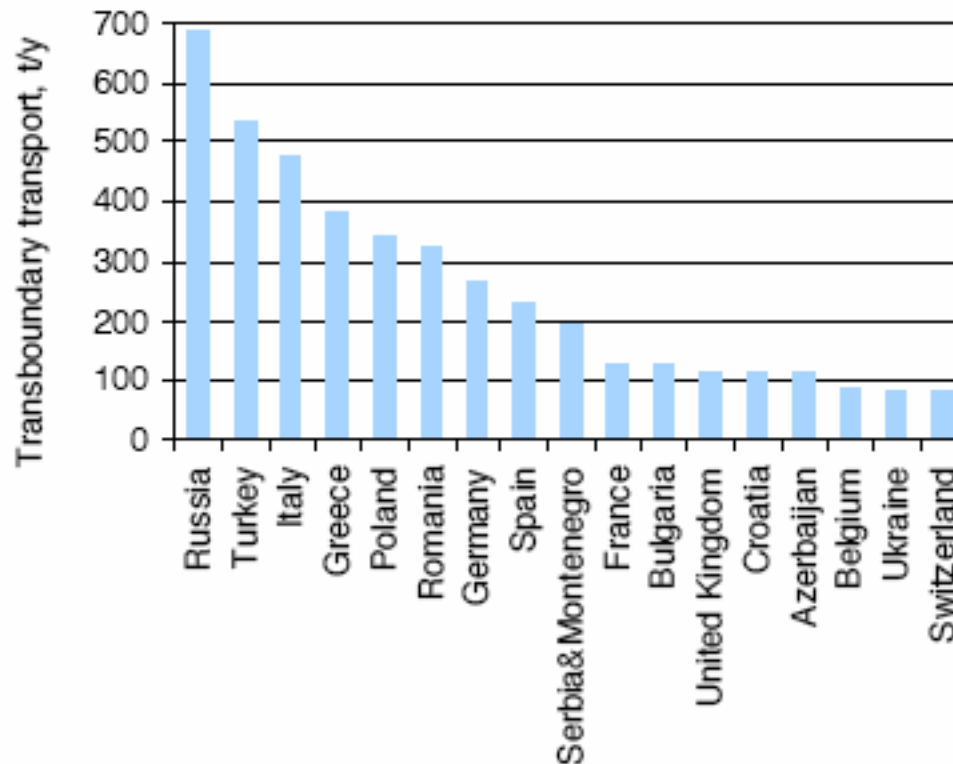
« Pollution » à l'échelle de l'Europe

60% des émissions de Pb
'passent' les frontières...



