

Transfert et spéciation de plomb et zinc issus de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères dans un sol routier calcique

Denis FRANÇOIS*
Mickaël BOUVET

Laboratoire central des Ponts et Chaussées,
Nantes, France

■ RÉSUMÉ

L'utilisation de matériaux alternatifs en construction routière – notamment des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) – implique de veiller à la préservation de la qualité des eaux souterraines et des sols. En effet, l'infiltration des eaux de pluie à travers la structure routière peut conduire à l'émission de métaux lourds par ces matériaux et à leur migration vers le sol routier sous-jacent. Ce dernier peut jouer un rôle de barrière chimique vis-à-vis de la pollution et protéger les eaux souterraines de la contamination. Une meilleure connaissance des interactions entre métaux lourds lixiviés et sols routiers, depuis le court jusqu'au long terme, est nécessaire.

Cette étude a permis d'évaluer le transfert de masse et la spéciation du plomb et du zinc solubilisés à partir d'un MIOM et infiltrés dans une colonne de sol limoneux calcique compacté selon la référence Proctor normal. La solution de MIOM percolant dans la colonne a été échantillonnée à différentes profondeurs pour mesurer le pH et les concentrations. Les profils verticaux de teneurs en plomb et zinc dans le sol routier après infiltration ont été dressés. Afin de comprendre le mode de rétention de ces deux métaux lourds, des extractions séquentielles ont été réalisées à différentes profondeurs du sol routier.

Transfer and speciation of lead and zinc emitted from municipal solid waste incineration within a calcareous road soil

■ ABSTRACT

The use of alternative materials in road construction, especially municipal solid waste incineration (MSWI), implies ensuring the preservation of both groundwater and soil quality. The infiltration of rainwater through the road structure can actually lead to emissions of heavy metals via these materials and to their migration towards the underlying road soil, which in turn may serve as a chemical barrier with respect to pollution and protect the groundwater from contamination. Improving knowledge of the interactions taking place between leached heavy metals and road soils, over the short term and extending to the long term, proves necessary. This study has enabled evaluating the mass transfer and speciation of soluble lead and zinc from MSWI that has been infiltrated into a calcareous silty soil column compacted according to the normal Proctor reference. The MSWI solution percolating into the column was sampled at various depths in order to measure both the pH and concentrations. The vertical profiles of lead and zinc contents in the road soil after infiltration could also be drawn. To fully understand the retention mode for these two heavy metals, sequential extractions were performed at various road soil depths as well.

* AUTEUR À CONTACTER :

Denis FRANÇOIS
denis.francois@lcp.fr

INTRODUCTION

Depuis plusieurs décennies, les enjeux liés à l'économie des ressources naturelles et à la réduction du volume des déchets incitent à l'utilisation des matériaux alternatifs en construction routière, notamment des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) [1]. Afin de clarifier les

possibilités d'emploi de ces derniers vis-à-vis de l'environnement, depuis quelques années, plusieurs études expérimentales et modélisations relatives à leur lixiviation ont été conduites [2-5]. Ces études ont montré la possible émission de métaux lourds, sels et composés organiques en solution sous différentes conditions environnementales. Les MIOM présentent de fortes teneurs en métaux lourds qui, sous l'effet de l'infiltration des eaux de pluie dans la structure routière, peuvent être solubilisés et s'infiltrer dans le sol sous-jacent (dénommé sol routier). Dans la pratique le sol naturel sous-jacent à la route est scalpé jusqu'à au moins 30 cm de profondeur avant d'être compacté [6]. L'émission de polluants à partir d'ouvrages routiers expérimentaux construits avec des MIOM a été caractérisée à travers diverses études ces dernières années [7-11]. Par contre, l'étude des phénomènes de transfert/piégeage des polluants des percolats de MIOM dans les sols routiers, sur site ou en laboratoire, n'a pas été entreprise [12]. En fixant les métaux lourds, le sol routier est pourtant susceptible de jouer un rôle de barrière chimique vis-à-vis du flux polluant et de protéger les eaux souterraines de la contamination. La rétention des métaux lourds par les sols dépend d'une part de la nature des minéraux qui les composent et de leurs constituants organiques, et d'autre part de la nature du métal en solution, de la composition et du pH de la solution percolante [13, 14]. L'efficacité à long terme de cette potentielle barrière chimique dépend de la stabilité de la rétention des métaux lourds. Les processus de rétention des métaux par les phases solides des sols sont contrôlés par différents mécanismes : adsorption sur les surfaces actives des minéraux et sur les composés humiques (échange ionique, adsorption spécifique) ; diffusion dans les structures minérales primaires et secondaires ; précipitation [15].