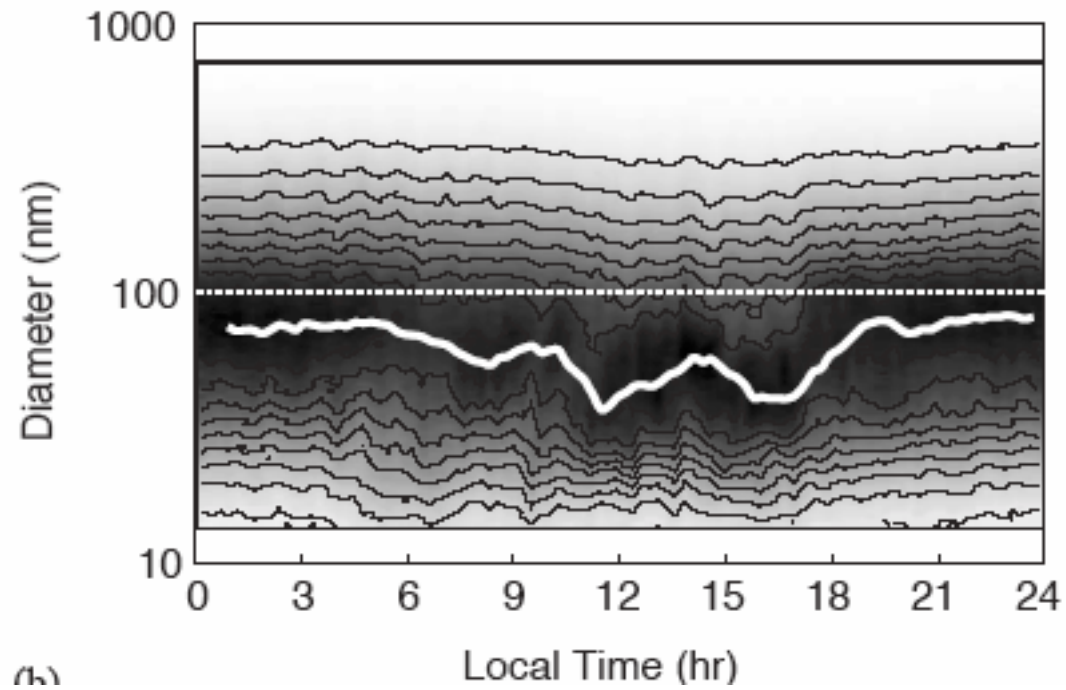
« Pollution » à l'échelle de l'Europe

- Contribution du Pb pour des transferts sur de grandes distances



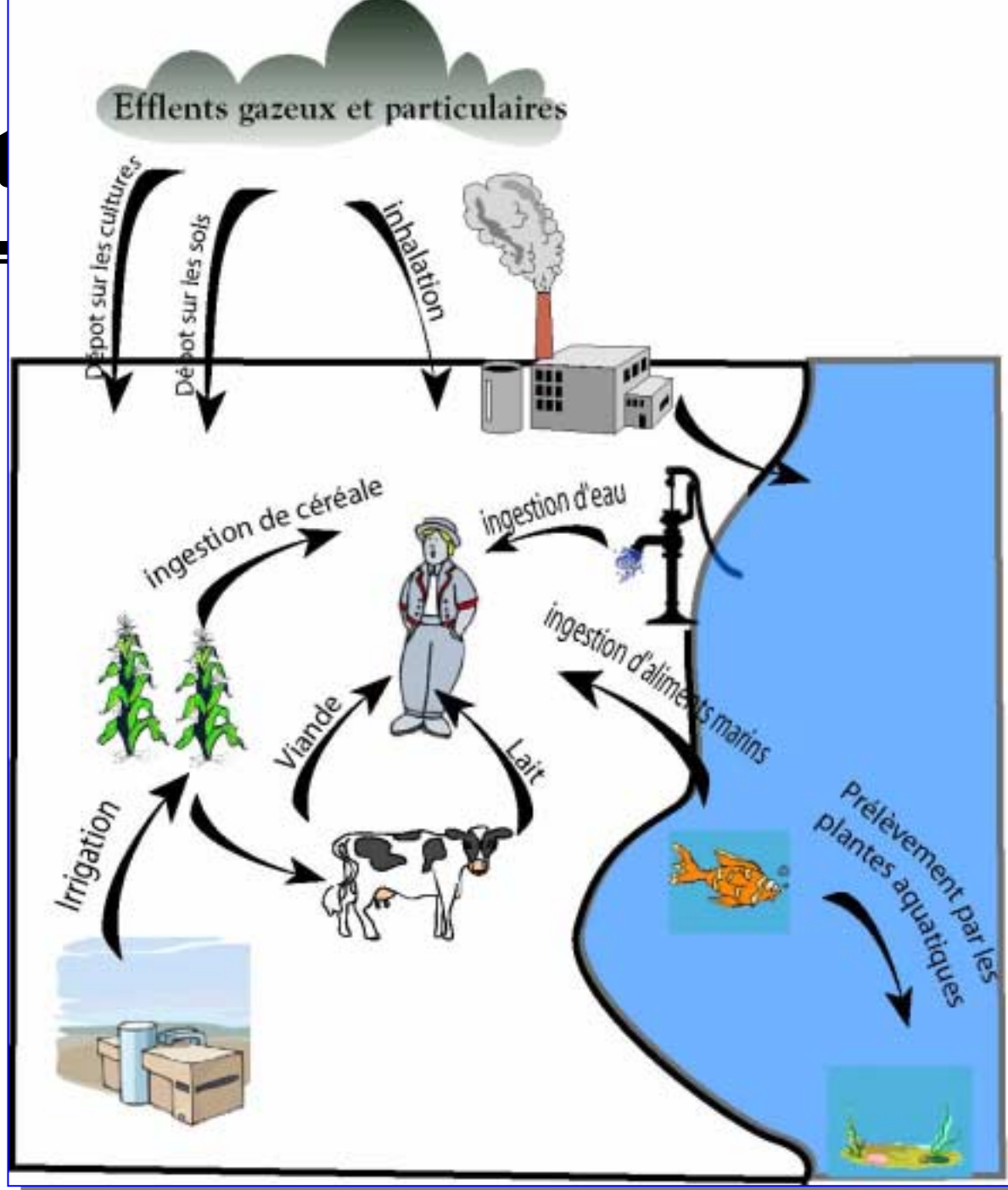
Les mécanismes

La voie aérienne



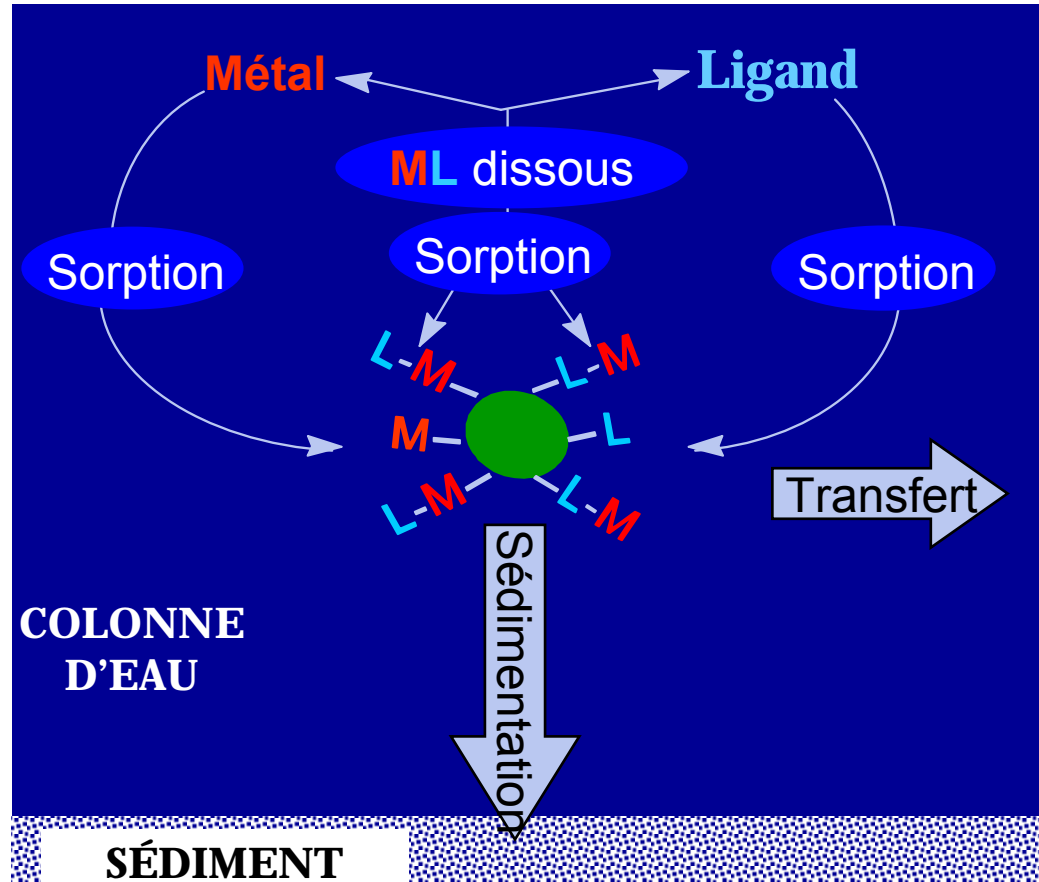
Les modes de transfert: l'exposition

Les modes de transfert



La voie aqueuse: la spéciation gouverne le transfert

➤ La Spéciation des polluants métalliques en milieu aqueux

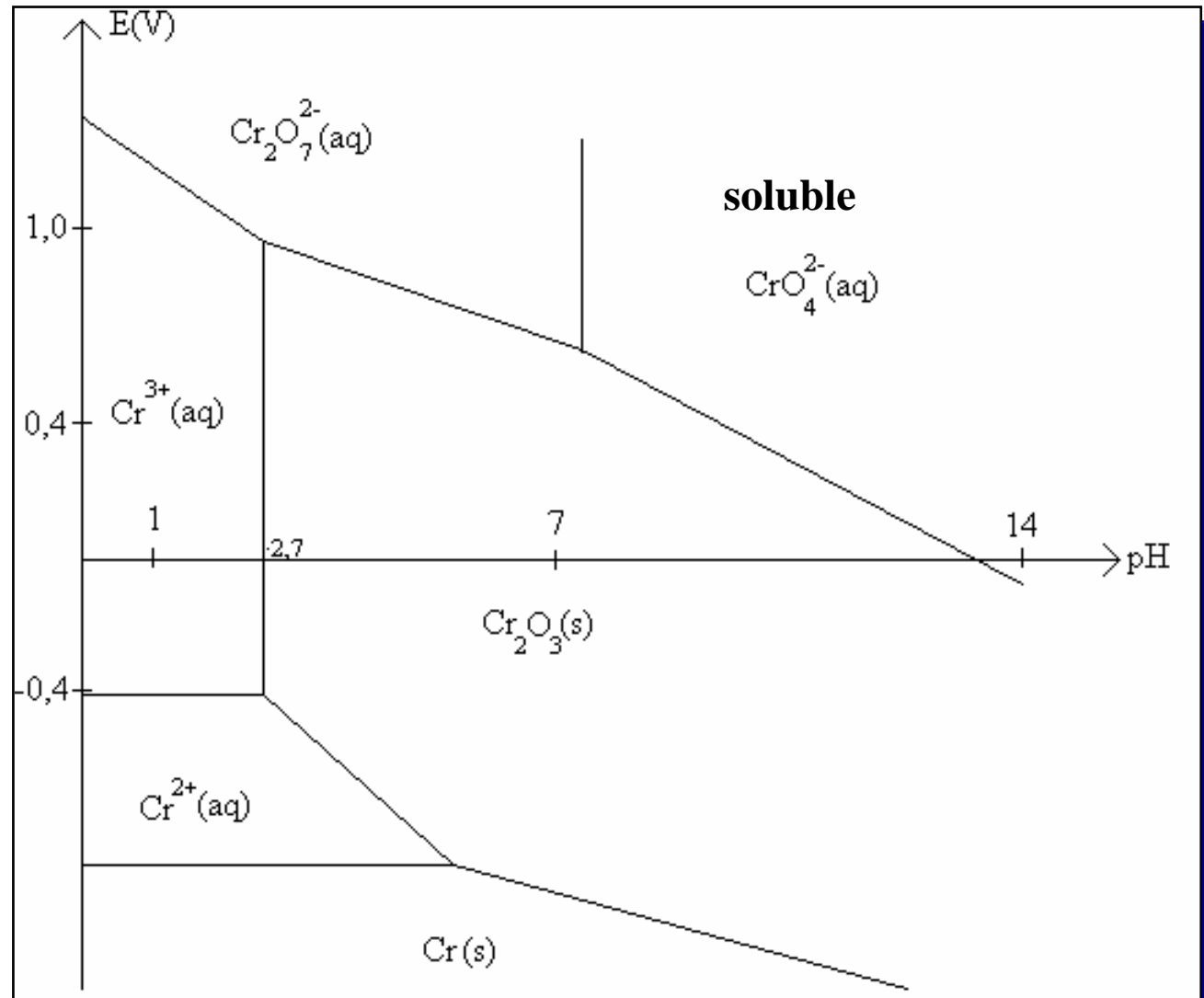


La voie aqueuse

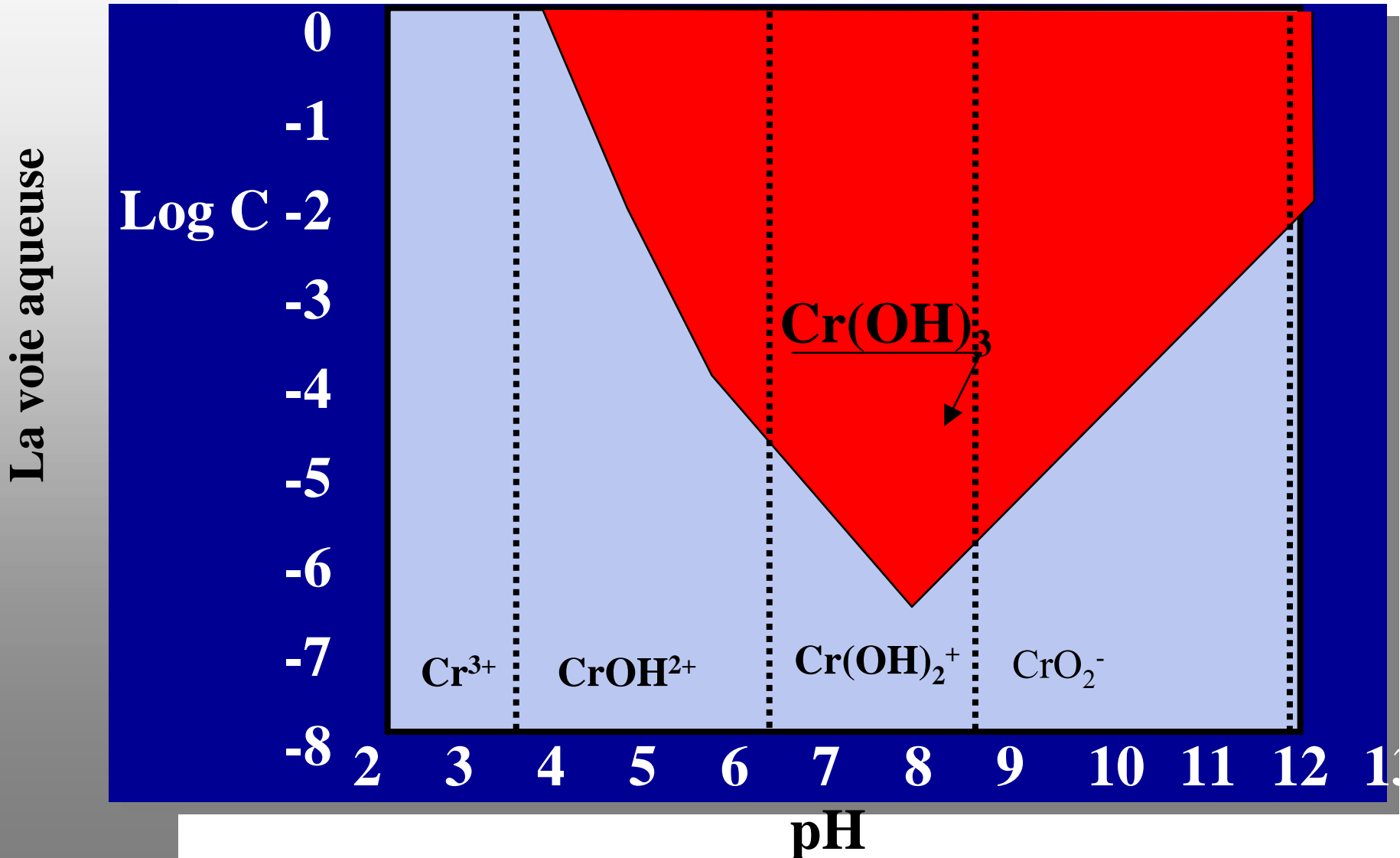
Partitionnement-fractionnement

Spéciation en solution

La voie aqueuse

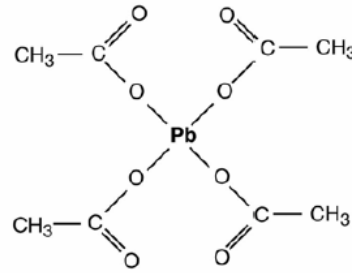


Spéciation en solution

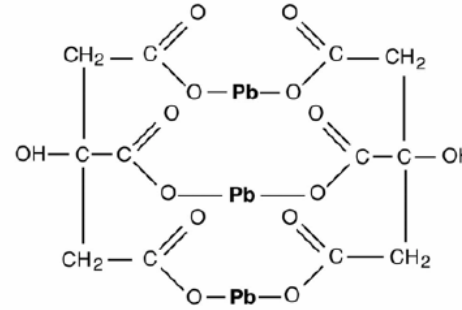


La voie aqueuse

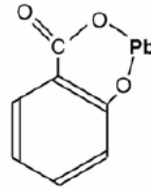
Lead IV acetate



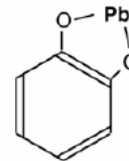
Lead II citrate



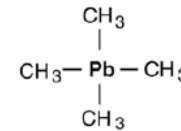
Lead II salicylate



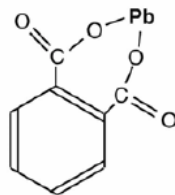
Lead II catechol



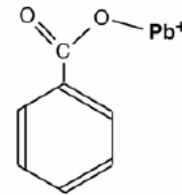
Lead IV tetramethyl



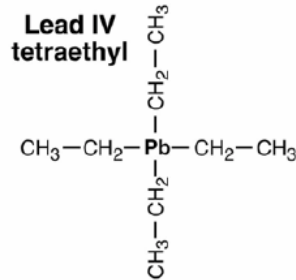
Lead II phthalate



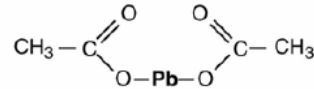
Lead II benzoate



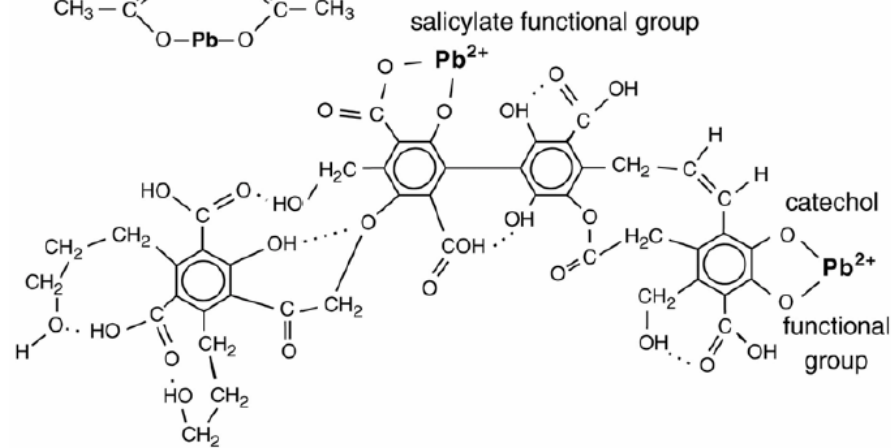
Lead IV tetraethyl



Lead II acetate

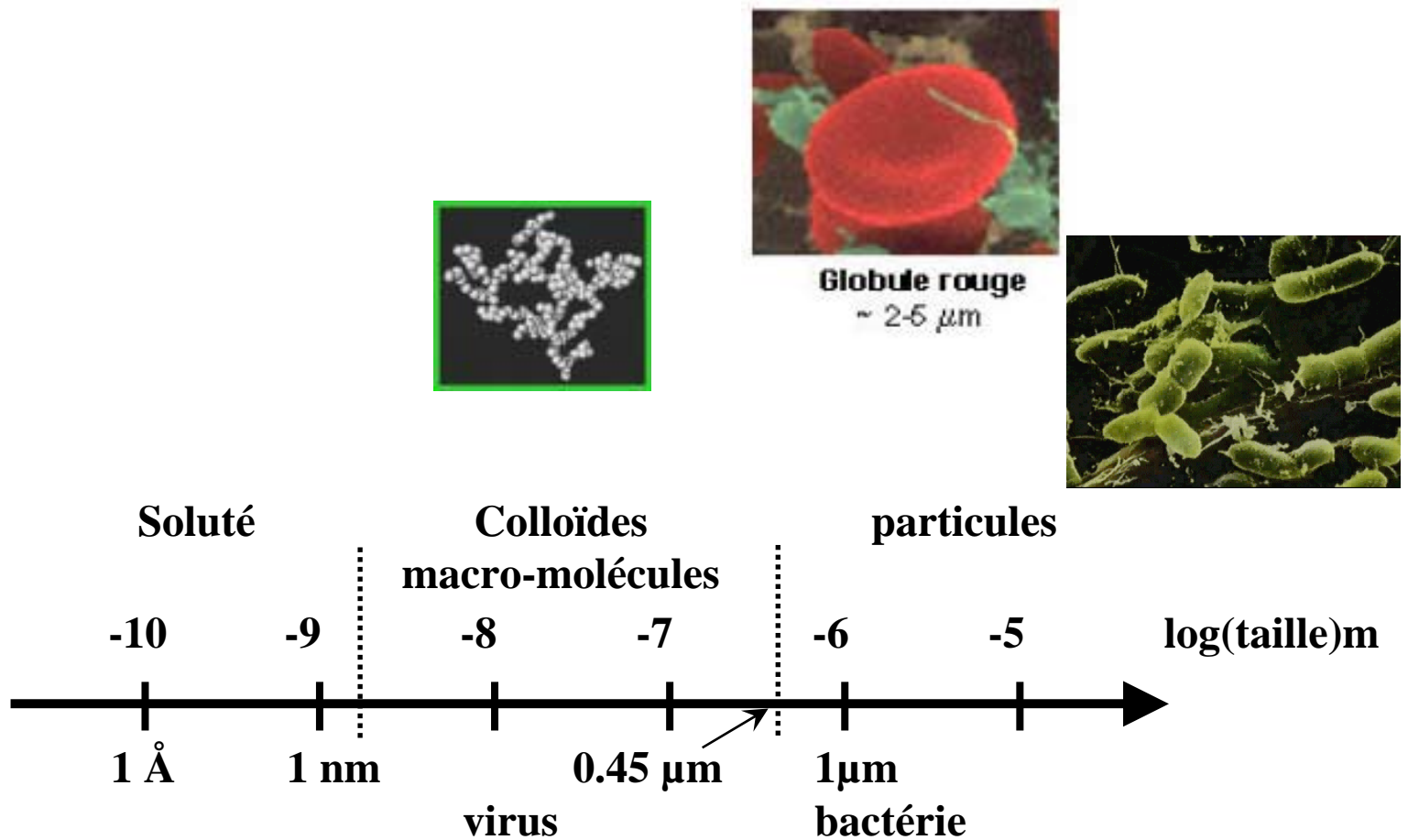


Humic substance



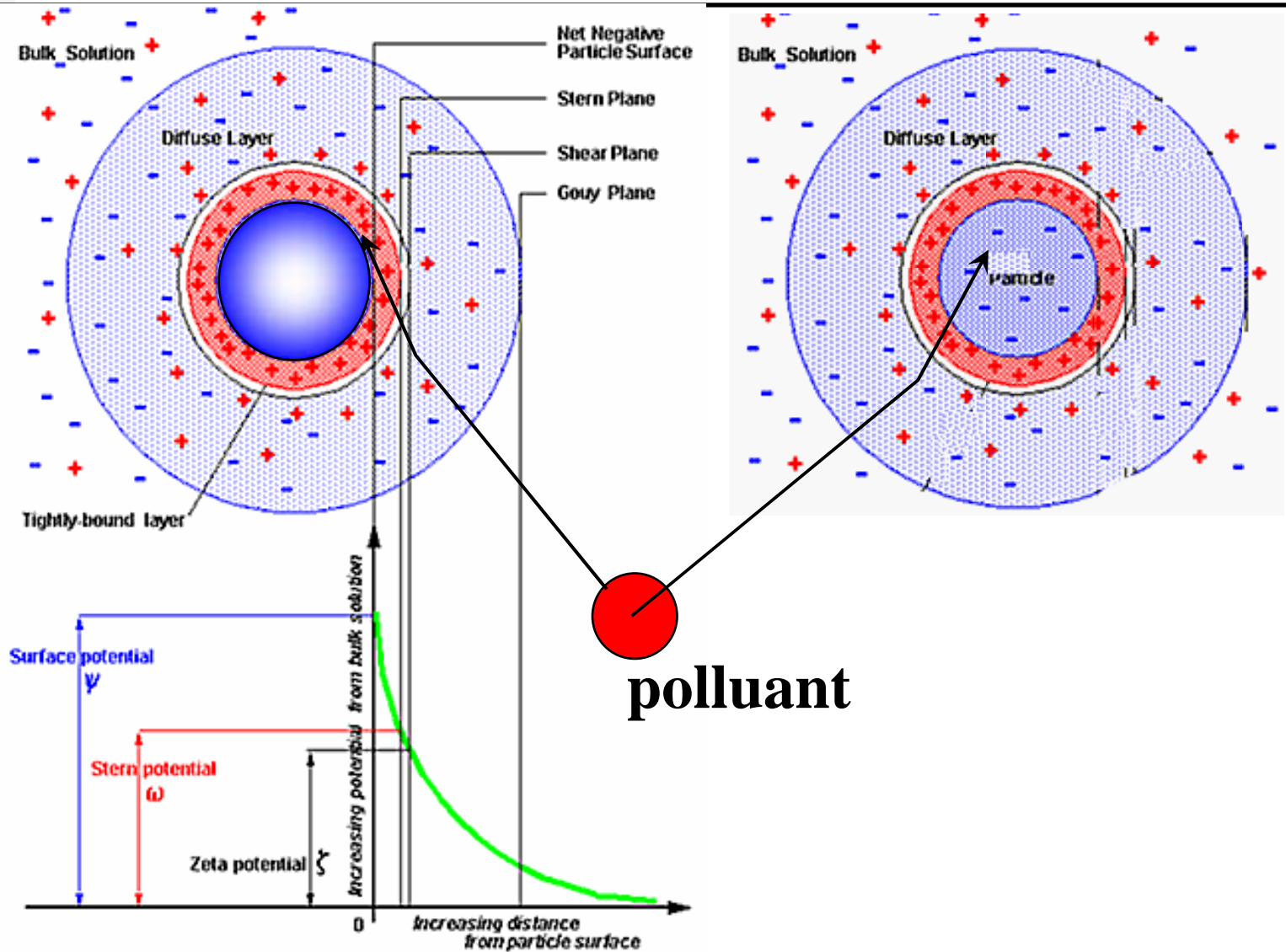
Interaction minéral-solution

La voie aqueuse

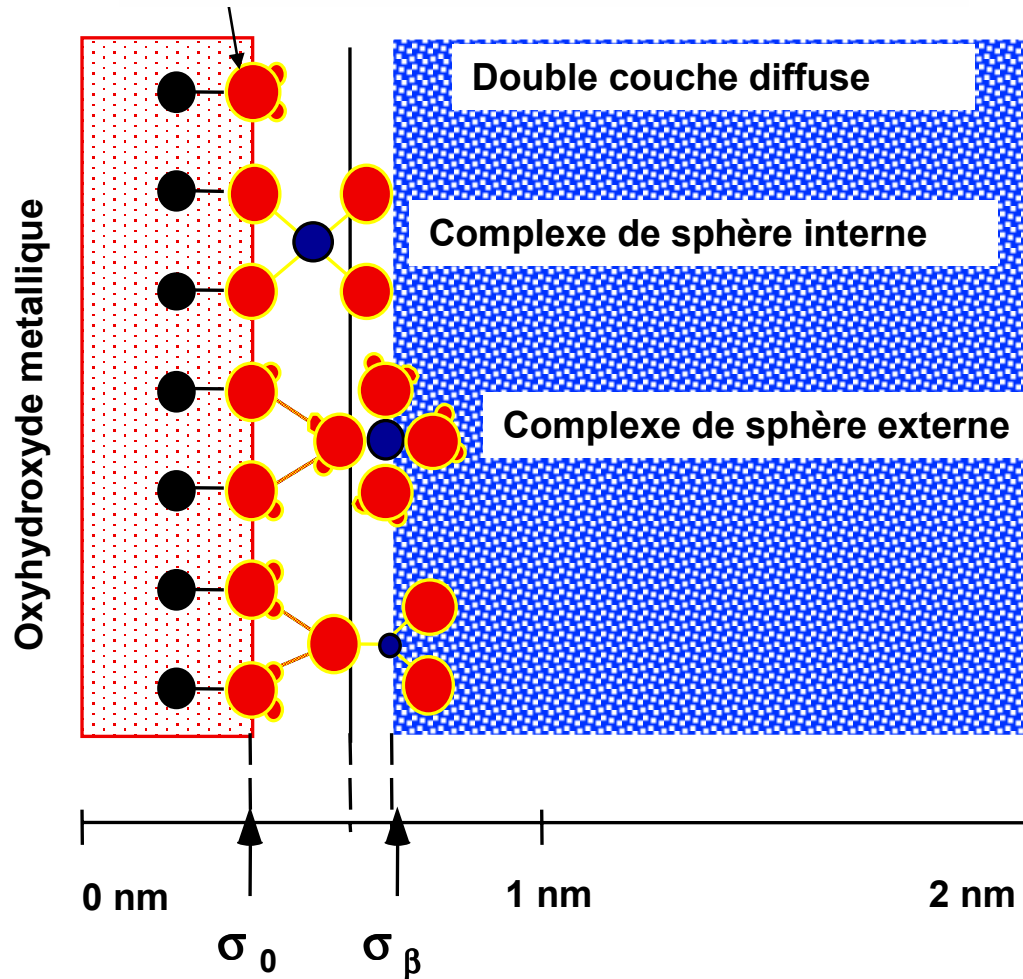


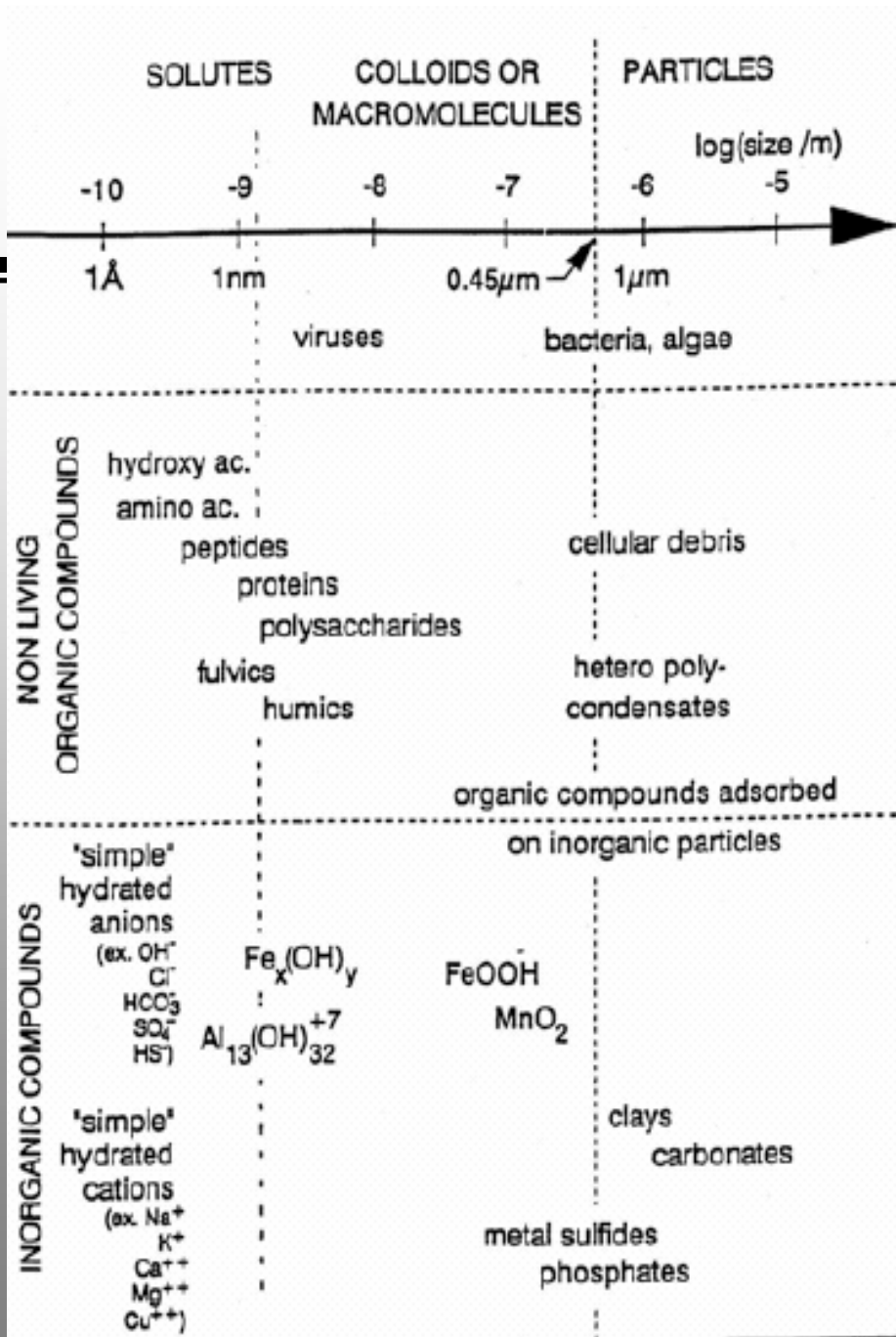
Colloïdes: sorption et Coprécipitation

La voie aqueuse



Sorption





Colloïdes: très réactif en surface ou par coprécipitation

Interaction-minéral solution

Origine et nature des colloïdes

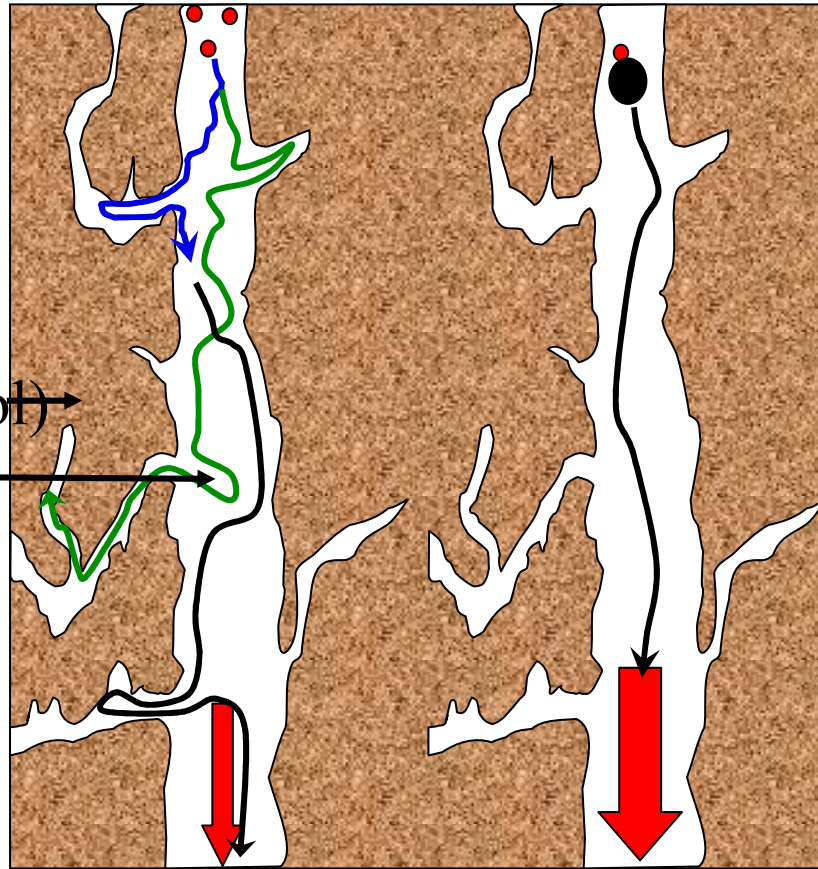
Plusieurs mécanismes contribuent à la génération de colloïdes dans les solutions de sol.

- (i) l'altération de la roche mère,
- (ii) la dissolution de la matrice du fait de changements physico-chimiques du milieu tels que la dissolution de carbonates sous l'effet d'une acidification,
- (iii) la précipitation en milieu sursaturé de nouvelles phases colloïdales tels que les oxyhydroxydes de fer,
- (iv) la dispersion et la libération des particules du sol dans la solution,
- (vi) la mobilisation ou l'introduction de bio-colloïdes (bactéries),
- (vii) la mobilisation ou l'introduction de colloïdes exogènes au sol ayant pour origine des apports anthropiques

Colloïdes : vecteurs des polluants

- Polluant
- colloïde

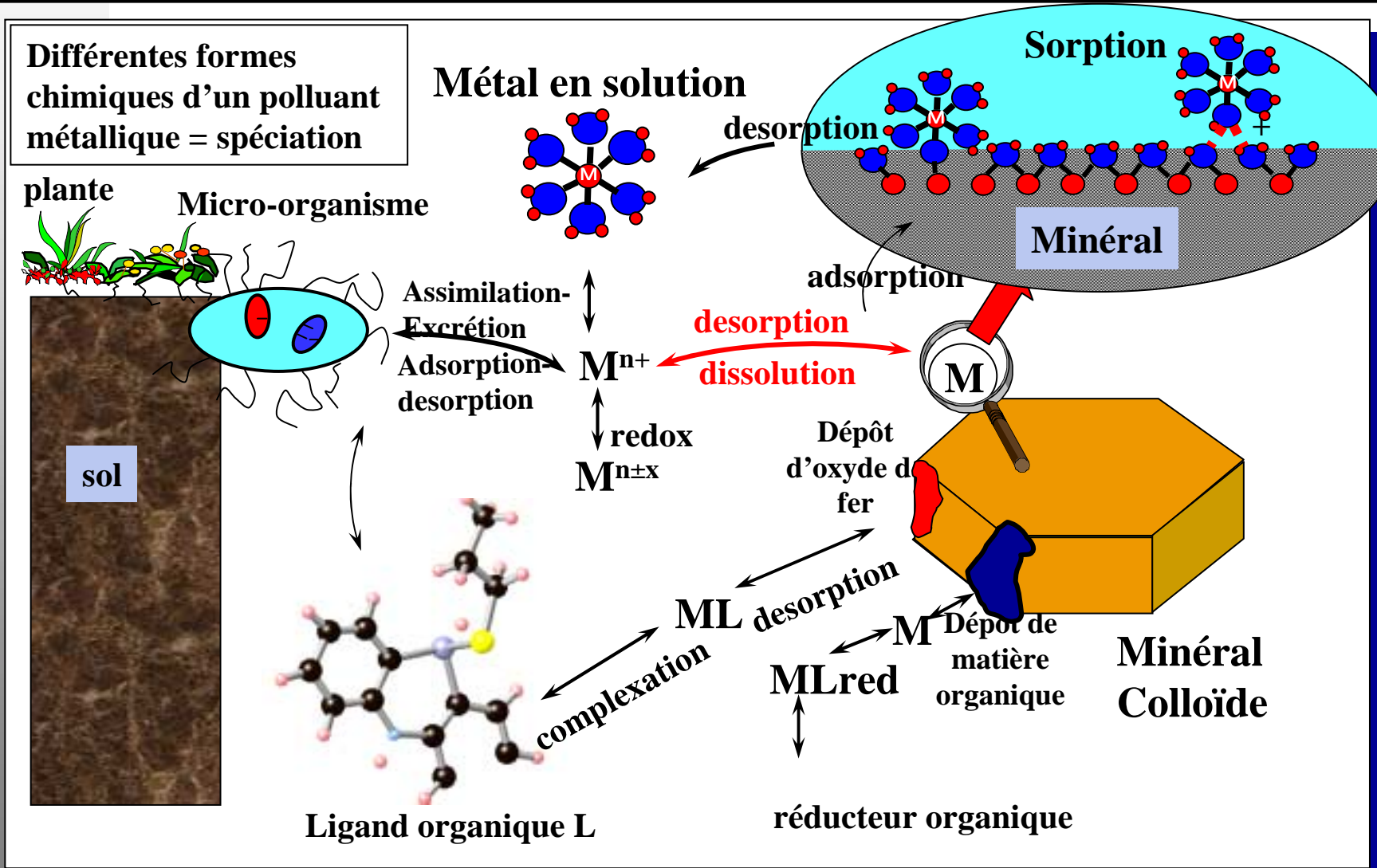
Milieu poreux (sol) →
Réseau de pores →



Polluant 'libre' ou 'associé' à un colloïde?

La spéciation gouverne le transfert

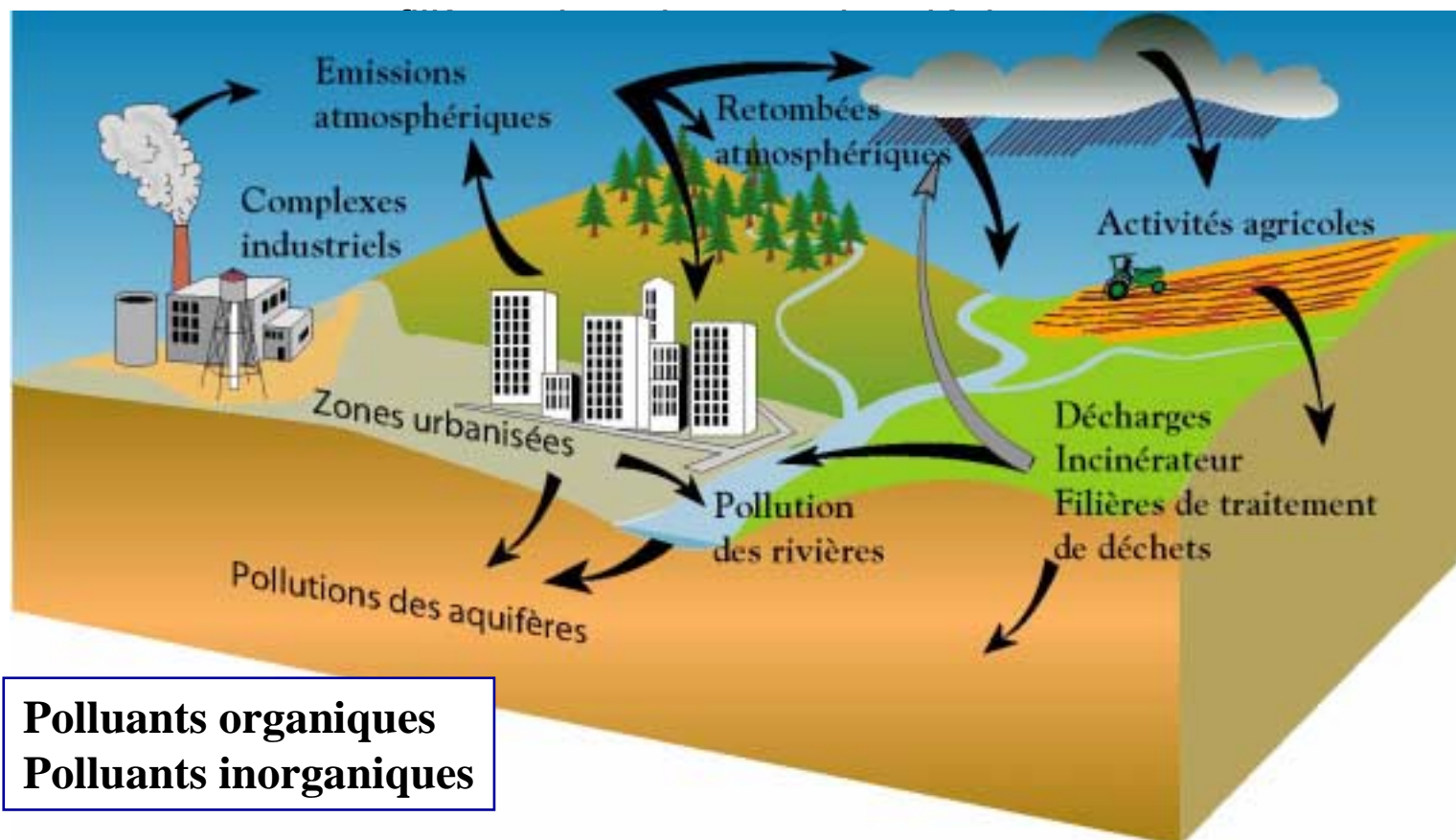
La voie aqueuse



Introduction

EFFETS DES EMISSIONS ANTHROPIQUES SUR L'ENVIRONNEMENT

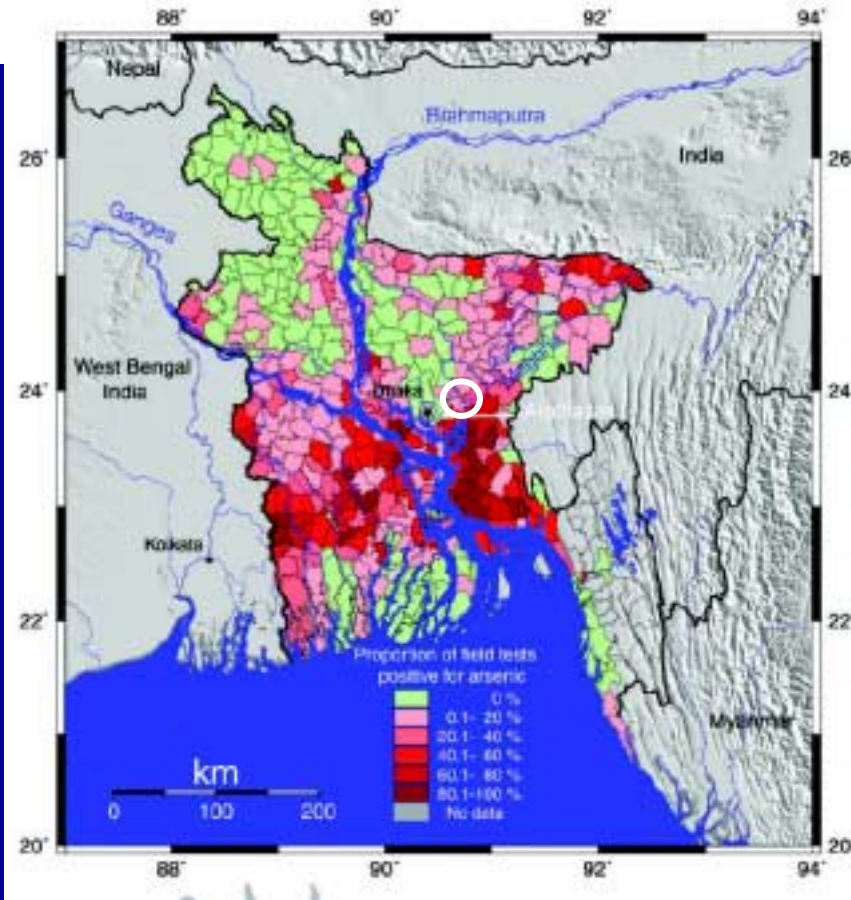
Transfert, toxicité des contaminants, tolérance des organismes vivants



Exemple : Spéciation de l'arsenic dans les aquifères du Bangladesh

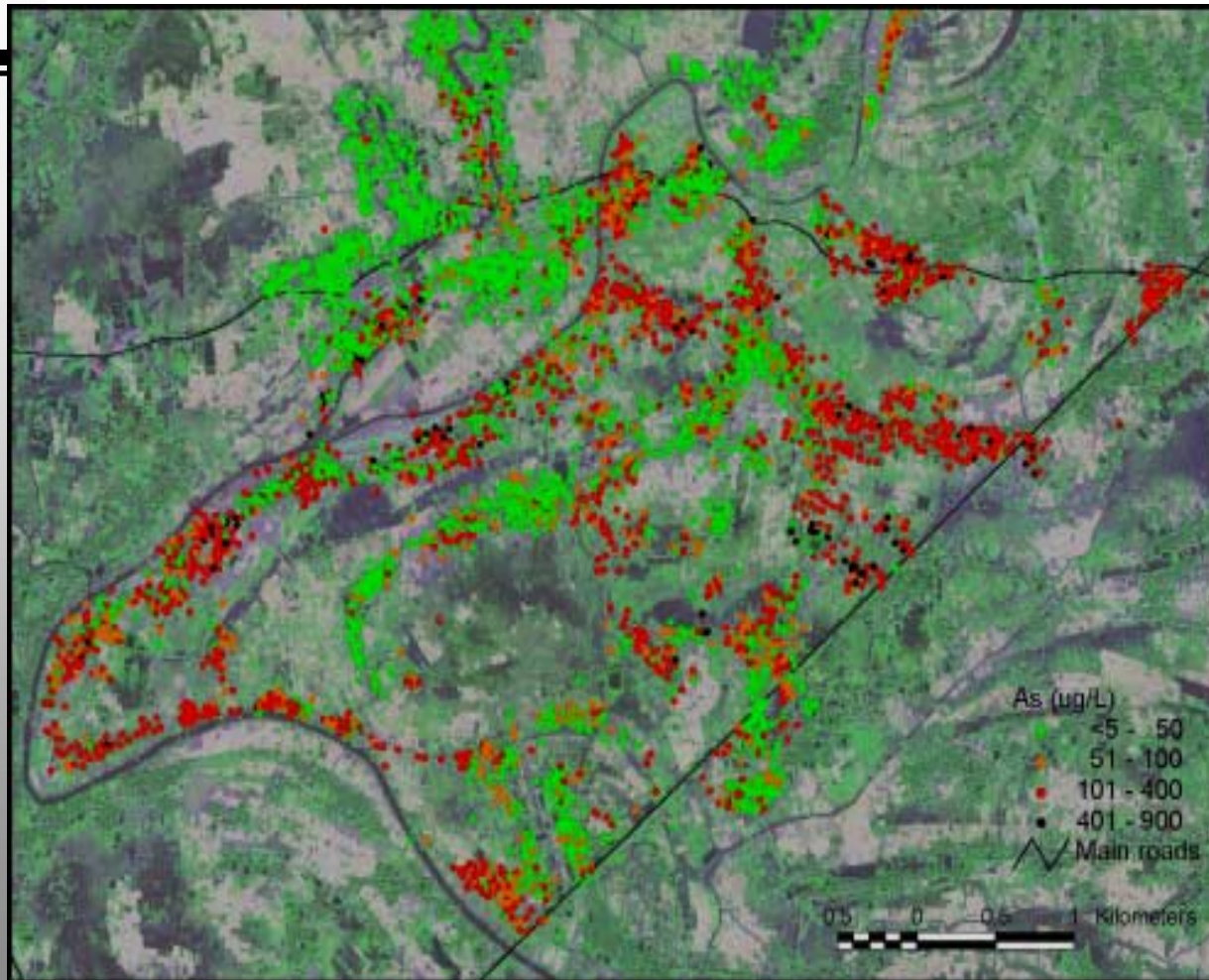
Crise de l'arsenic en ASIE

- Dans cette partie du monde : au moins **25 millions** de personnes boivent de l'eau de puits contenant plus de 50ug/L d'arsenic (*Mandal et al, 1996; Dhar et al, 1997; British Geological Survey, 1999; Massud, 2000*).
- **Arsenic = poison** : court terme : lésions de la peau, problèmes respiratoires long terme: cancer (peau, poumon,...), maladies cardiaques...
- Toxicité de l'arsenic dépend de la spéciation de l'arsenic (c'est le cas de nombreux polluants métalliques)



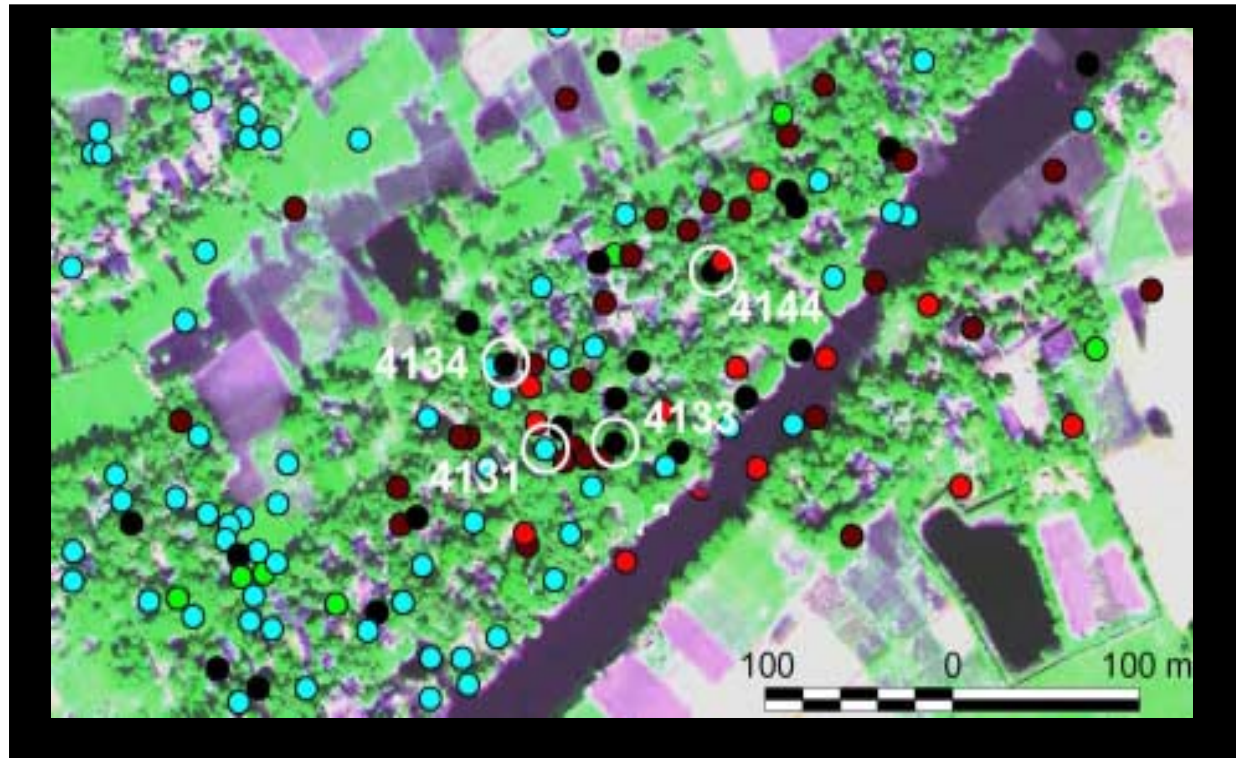


La zone pilote : distribution de l'arsenic



▲ Forte hétérogénéité
de la distribution de l'arsenic

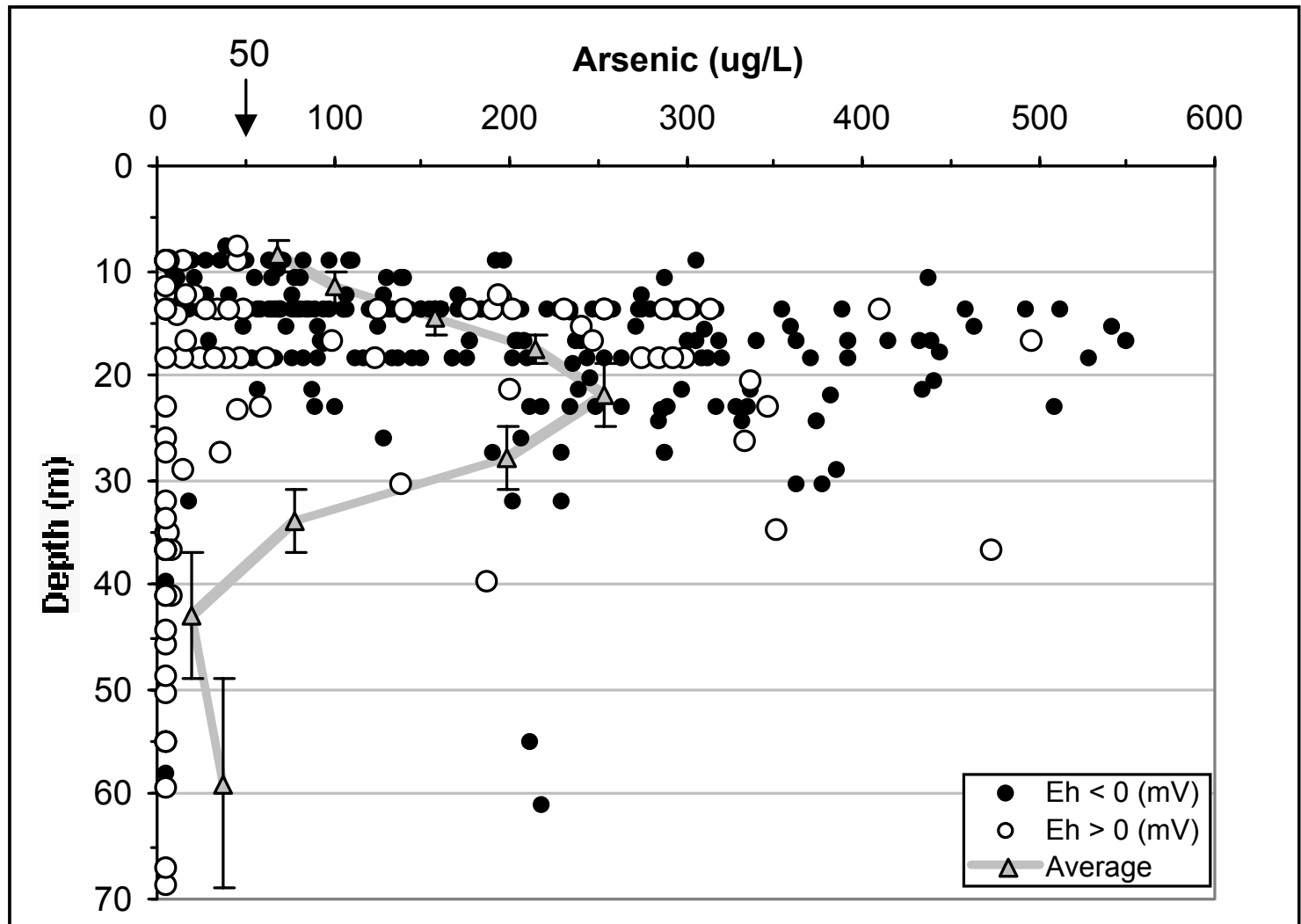
ZONE D'ÉTUDE



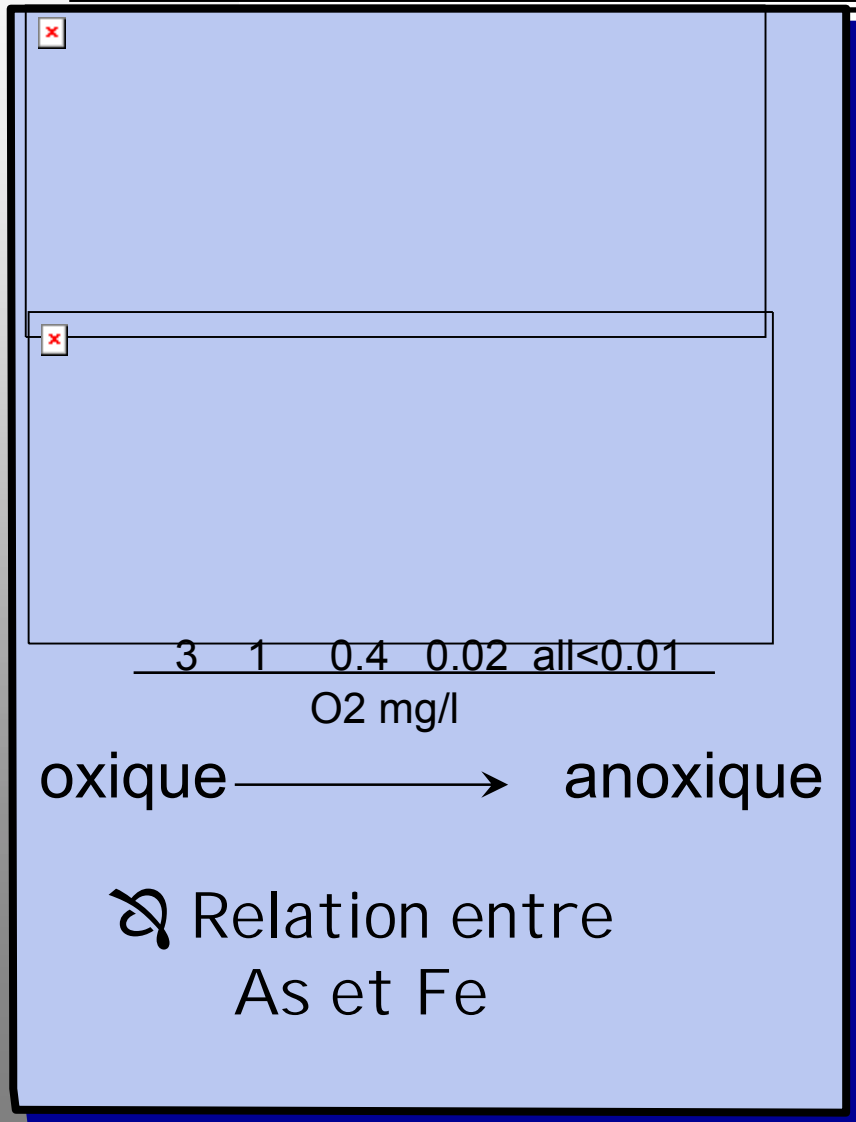
As (µg/L) ● <5-10 ● 11-50 ● 51-100 ● 101-200 ● 201-800

A profondeur équivalente
As majoritairement sous forme As(III)
Pourquoi cette variabilité?

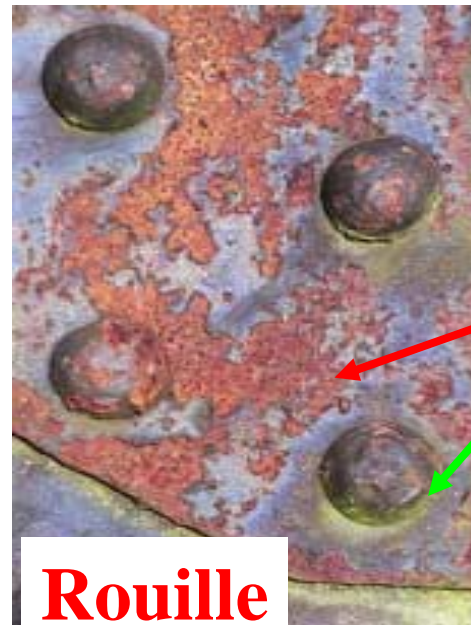
Exemple: rôle du fer dans le transfert de l'arsenic dans les eaux du sous-sol au Bangladesh



Exemple: rôle du fer dans le transfert de l'arsenic dans les eaux du sous-sol au Bangladesh



Sachant que l'interaction Fe-As est forte comment peut-on traiter les eaux du sous-sols riches en As et Fe^{II} (conditions réductrices) pour les rendre potables?



Rouge
Verte

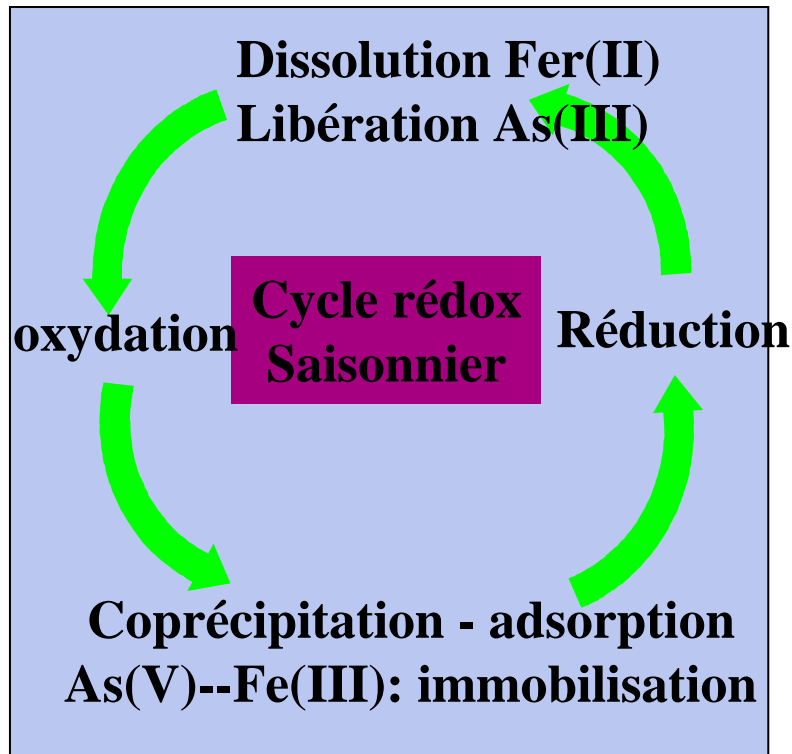
Rouille

Oxydation du fer



**Végétaux
'encroûtés'**

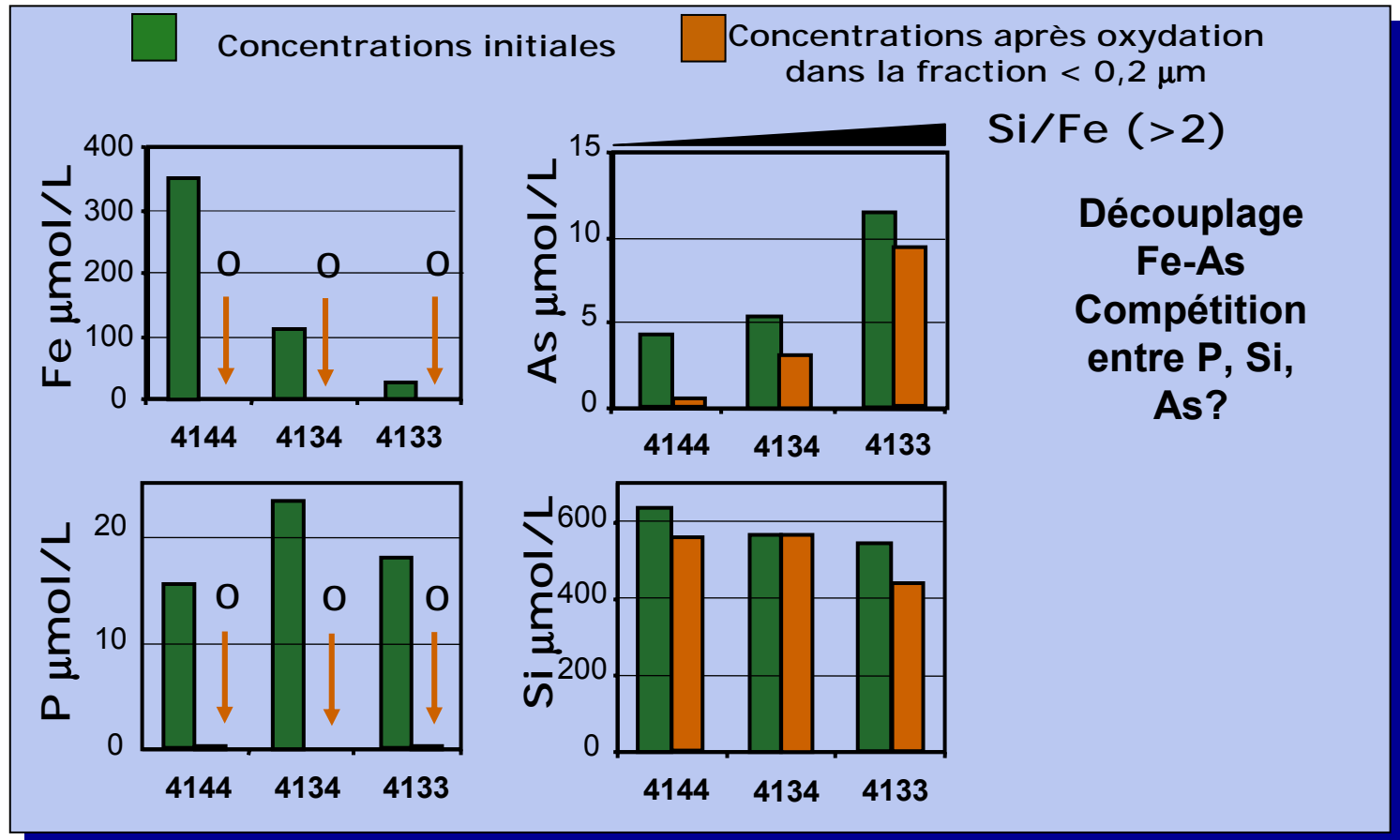
Fe(II) (anoxique) : soluble
Fe(III) (oxique) : insoluble