Les essais de sorption en colonne permettent d'étudier la rétention des métaux par les sols. Toutefois, ni les interactions des métaux avec les phases du sol, ni la répartition réelle des métaux entre ses différentes phases ne peuvent être déterminées par cette seule méthode. Il est nécessaire de combiner des études par simulation en colonne avec des extractions séquentielles. Malgré les incertitudes inhérentes à la sélectivité des différents réactifs d'extraction et malgré les éventuels problèmes de ré-adsorption, les procédures d'extraction séquentielle sont couramment utilisées pour étudier la répartition des métaux entre les différentes phases solides des sols. Ces procédures fournissent des indications qualitatives et quantitatives des diverses associations des métaux lourds dans les sols et, indirectement, de leur disponibilité [16, 17]. Leur principe est basé sur le fait que les métaux lourds peuvent être extraits des différentes phases solides au moyen de réactifs d'extraction spécifiques. L'objectif de cette étude était d'associer une simulation de contamination en colonne à des extractions séquentielles afin d'identifier les modes de rétention du plomb et du zinc véhiculés par une solution de MIOM s'infiltrant dans un sol routier limoneux calcique [18].

MATÉRIEL ET MÉTHODES

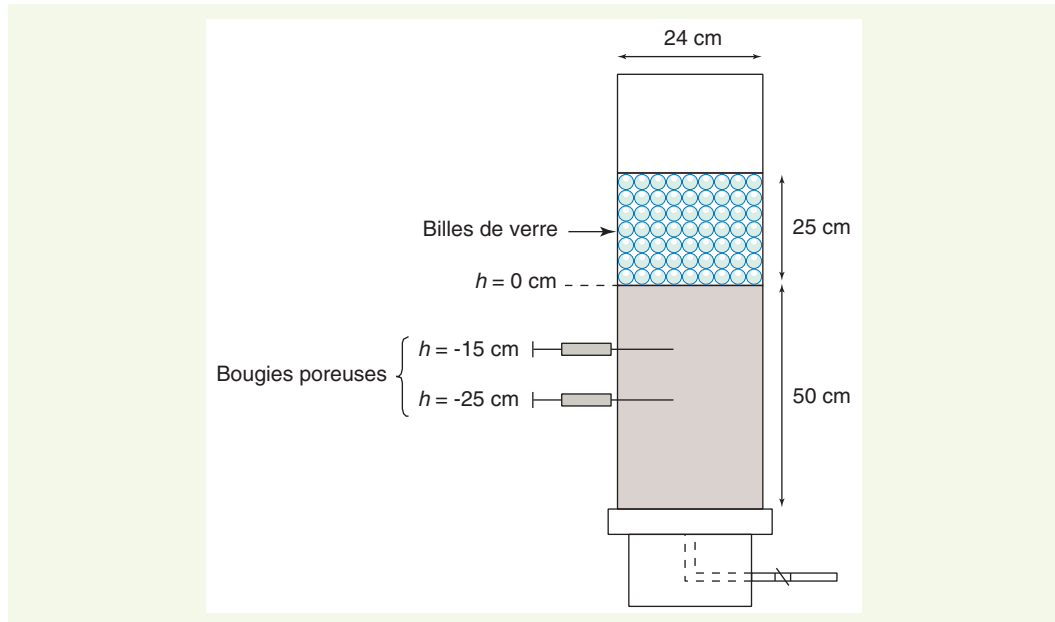
■ Simulation en colonne

➤ Dispositif expérimental et mode d'étude

Le dispositif expérimental a été conçu de sorte à reconstituer au mieux des conditions courantes de mise en œuvre des MIOM dans un ouvrage routier. Du fait des propriétés mécaniques modestes des MIOM au regard des essais classiques d'évaluation mécanique des matériaux routiers, leur couche d'emploi se situe généralement dans la partie la plus profonde de la structure, en contact avec le sol routier. La couche de forme est ainsi une application courante des MIOM [19].

Dans le cadre de cette étude, le sol a été placé dans une colonne en plexiglas de 100 cm de hauteur et 24 cm de diamètre (figure 1). Elle a été remplie de 50 cm de sol compacté selon la référence Proctor normal (norme NF P 94-093). Une couche de 25 cm de billes de verre ($\varnothing = 5$ mm) a été mise en place au-dessus du sol afin de produire une diffusion uniforme de la solution de MIOM versée au sommet de la colonne, et de prévenir ainsi tout écoulement préférentiel à partir de la surface.

figure 1
Colonne d'infiltration.



Afin de produire un écoulement non saturé, représentatif des conditions courantes observées dans les structures routières [20], la solution de MIOM a été introduite en tête de colonne par des additions de volume constant (1 litre). Outre un contrôle des caractéristiques initiales avant chaque addition, l'évolution de la solution percolante a été suivie à des profondeurs intermédiaires grâce à deux bougies poreuses ($L = 6$ cm ; $\varnothing = 2,5$ cm) situées à $h = -15$ cm et $h = -25$ cm sous la surface du sol. L'objectif était de suivre l'évolution du pH et de la concentration en plomb et zinc de la solution interstitielle. Les mêmes paramètres étaient mesurés en sortie de colonne (correspondant à la profondeur $h = -50$ cm).