Spéciation de l'arsenic dans les aquifères du Bangladesh

Traitement de l'arsenic par oxydation des eaux

Composition des eaux: éléments majeurs : Si, MO, P, As et Fe



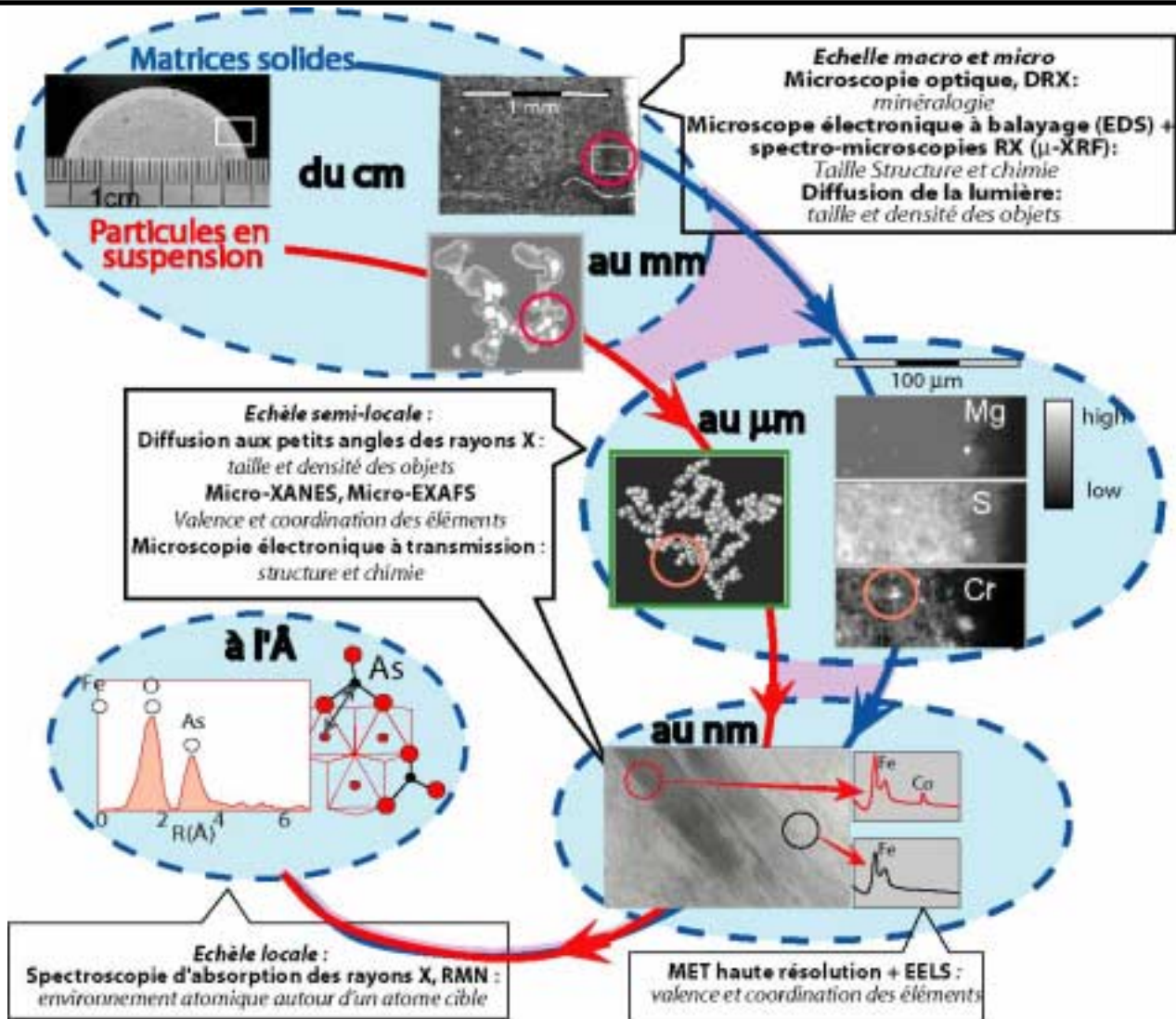
Spéciation de l'arsenic dans les aquifères du Bangladesh

Traitement de l'arsenic par oxydation des eaux

Quels sont les mécanismes à l'échelle moléculaire qui gouvernent les comportements de l'arsenic et du fer en présence de ligands?

=> Etude des mécanismes de formation des colloïdes de fer.

Méthodes d'étude

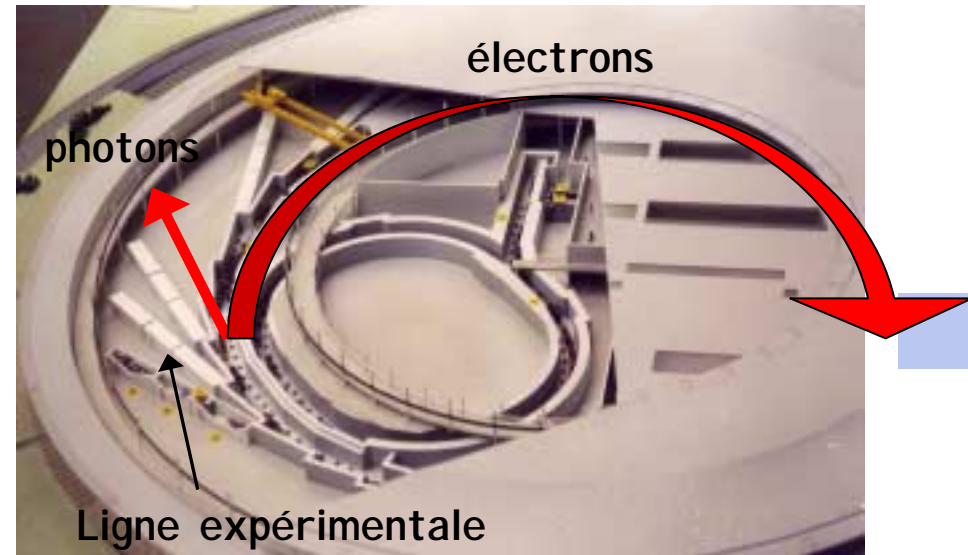


Les synchrotrons

Synchrotron : un super microscope utilisant le rayonnement électromagnétique (photons, rayons X) émis par des électrons accélérés et déviés.



ESRF, Grenoble



Projet SOLEIL, Orsay

QuickTime™ et un
décompresseur
sont requis pour visionner cette image.

Spéciation du fer en solution

Rappel : hydrolyse de FeCl_3
(Bottero et al, 1994)

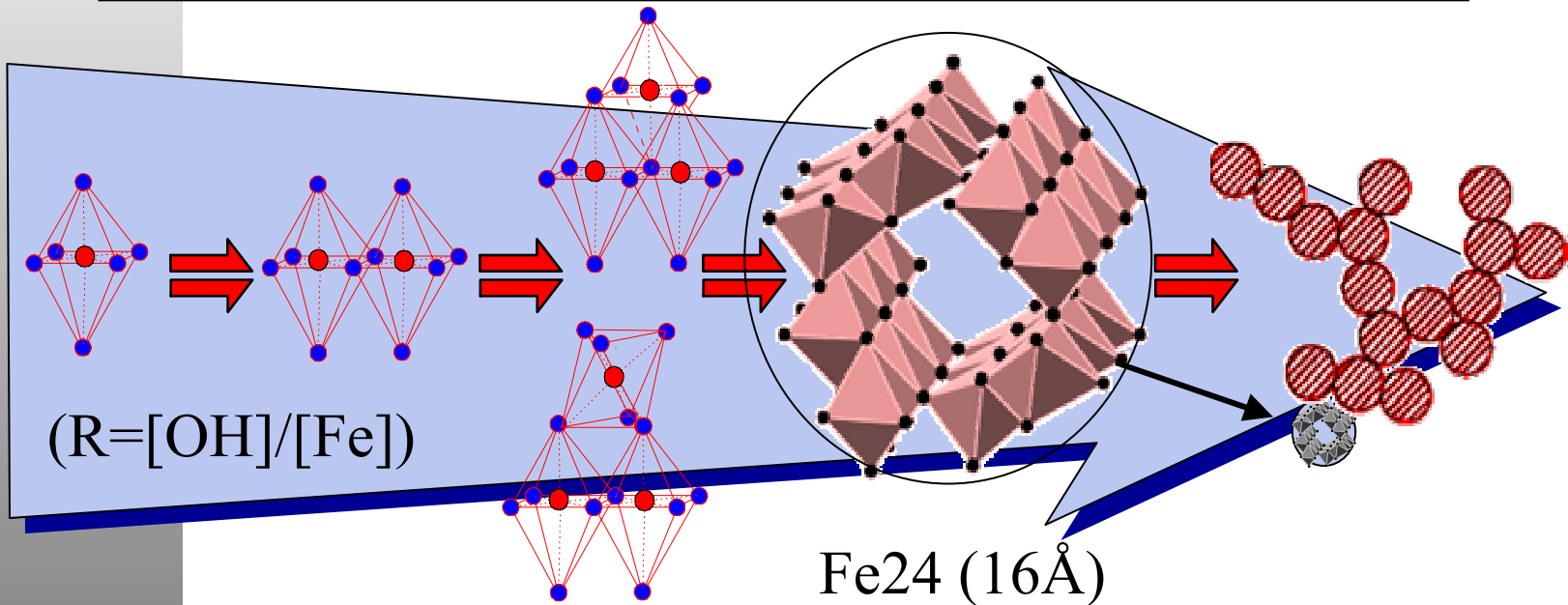
R=0

R=1

R=1.5

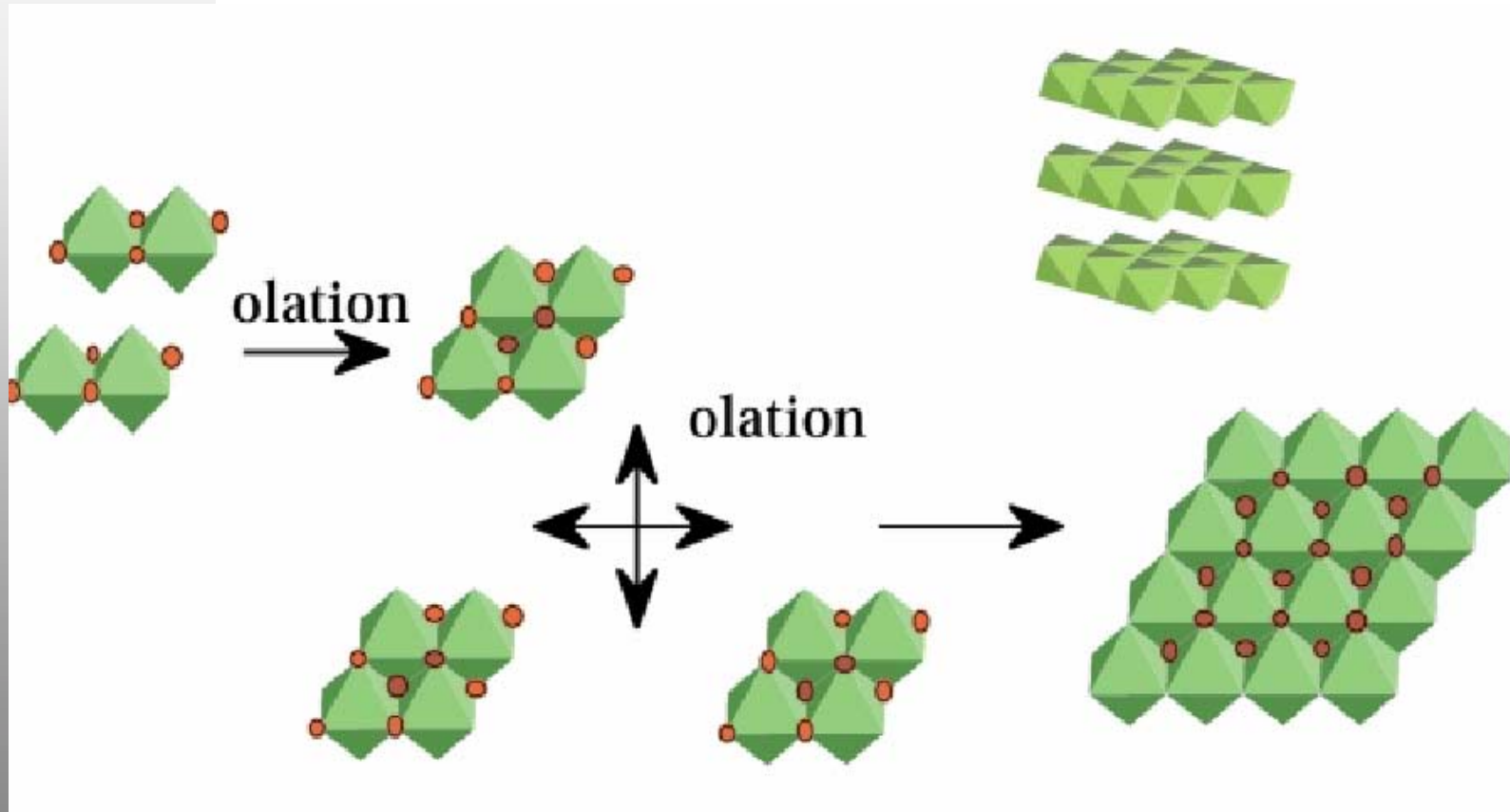
R=2.0

R=2.5



Colloïdes de fer(III):
Hydrolyse - condensation

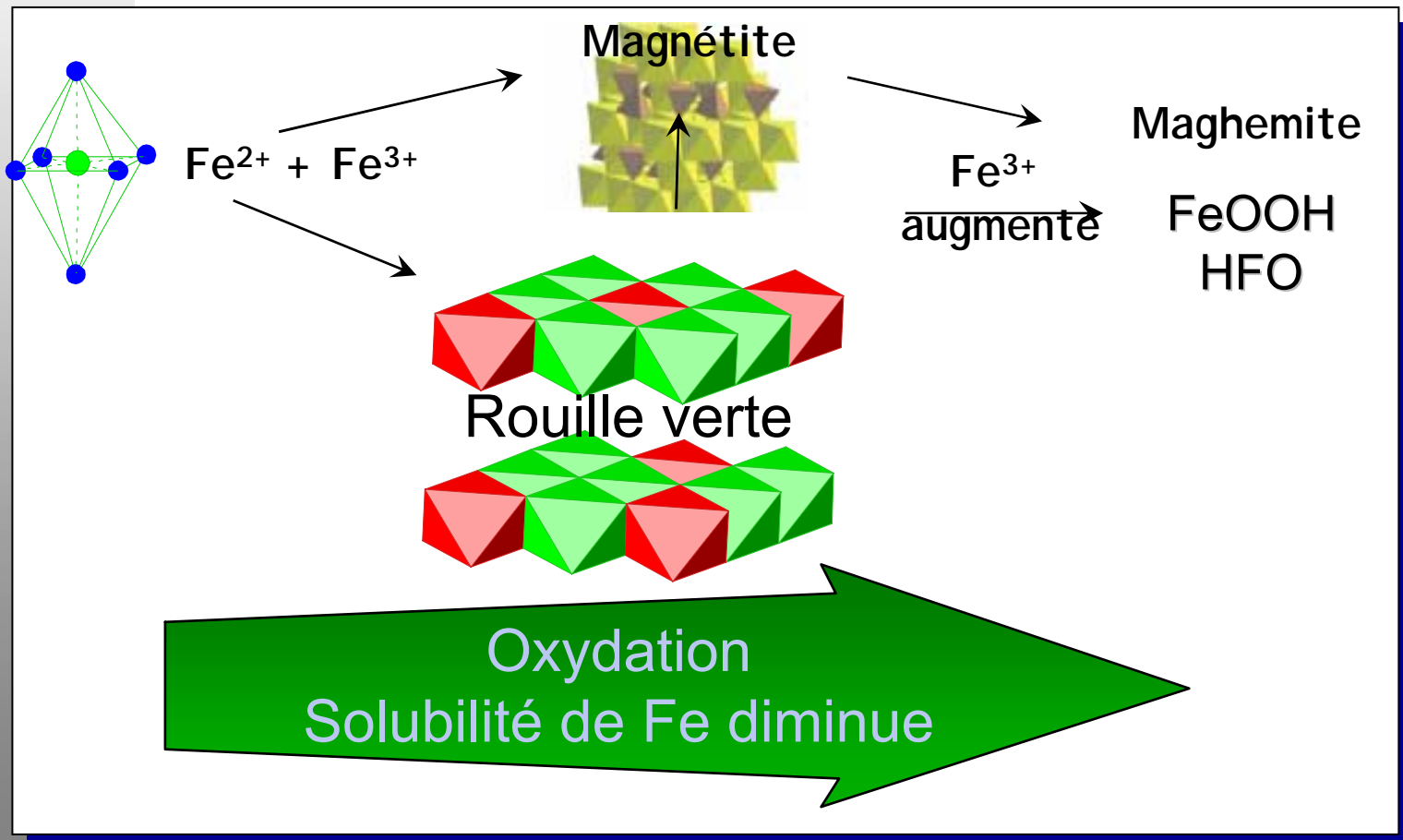
Spéciation du fer en solution



D'après

Jean-Pierre Jolivet, Corinne Chanéac and Elisabeth Tronc, 'Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks', Chem. Commun., 2004, 481–487

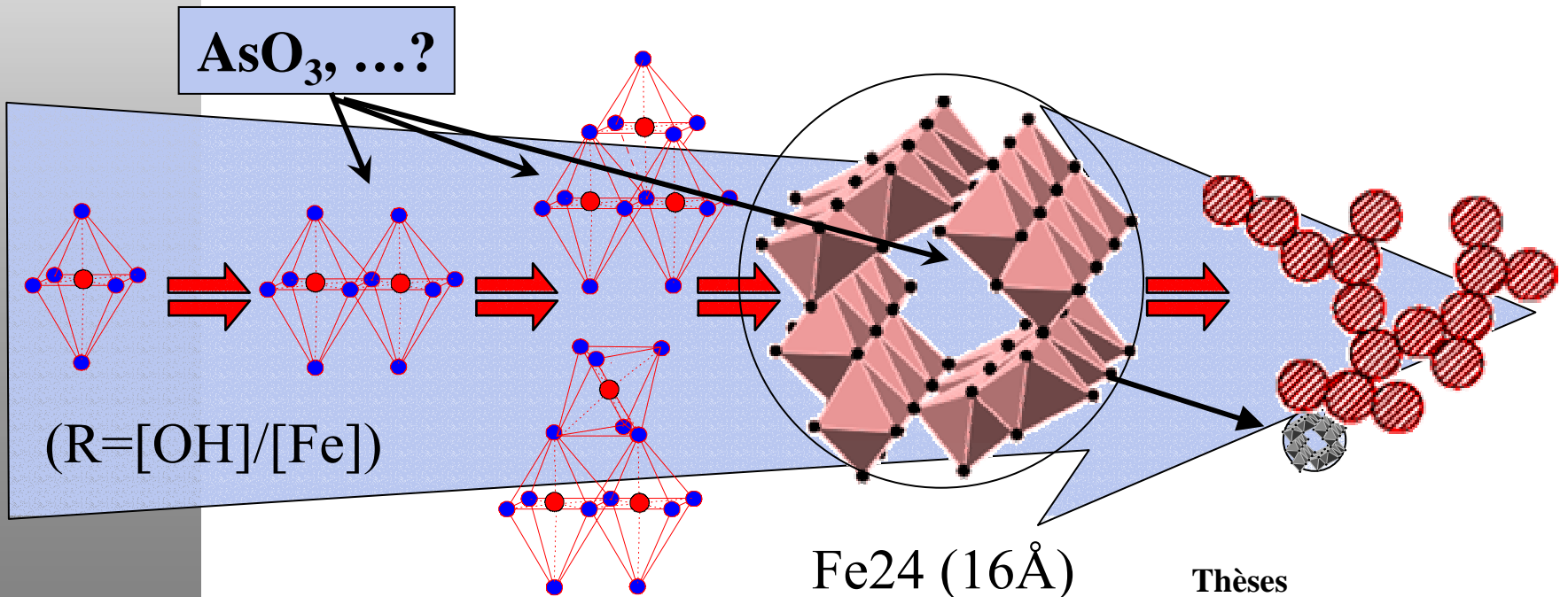
Spéciation du fer en solution



Colloïdes de fer(III) et fer(II):

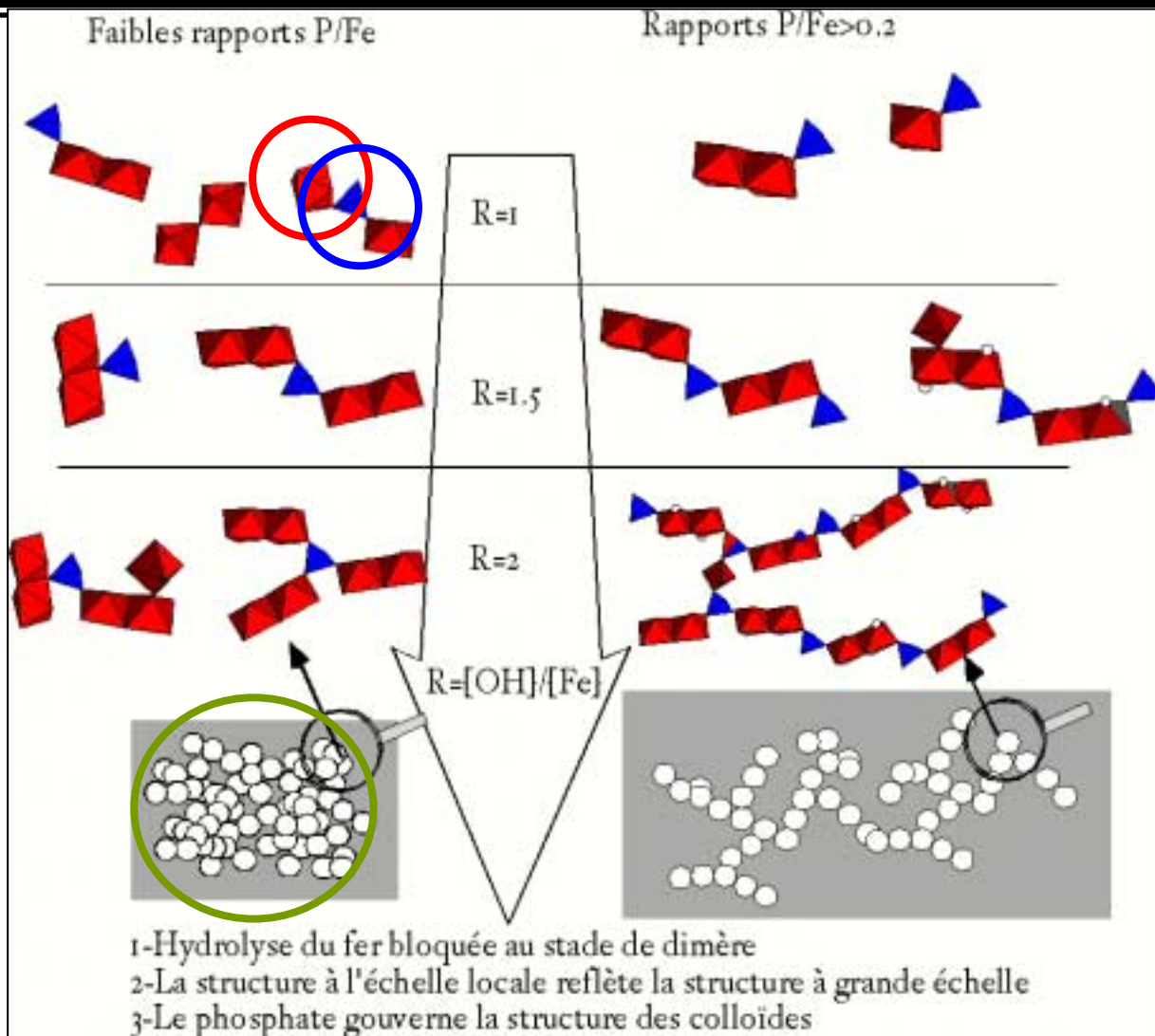
Problématique

- 1-quel est le rôle des complexants (PO_4 , NO_3 , AsO_4 , SiO_4 , COO^-) sur la spéciation du fer aussi bien pour des solutions synthétiques que dans le milieu naturel?
- 2-quelles lois générales régissent l'hydrolyse du fer?



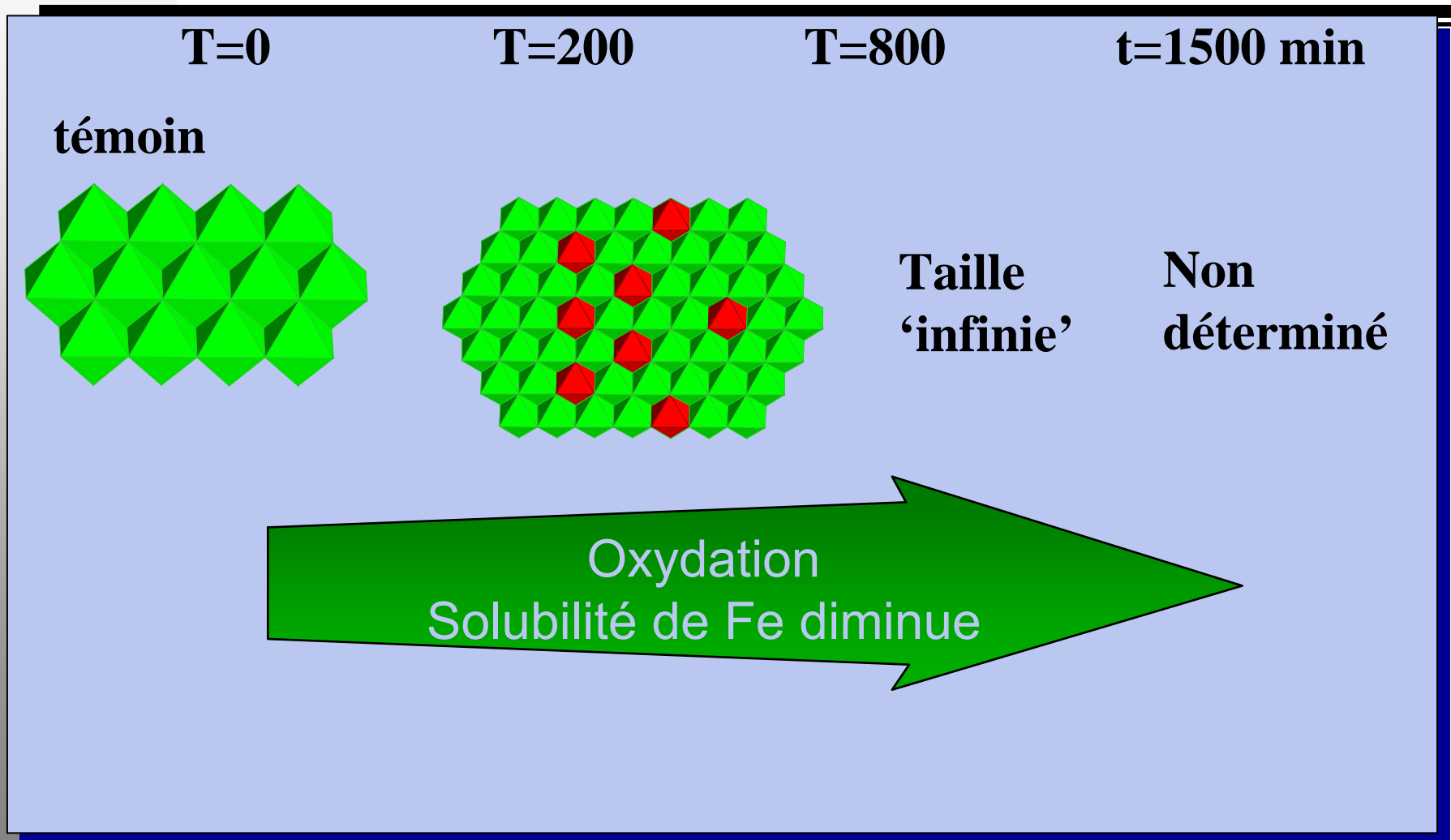
Colloïdes de fer(III) et fer(II): Spéciation du fer en présence de phosphate

XAS (seuils
K du fer et du
phosphore)
DPAX

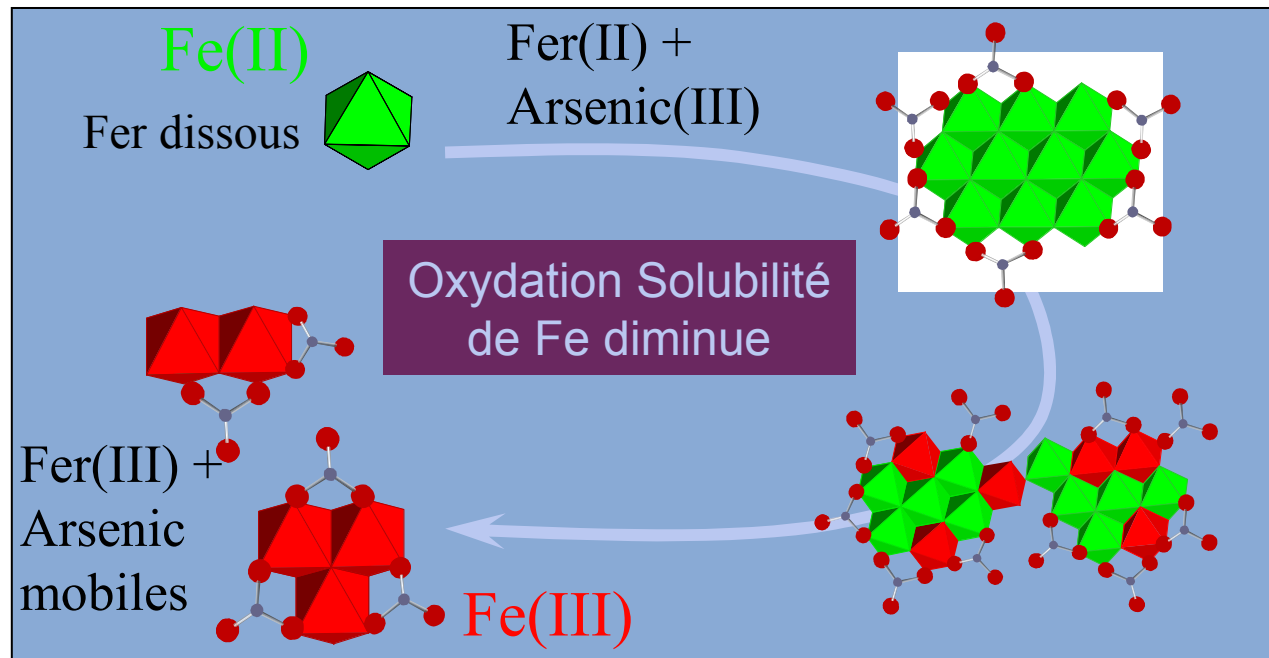


Forte
énergie de
liaison:
'collage'
efficace

**Colloïdes de fer(III) et fer(II):
Spéciation du fer(II) en présence d'As et au cours de
l'oxydation**

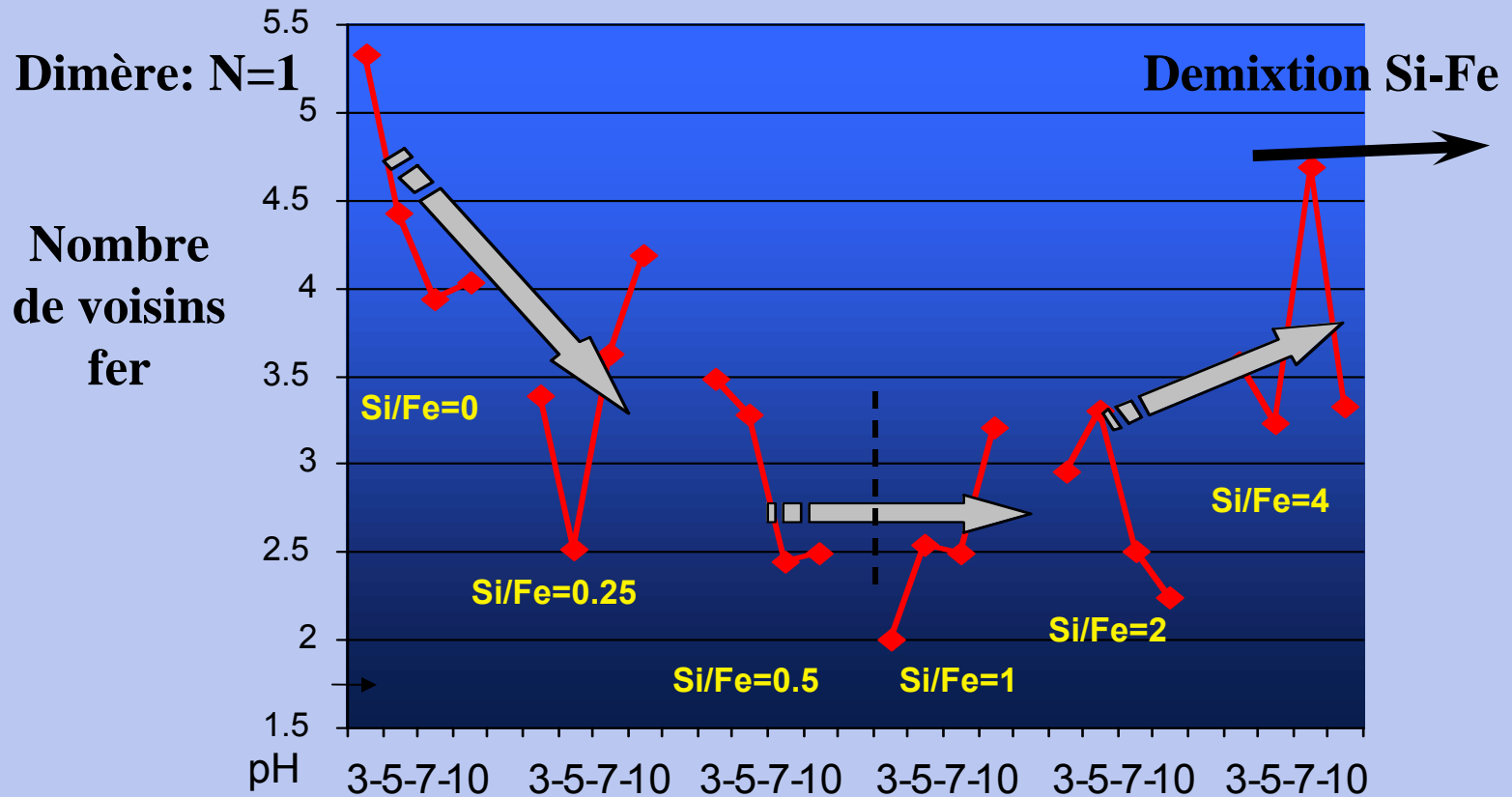


Rôle des colloïdes de fer dans le transfert de l'arsenic au Bangladesh



As soluble malgré une forte interaction avec Fe(III)
croissance du fer reste limitée (2 nm) = soluble, bio-disponible

Colloïdes de fer(III) et fer(II): Fe(III)-Si

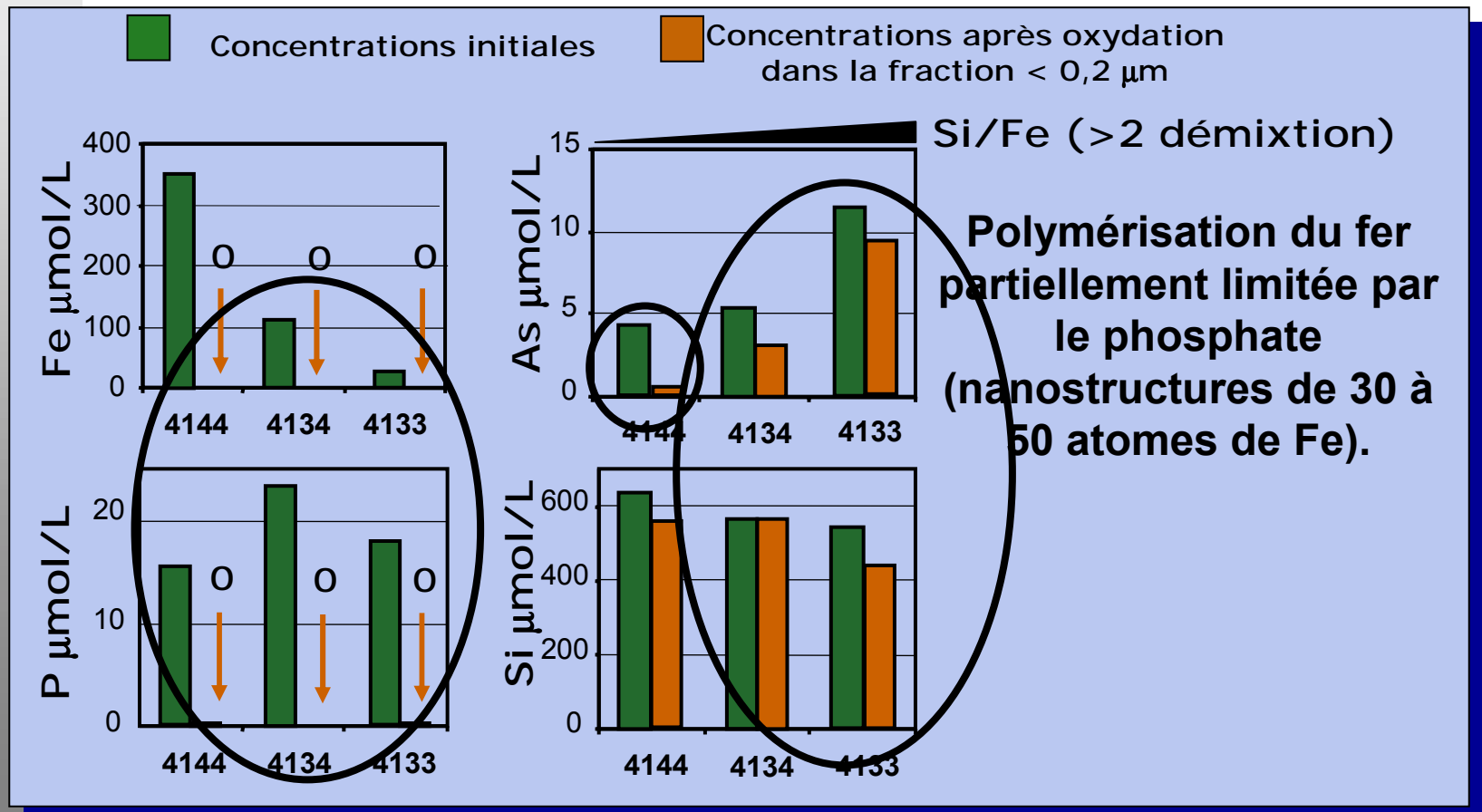


- ↳ Hydrolyse du fer n'est pas limitée contrairement à PO₄
- ↳ Si contrôle la taille finale des objets.
- ↳ Si peut aussi se polymériser...

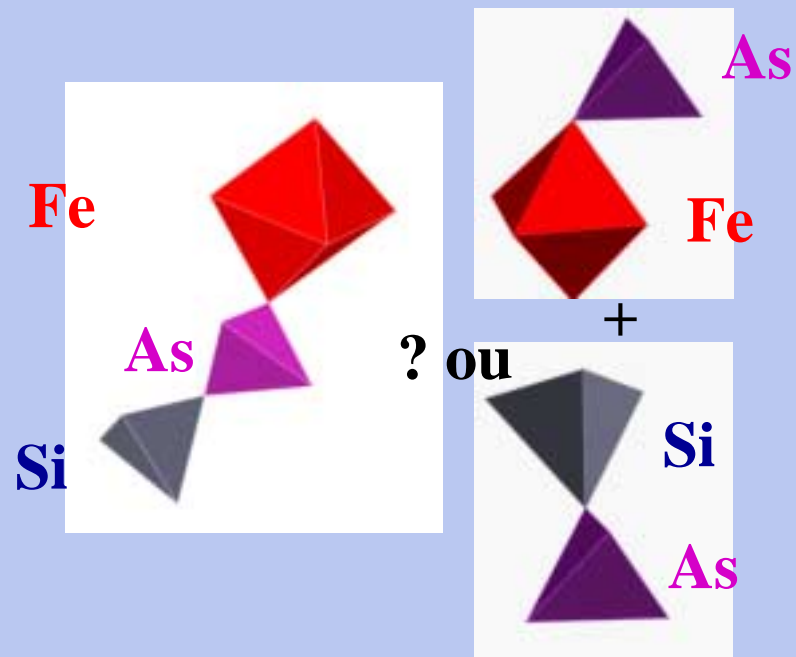
BILAN: règles thermodynamiques

- **Affinité pour Fe: $\text{PO}_4 > \text{As} > \text{Si}$**
- **Est ce que ces données permettent de mieux comprendre les mécanismes Fe--As au Bangladesh?**

Spéciation de l'arsenic et du fer dans les aquifères du Bangladesh

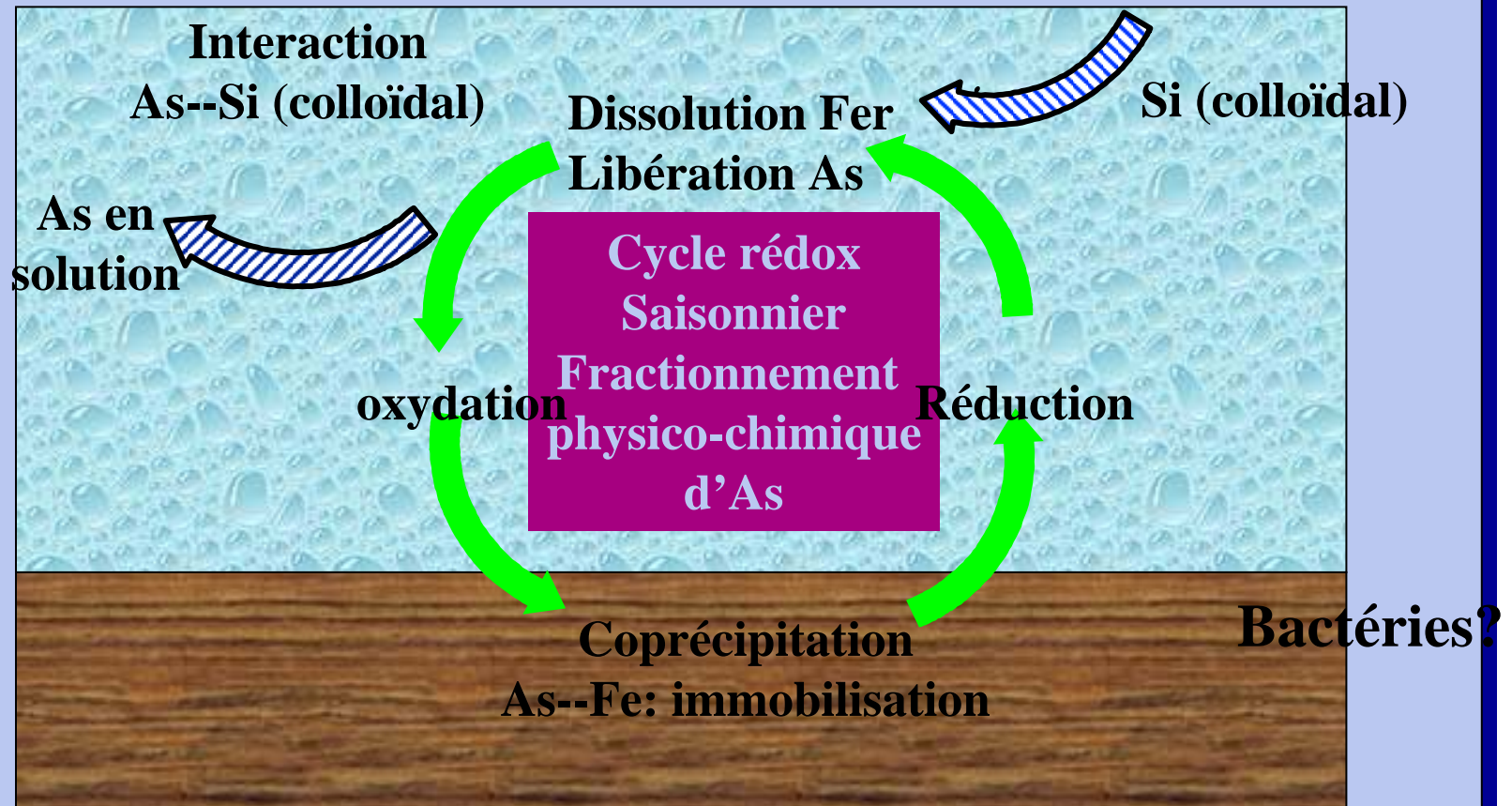


Spéciation de l'arsenic dans les aquifères du Bangladesh

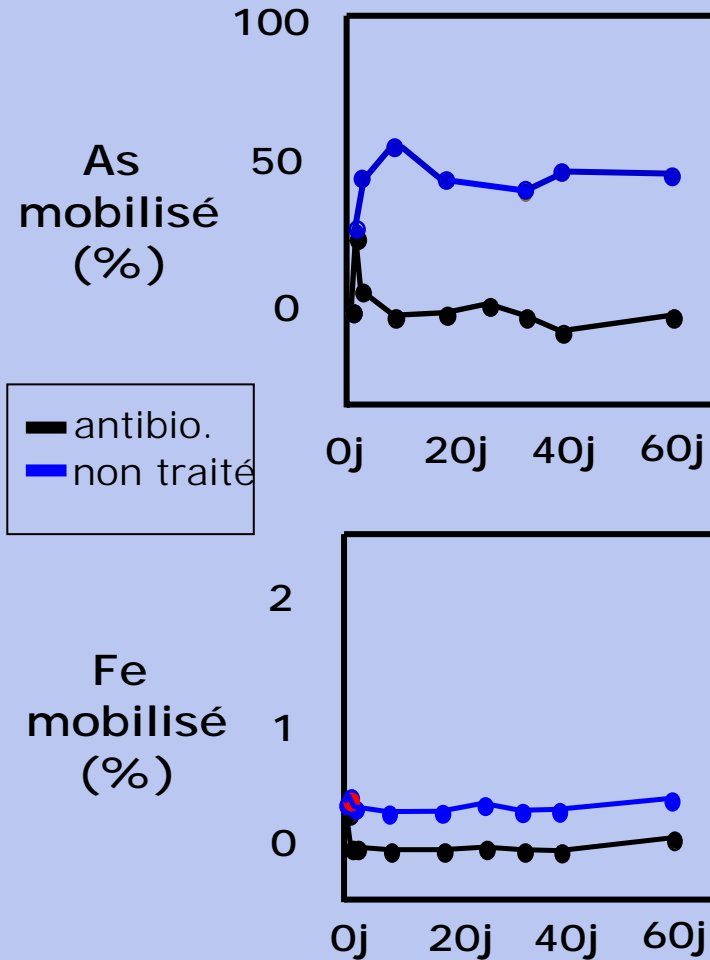


Interaction As--Si mise en évidence

Spéciation de l'arsenic dans les aquifères du Bangladesh



Spéciation de l'arsenic dans les aquifères du Bangladesh Et les bactéries?



Effet des microorganismes sur la mobilisation du fer et de l'arsenic des sédiments vers la phase dissoute

Découplage de la mobilisation du fer et de l'arsenic

4 OGU's associés à la présence de As avec isolement d'un représentant cultivable

Spéciation de l'arsenic dans les aquifères du Bangladesh

Et alors?

Grâce à l'approche à l'échelle moléculaire: définition de règles physico-chimiques

1. Compétition PO_4 , As, SiO_4 pour les colloïdes de fer mise en évidence et caractérisée au niveau structural.
2. Interaction As--Si mises en évidence: implications sur la compréhension de la mobilité d'As. (Pas que le fer !!!)
3. Rôle des bactéries

Questions toujours sans réponses:

Quantification du rôle de la silice colloïdale?

Quels sont les mécanismes biologiques du fractionnement

As-Fe? lien avec physico-chimie

Vers la chaîne alimentaire?

- Irrigation avec de l'eau contaminée?

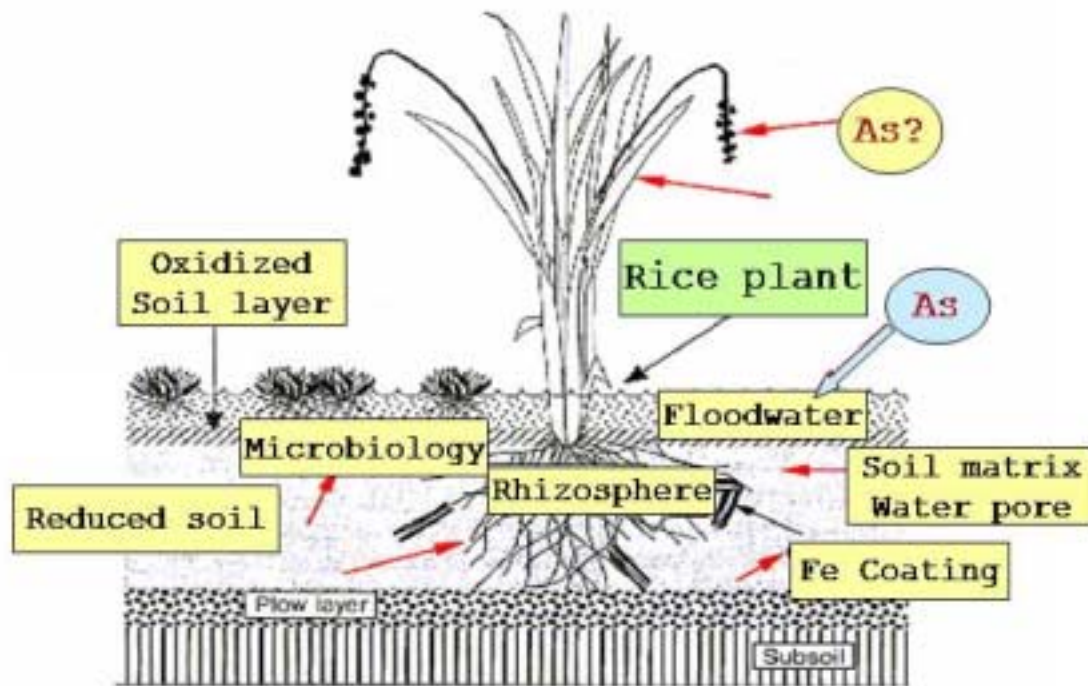


As dans les eaux interstitielles

- Jusqu'à 1000 $\mu\text{g/l}$



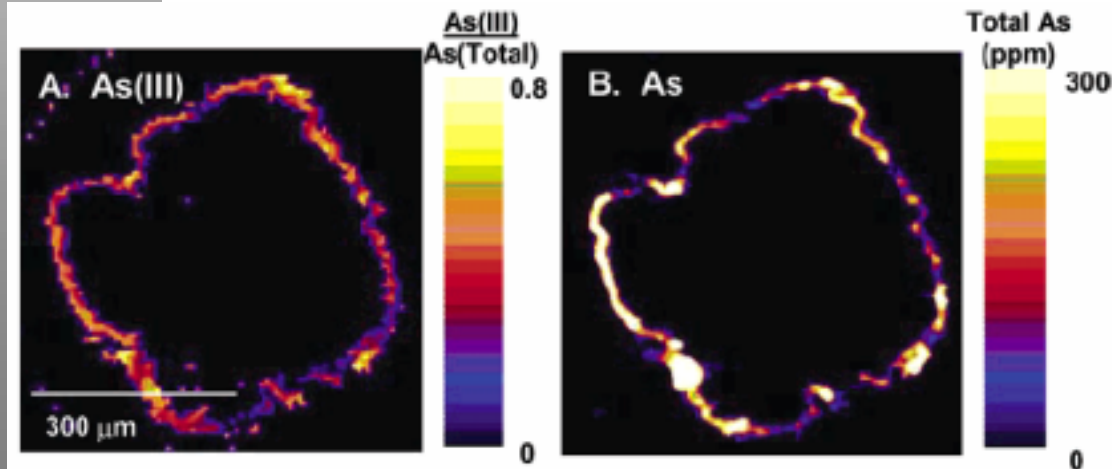
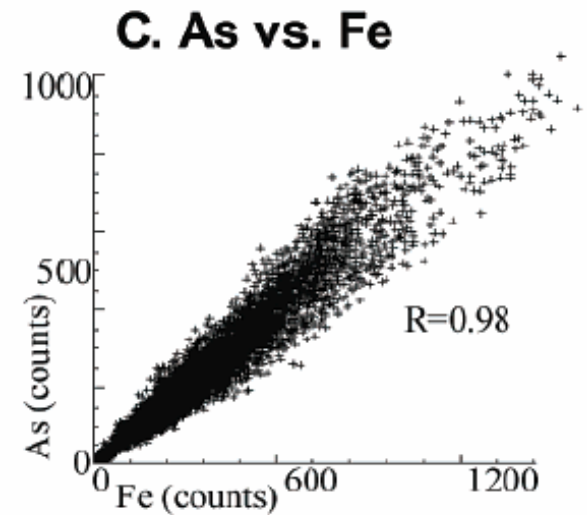
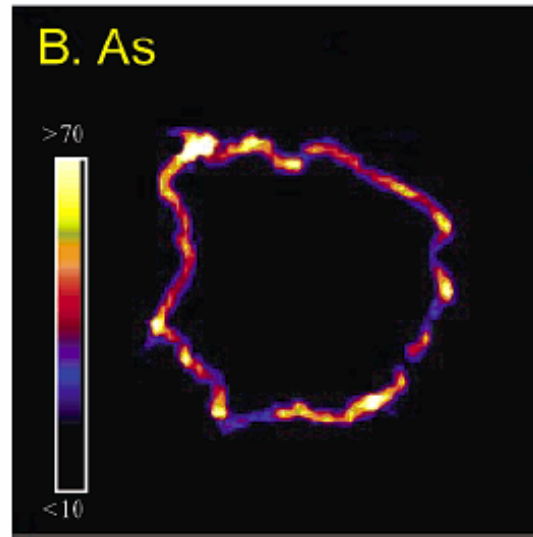
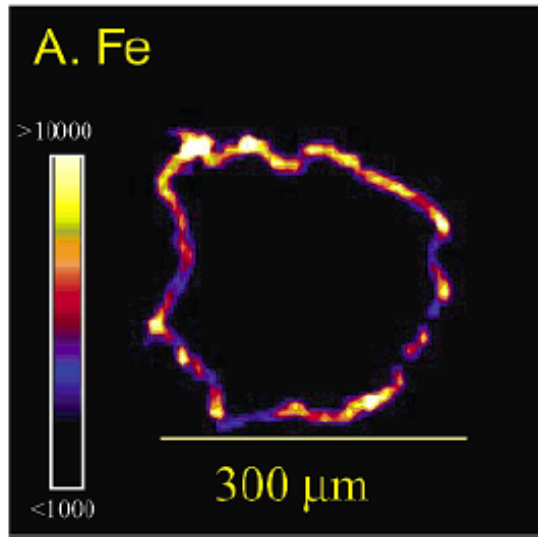
Transfert vers la plante?



Transfert vers la plante?

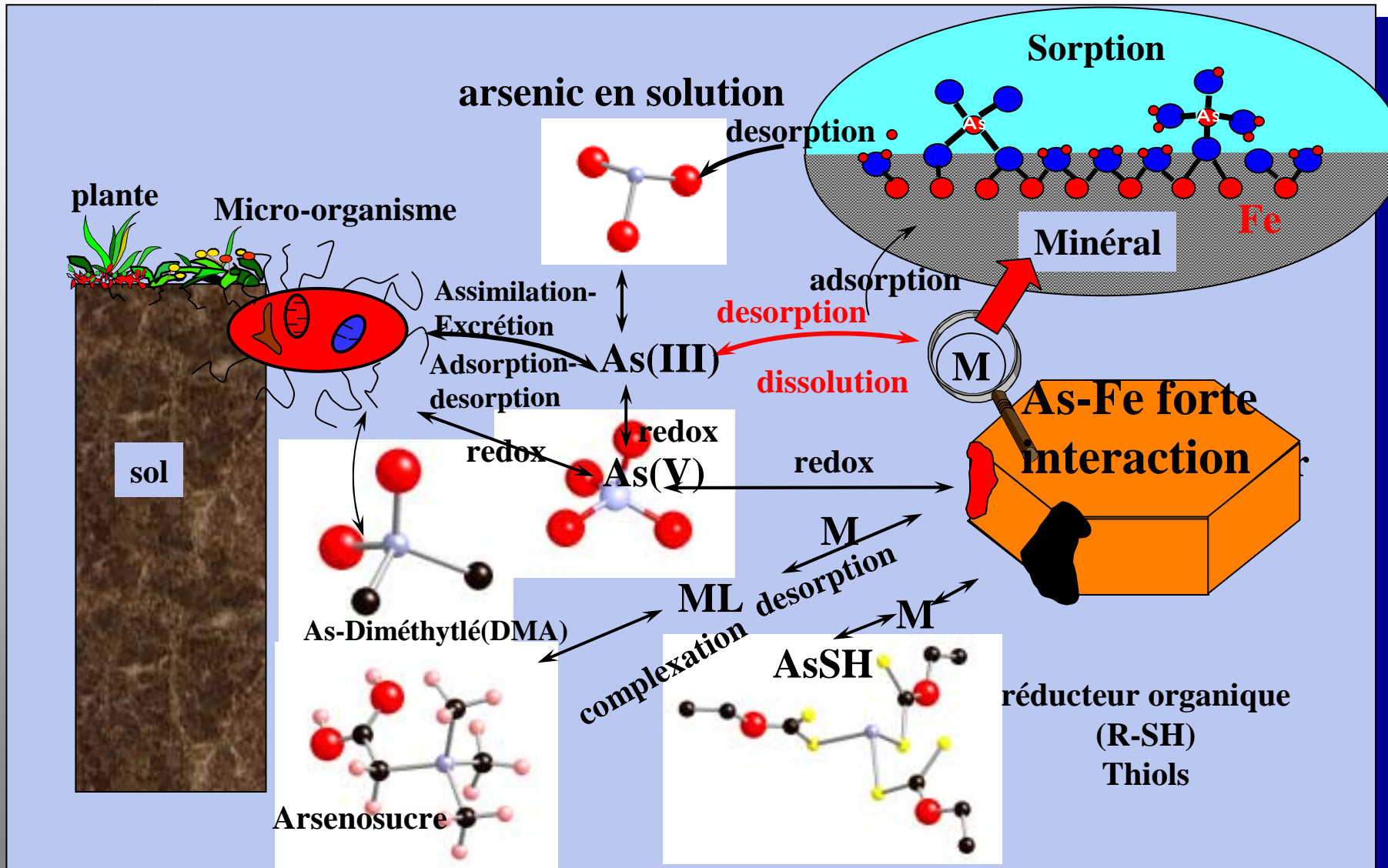


La plaque de fer: un filtre naturel



Différentes formes chimique de l'arsenic = spéciation

Toxicité: $\text{As(III)} > \text{As(V)} > \text{DMA} > \text{As-sucre}$



Dynamique des métaux dans l'environnement

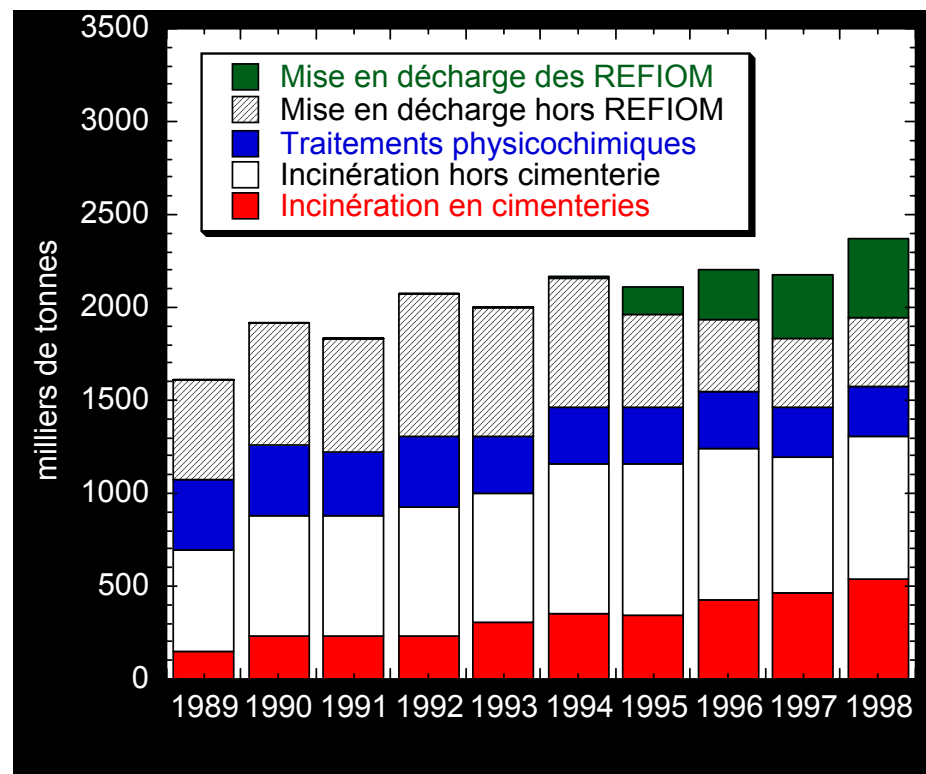
- **Les métaux sont présents dans notre environnement proche...**
- **Les modes de transfert restent méconnus**
- **Nécessité de connaître leur spéciation**
- **Le rôle des fractions particulaires fines doit être étudié (nanoparticules)**
- **Problème majeur: les aérosols...**

B-Traitement de la pollution, valorisation
des déchets: apports de la physico-chimie
moléculaire

**Co-incinération de déchets
en four de cimenterie**

Enjeux des filières déchets : réduire-traiter-valoriser-stocker

Incinération et co-incinération



Comment la physico-chimie moléculaire peut-elle apporter des éléments d'aide à la décision?

Co-incinération en cimenterie



En France en 2002
(ciments Portland):

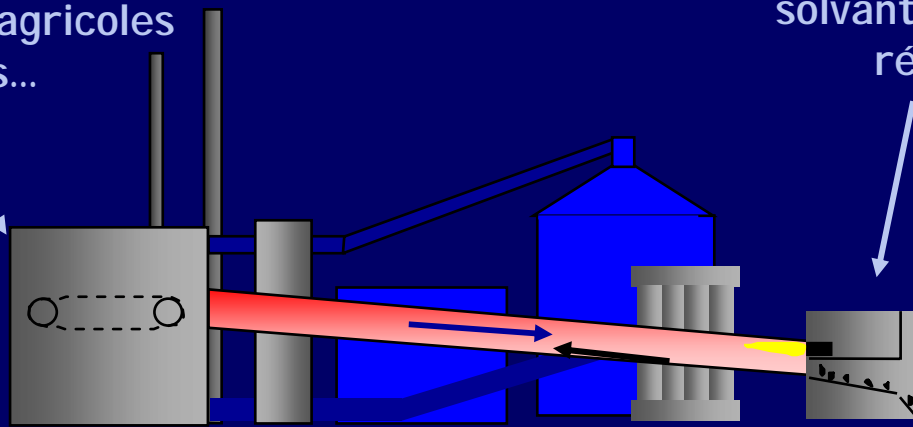
Cr \approx 65 \pm 20 mg/kg
Pb \approx 20 mg/kg

**Statistiques de l'ATILH, 2002,
toutes sociétés françaises
confondues*

Déchets industriels (Pneus usagés...) déchets agricoles et ménagers...

Argile
+
Calcaire

solvants, peintures, huiles,
résidus pétroliers



Avantages:

Destruction de la matière organique (haute temp.)

Fixation de métaux lourds

Gaz acides neutralisés

Pas de résidu

8% de tous les combustibles en 2000

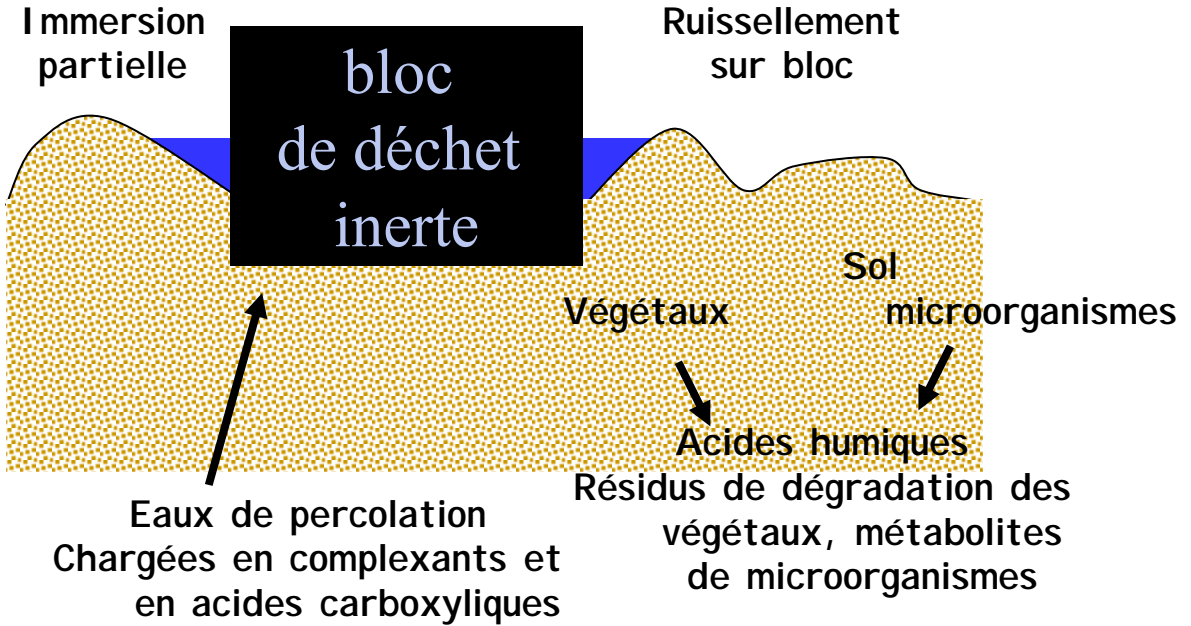
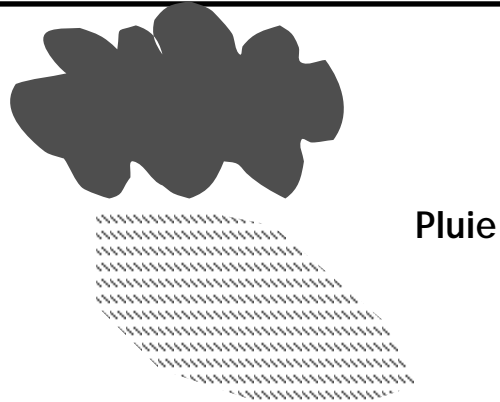
Economie de 300 000 Tep en 1998

Émission de CO₂ : -13% de 1990 à 2000

clinker

CIMENT

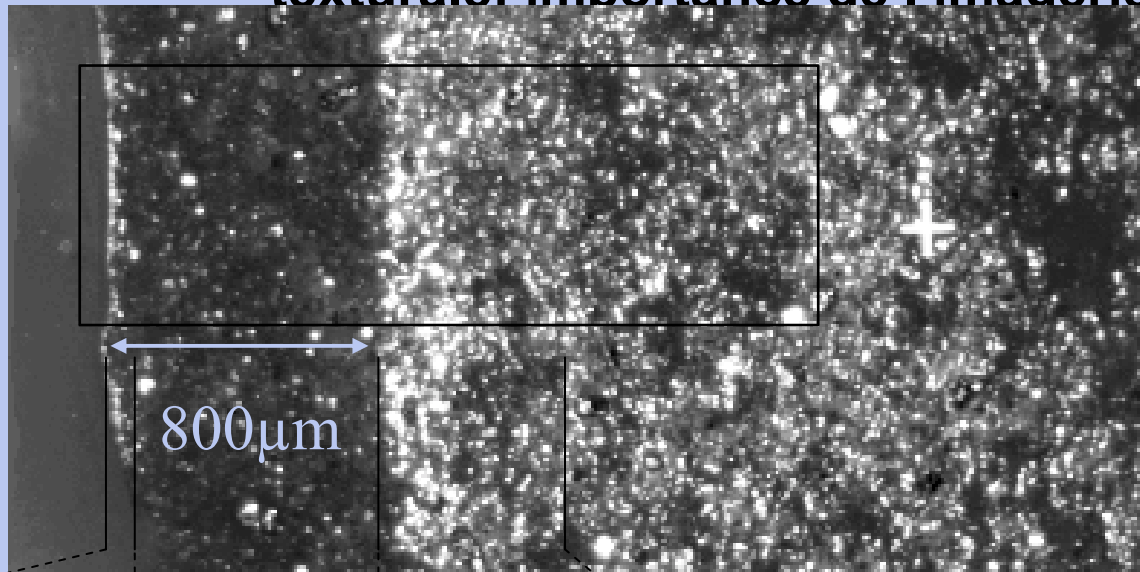
Co-incinération en cimenterie: impact environnemental





Co-incinération en cimenterie:
altération d'un ciment

**Grande hétérogénéité spatiale: chimique, minéralogique,
texturale: importance de l'imagerie**



**Image d'une
zone altérée
d'un ciment**

Zone carbonatée Zone poreuse Zone à minéraux secondaires Zone saine

Cas du Cr: modèles prédictifs : Cr(VI) est relargué (modèle diffusif):
Cr(VI) doit être absent des zones altérées??

Comportement du chrome durant la lixiviation

Cas de Cr:

Cr(VI)-Cr(III):

Cr(VI) est plus soluble (et toxique) que Cr(III) et devrait être relargué. Cr(VI) devrait être absent dans la zone d'altération? (Prédiction par les modèles)

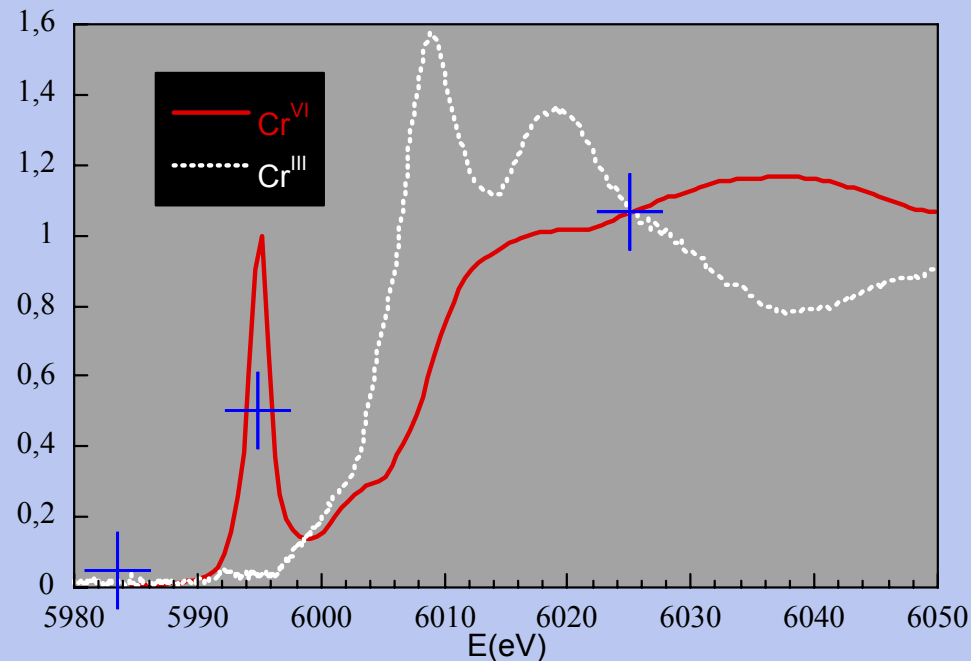
Analyse du solide nécessaire...

Chromium behaviour during leaching

μ -XANES- μ -SXRF (ESRF)

- Beam size : $1 \times 1 \mu\text{m}$
- Detection limit : few 10 ppm
- Enable speciation of Cr

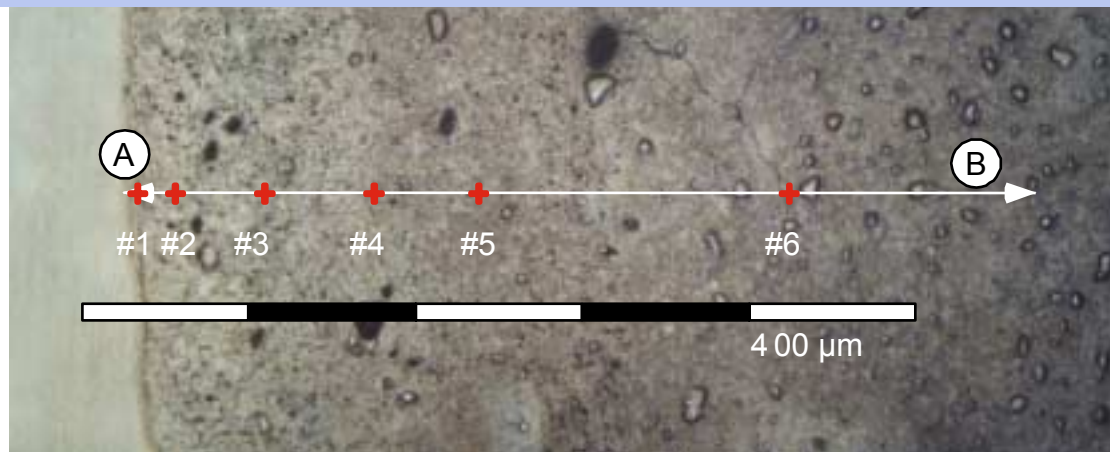
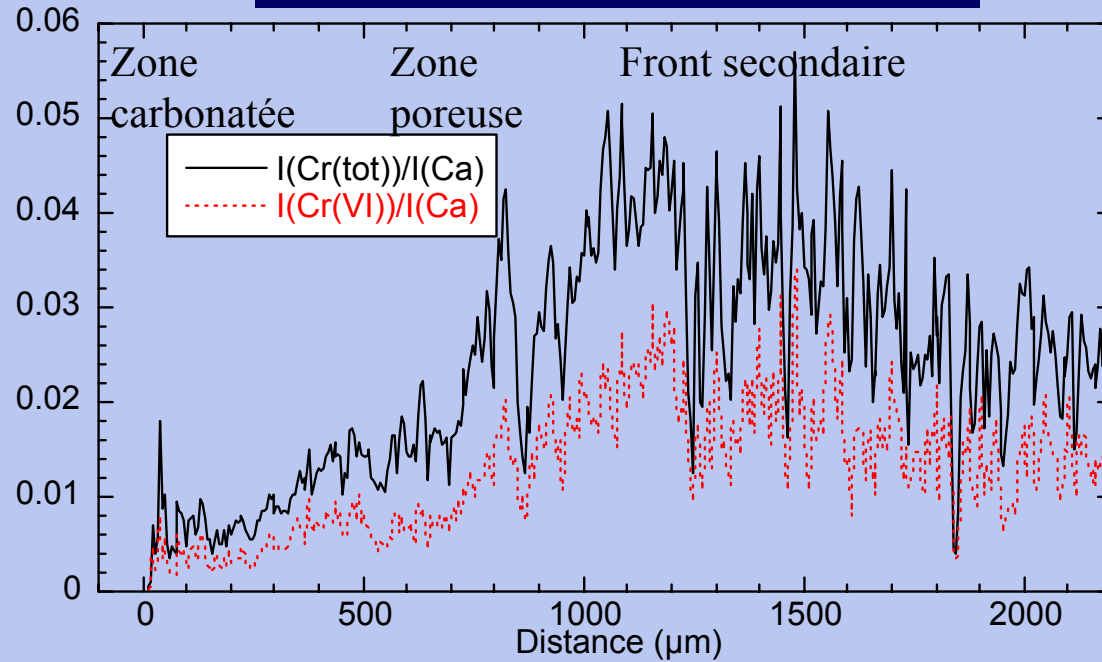
ID 21 Beamline ESRF-
Grenoble France



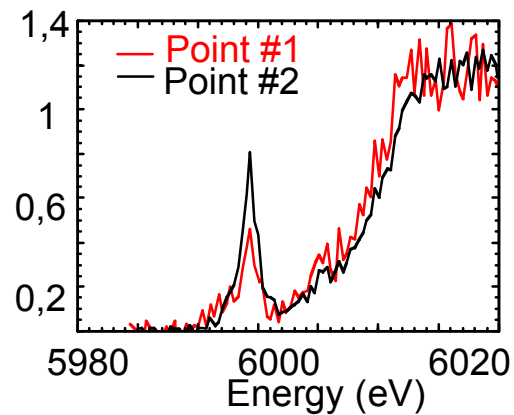
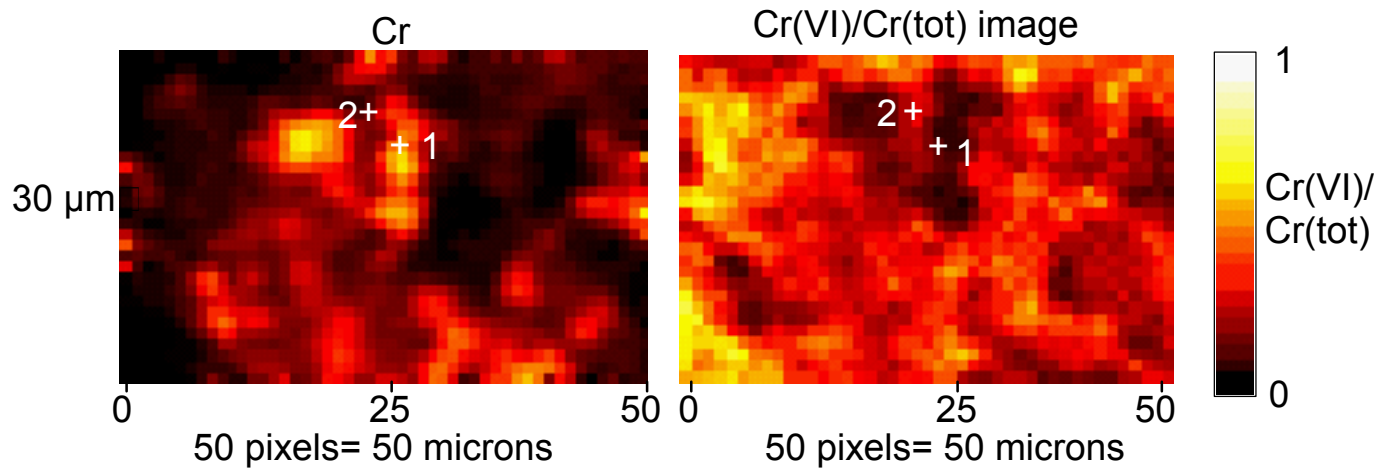
Cr (tot) et Cr(VI) Transects avec une haute résolution spatiale

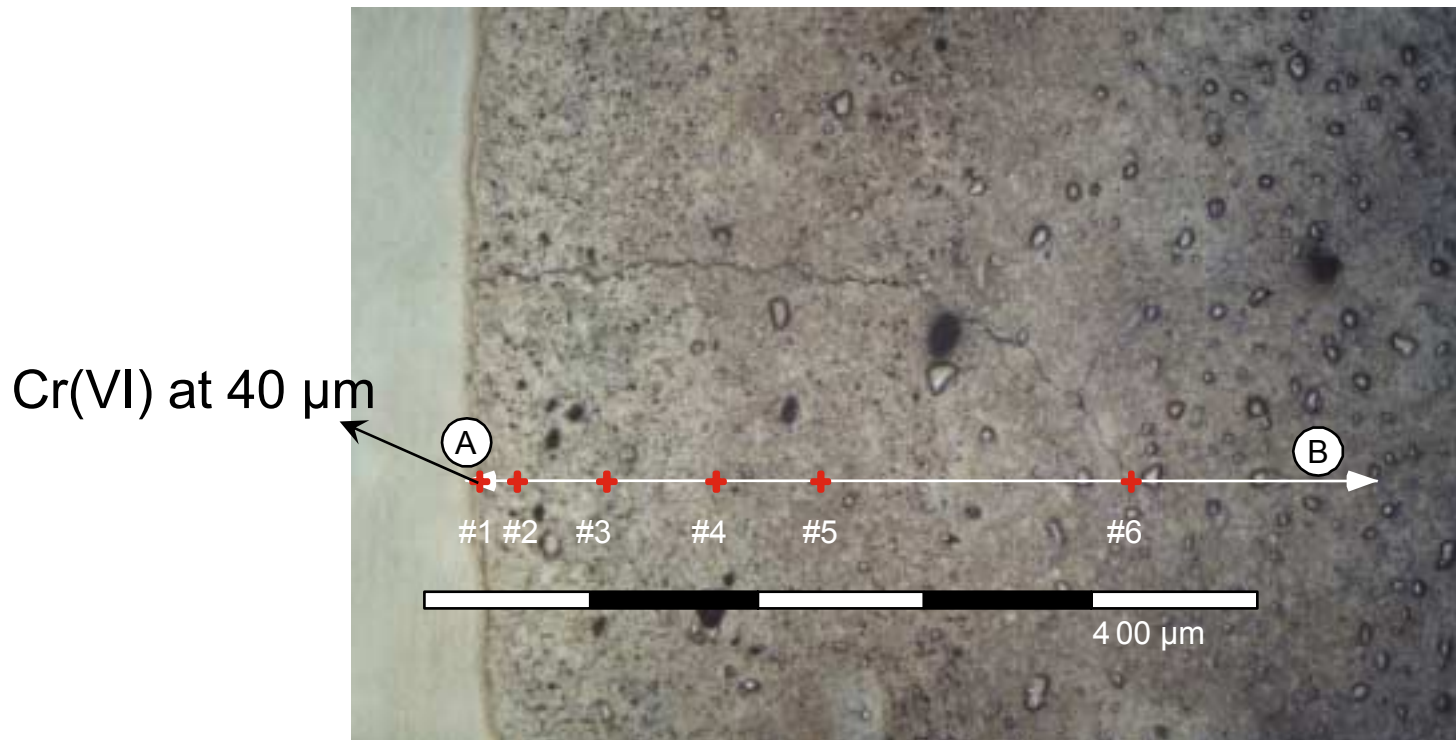
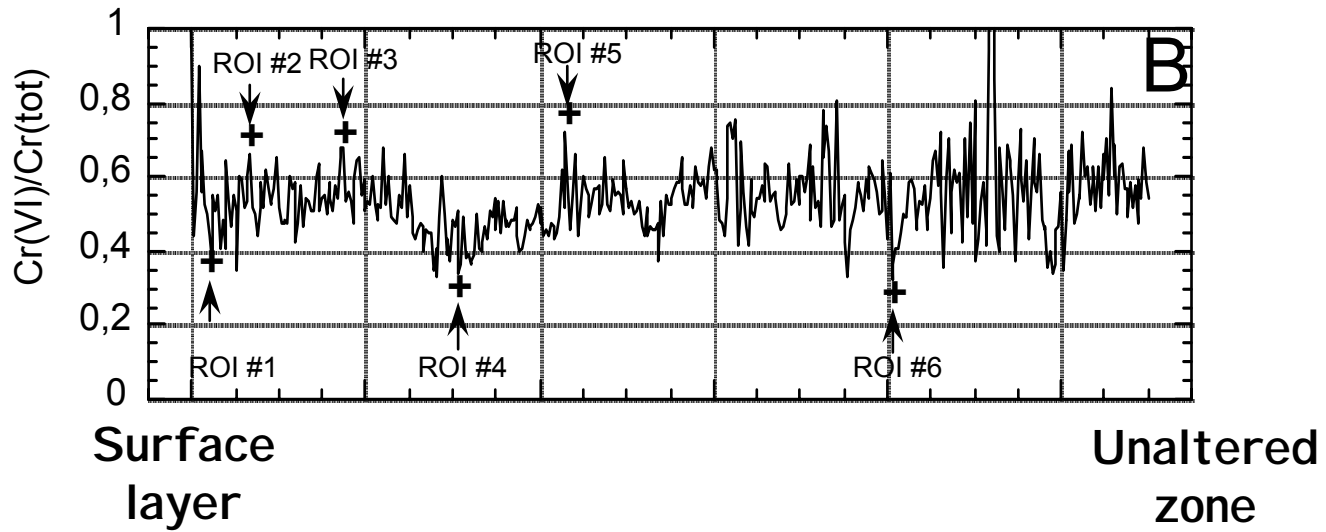
Couche de
surface

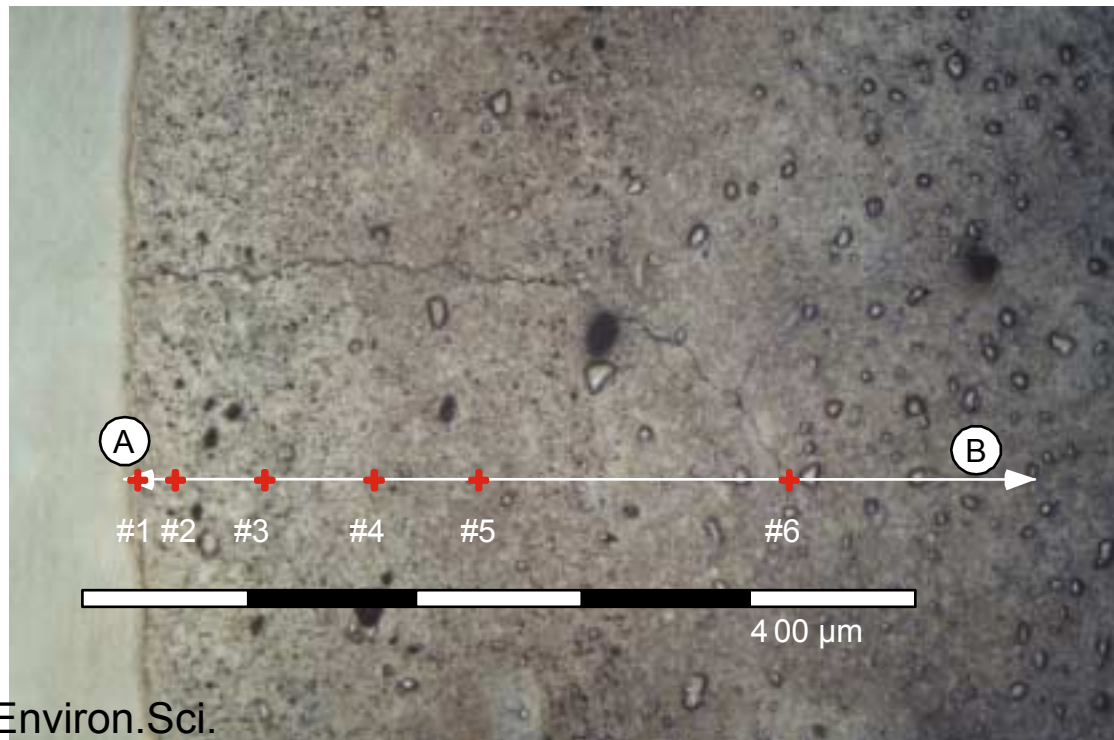
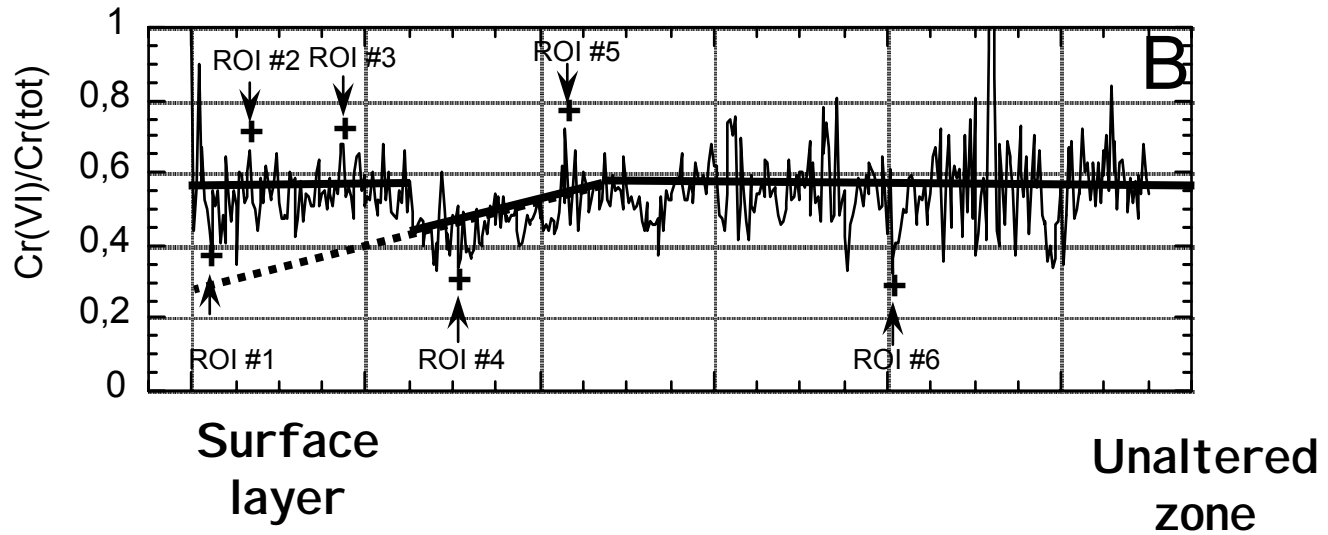
zone non altérée



images Cr (tot) et Cr(VI) : grande hétérogénéité spatiale





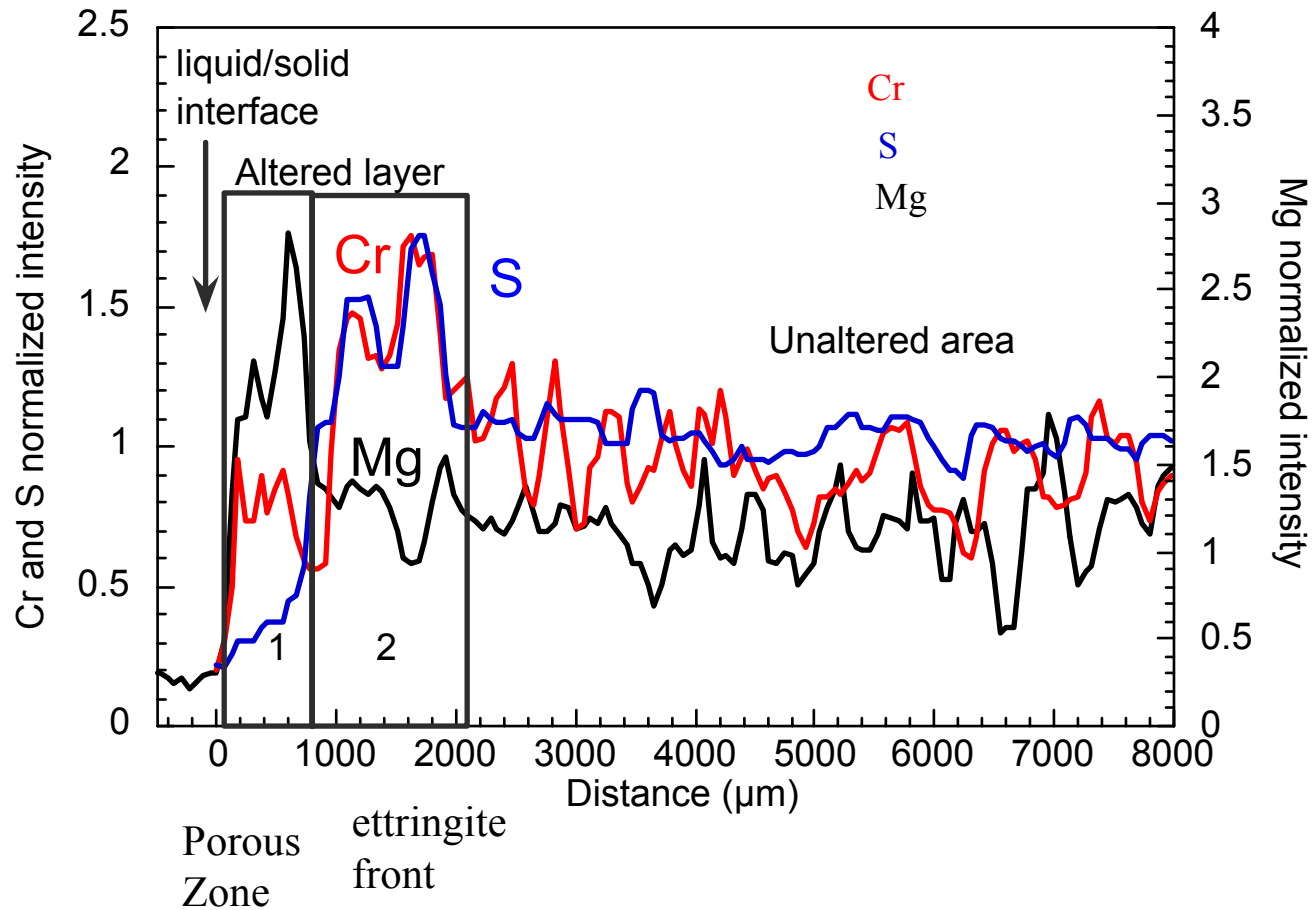


Le relargage de Cr(VI) est plus complexe que prévu...

Comportement du chrome

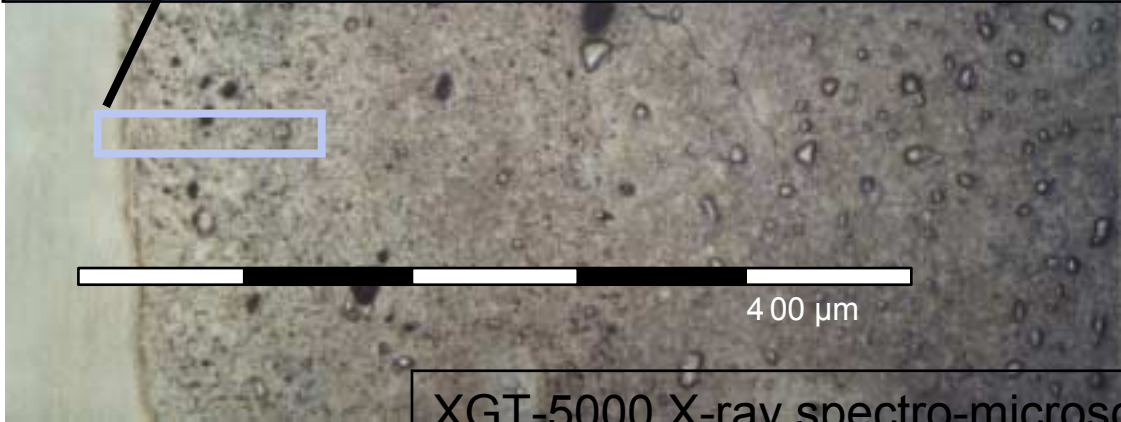
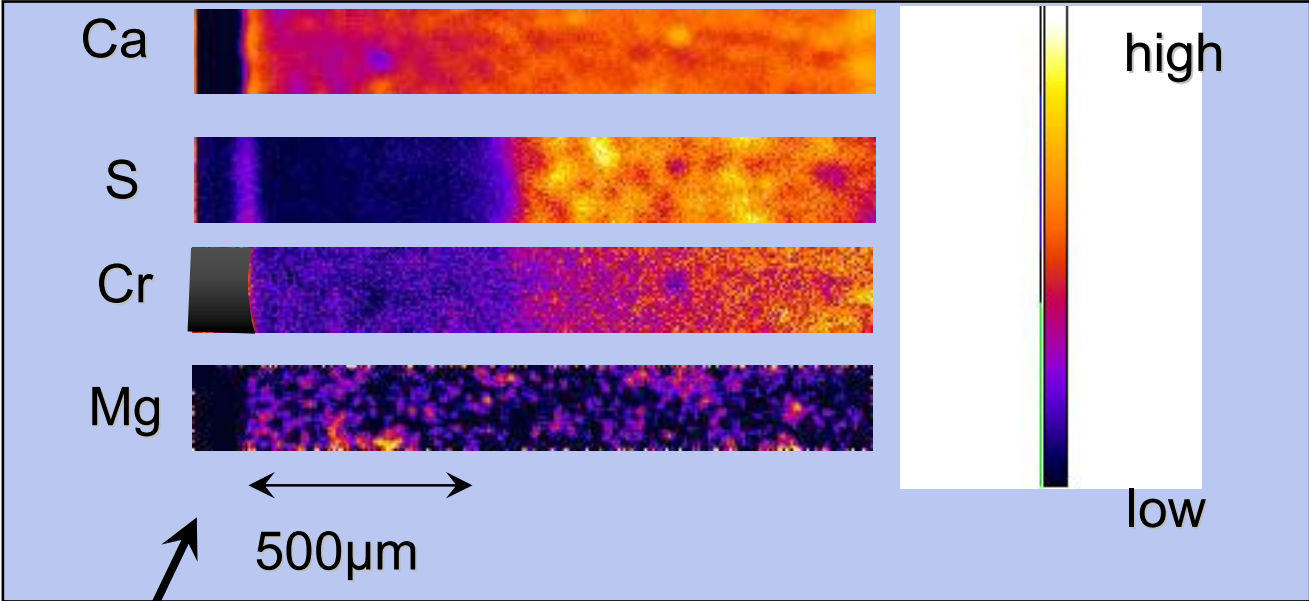
- Cr(VI) est moins mobile que prévu par les modèles
- Quel minéral fixe ou retiens Cr(VI) ?

μ -XRF



XGT-5000 X-ray spectro-microscope (HORIBA).
(Rh X-ray source, 15 KV voltage, 100 μm spot)

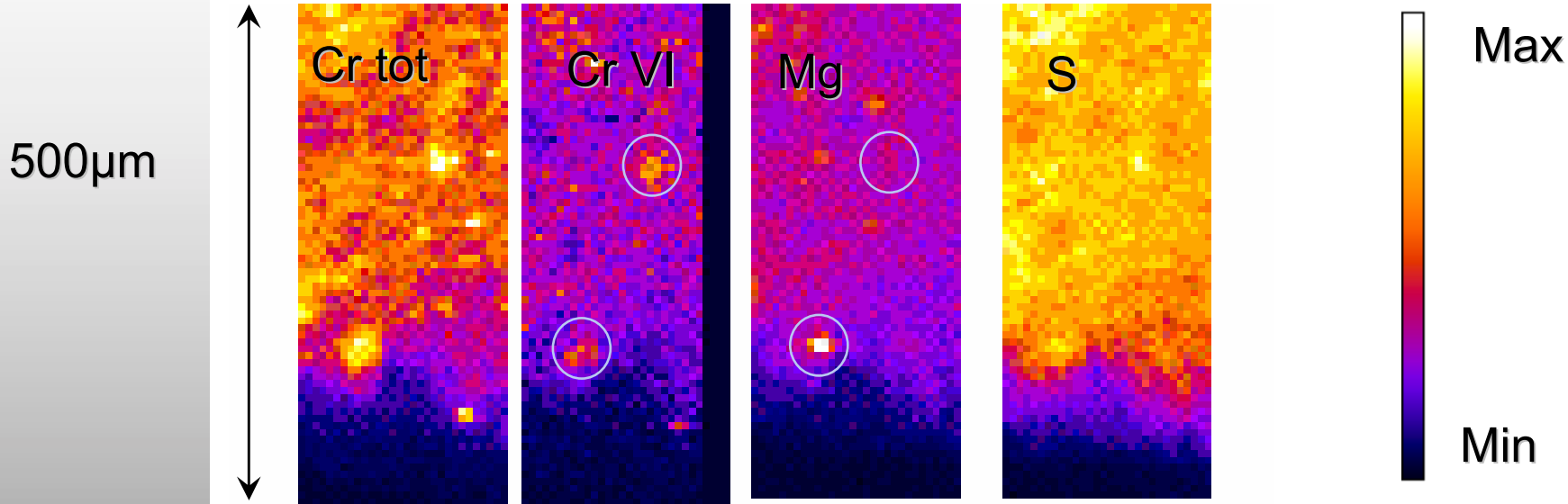
μ -XRF



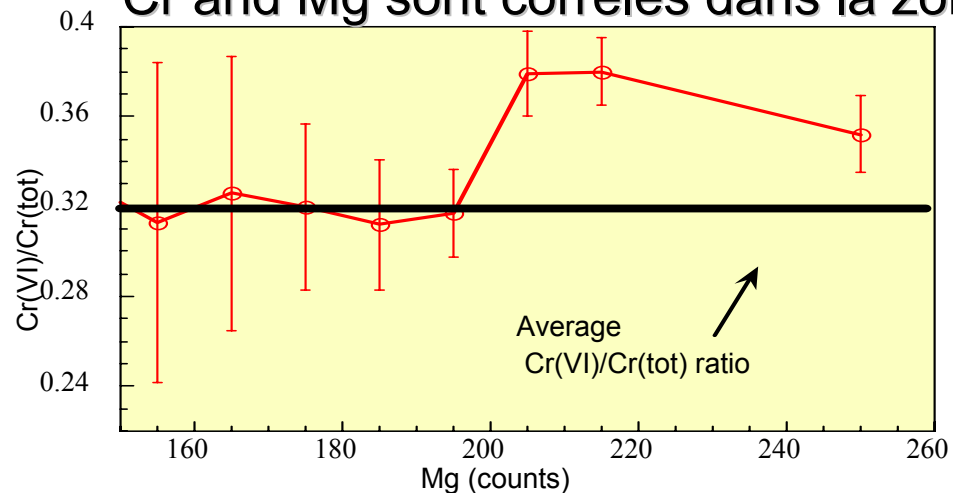
XGT-5000 X-ray spectro-microscope (HORIBA).
(Rh X-ray source, 15 KV voltage, 10 μ m spot)

μ -XANES

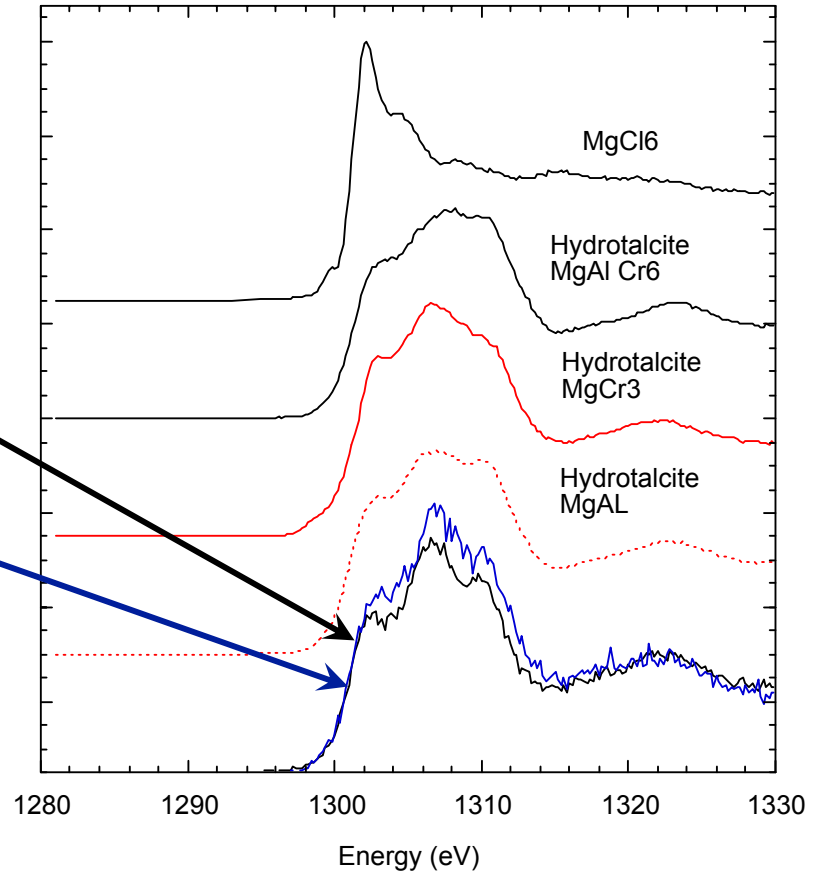
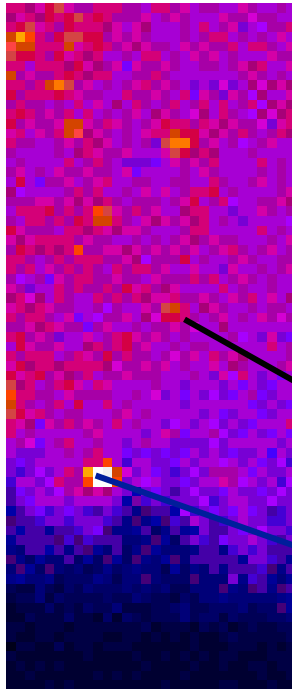
LUCIA beamline
SLS-Villigen



Cr and Mg sont corrélés dans la zone altérée



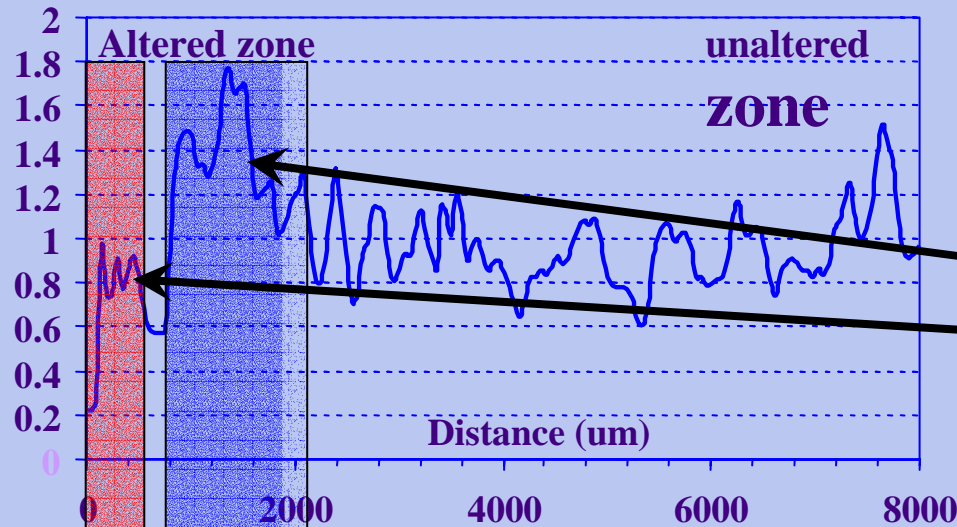
Mg K edge XANES



PREDICTION of the long term behavior?

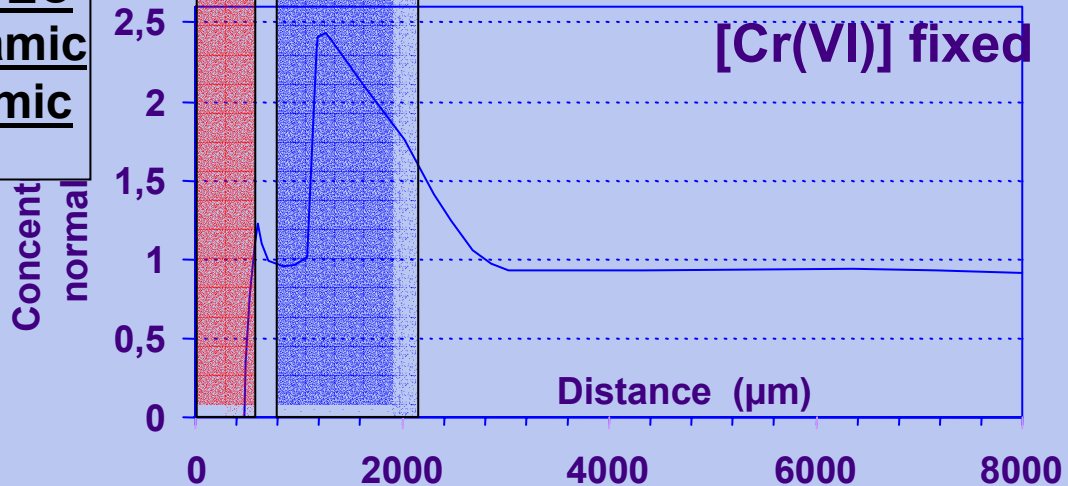
Porous Zone Secondary mineral front

Exp.



Ettringite and hydrotalcite

Model
CHES+HYTEC
Thermodynamic
+hydrodynamic



Ph'D A. Bénard

CONCLUSION

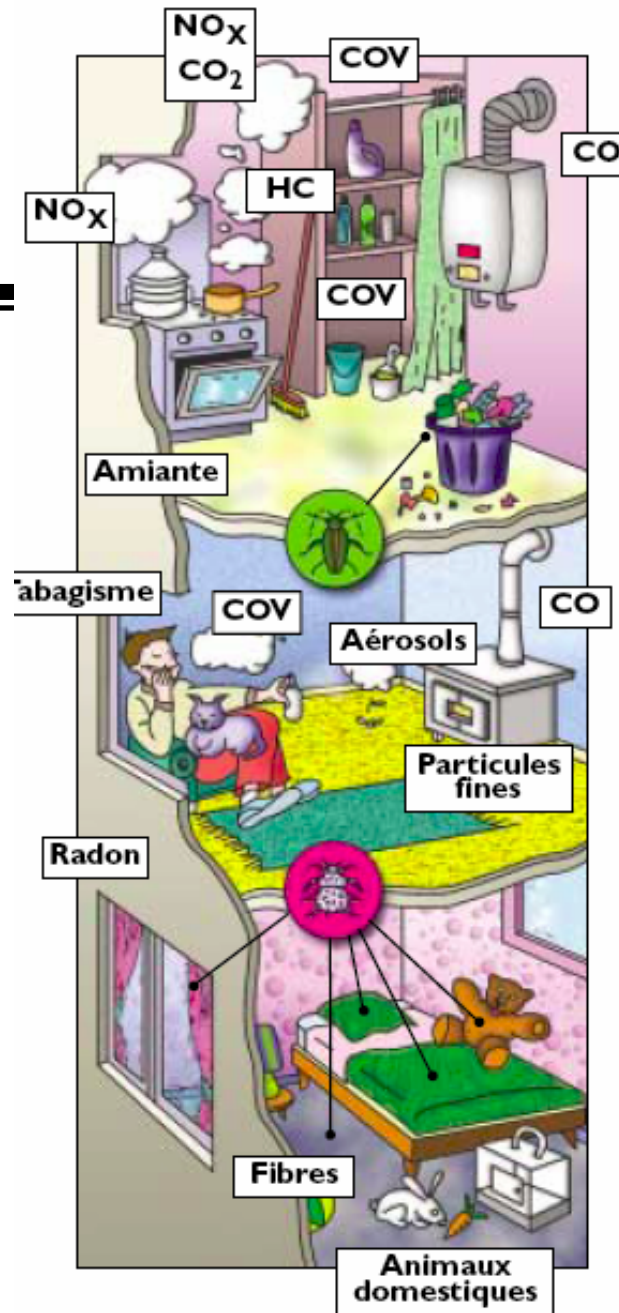
Waste reuse and long-term impact

EXAMPLE OF CEMENT INDUSTRY

- Cr(VI) less mobile than predicted by models (ettringite, hydrotalcite? Oxidation??)
- Importance of multiple scale analysis:
- Based on speciation characterization, thermodynamic constant, => possibility to improve the prediction model
- Importance of low and high X-ray energy analysis (Mg, Si, S, Ca, Fe and heavy metals...

Dynamique des métaux dans l'environnement

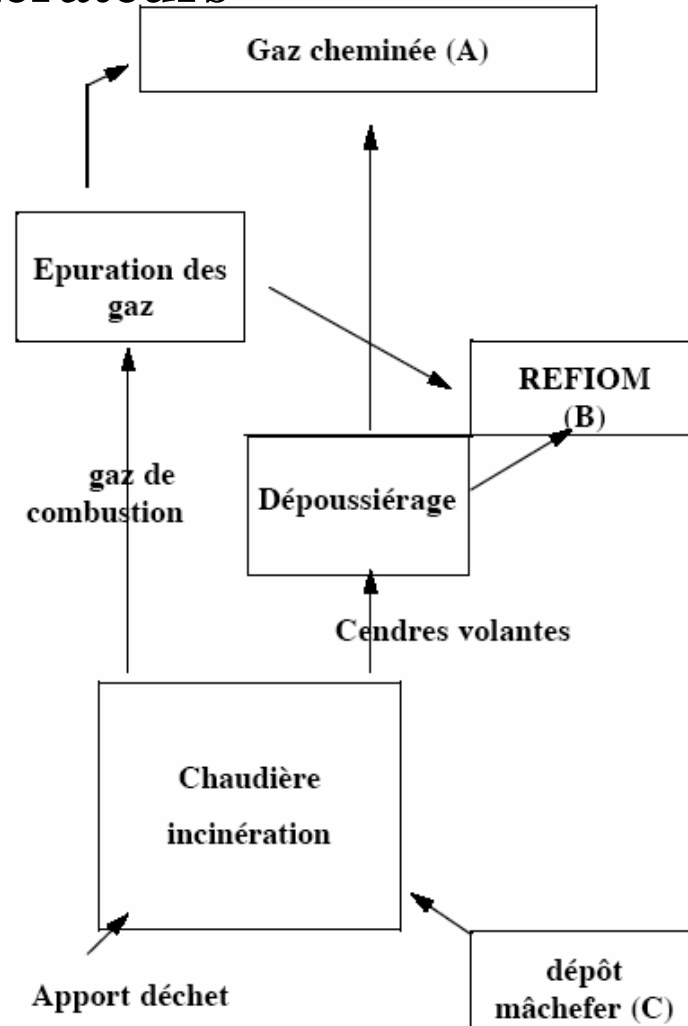
- **Les métaux sont présents dans notre environnement proche...**
- **Les modes de transfert restent méconnus**
- **Nécessité de connaître leur spéciation**
- **Le rôle des fractions particulaires fines doit être étudié (nanoparticules)**
- **Problème majeur: les aérosols...**



Source : APPA (Association pour la prévention de la pollution atmosphérique)

Métaux lourds et déchets

■ Incinérateurs



	mercure	Plomb	Cadmium
Gaz (A)	72%-87%	1%-5%	12%
Résidus/ Cendres (B)	3%-4%	12%-37%	12%
Mâchefer (C)	10%-24%	58%-87%	76%
Total	100 %	100 %	100 %