A l'issue de l'expérience, des échantillons de sol ont été prélevés en découpant des tranches d'un centimètre d'épaisseur. Afin de s'assurer de l'absence d'écoulement préférentiel le long des parois de la colonne, chaque tranche a été ensuite divisée en un échantillon central (16 cm de diamètre) et un échantillon périphérique (anneau de 4 cm de largeur) pour comparer leur pH et leurs teneurs. Les échantillons de sol ont été analysés pour déterminer la distribution verticale des teneurs totales en plomb et zinc. La répartition des métaux lourds entre les différentes phases porteuses a ensuite été évaluée par extraction séquentielle.

› Origine et préparation des matériaux

Le sol utilisé pour réaliser cette étude provient de l'horizon d'altération des tuffeaux de Touraine (Crétacé supérieur). Il a été prélevé à cinquante centimètres sous la surface topographique, profondeur correspondant à un niveau courant de l'arase de terrassement. La solution destinée à percoler dans la colonne a été élaborée à partir d'un échantillon de MIOM de fraîche production prélevé en sortie d'incinérateur. L'usine d'approvisionnement a été choisie en s'appuyant sur la concentration en plomb généralement élevée des lixiviats des MIOM produits. Celle-ci classait constamment les mâchefers de cette usine en catégorie < S > de la circulaire de 1994, c'est-à-dire des matériaux à forte fraction lixiviable, non valorisables et devant être éliminés dans des installations de stockage permanent de déchets ménagers et assimilés [21]. L'objectif pour l'étude était de maximiser la charge polluante de la solution percolante. A cette fin, à partir d'une analyse de la composition chimique des MIOM par fraction granulaire, seule la fraction inférieure à 5 mm du matériau a été utilisée pour produire le percolat. Afin de prévenir l'effet de la carbonatation des MIOM sur la solubilité du plomb et du zinc [22], tout le volume de percolat nécessaire à l'étude a été produit en une seule opération au moyen d'un dispositif de grande capacité (case lysimétrique remplie de $0,5$ m³ de MIOM et alimentée en eau déminéralisée). L'ensemble du percolat nécessaire à l'expérience a ensuite été conservé en fûts de polyéthylène hermétiquement fermés.

■ Méthodes de caractérisation des matériaux et des solutions

› Caractérisation du sol

Le sol a été caractérisé par analyse granulométrique par tamisage à sec pour la fraction supérieure à 0,5 mm, et par granulométrie laser selon la norme NF X 11-666 pour la fraction inférieure (granulomètre Malvern Mastersizer MS1005). Ses constituants minéraux principaux ont été identifiés par diffraction de rayons X (diffractomètres Philips PW1830 et PW1729) sur l'échantillon total. Ont aussi été évalués, son pH (norme NF ISO 10390), sa teneur en carbonates par méthode volumétrique (norme NF ISO 10693), sa capacité d'échange cationique (CEC) selon la norme NF X31-130.

Ce sol a aussi été caractérisé du point de vue du référentiel des matériaux routiers [6] par évaluation de sa fraction inférieure à 80 µm et de sa valeur au bleu de méthylène (norme NF P94-068). Sa teneur en matière volatile (norme NF EN 12879) a été contrôlée. Sa densité optimum à l'essai Proctor normal (norme NF P94-093) a été déterminée afin de fournir des références de compactage pour sa mise en œuvre dans la colonne.

Enfin, une analyse chimique a été conduite sur le sol (réalisée sur la fraction inférieure à 2 mm broyée à 80 µm) afin de connaître en particulier sa teneur en plomb et en zinc, et de s'assurer de son absence de pollution initiale de ce point de vue. Faute de seuils applicables aux sols routiers, les valeurs-cibles utilisées aux Pays-Bas dans le cadre du *Soil Protection Act* [23], ainsi que les valeurs statistiques fournies par l'Institut national de la recherche agronomique (Inra) pour différents types de sols en France [13], ont servi de références (tableau 1).

tableau 1
Références de teneurs en
Pb et Zn des sols.

Sources		Plomb (mg·kg ⁻¹)	Zinc (mg·kg ⁻¹)
Valeurs-cibles du <i>Soil Protection Act</i> (Pays-Bas)		66,2	78,5
Valeurs statistiques pour les sols limoneux (France)	1 ^{er} décile	13,7	21
	Moyenne	23,1	40
	9 ^e décile	37,6	75

› Analyse chimique élémentaire des matériaux et des solutions

Pour les MIOM comme pour le sol, à l'état initial et à l'état post-infiltration, après calcination à 450 °C (3 heures), le résidu a été minéralisé dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide perchlorique (norme NF X 31-147). Afin de vérifier la qualité de la minéralisation, chaque échantillon de matériau attaqué était accompagné de trois échantillons de référence (CRM 320). Les matériaux comme les solutions ont été analysés par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES : matériel Varian Liberty 220) ou par spectrométrie d'absorption atomique (SAA : matériel Varian SpectraAA 220 Z) selon les éléments et leurs teneurs. Les éléments concernés étaient Al, Fe, Mn, Si, Pb, Zn, Ca, Mg, Na et K pour la première méthode (norme NF ISO 11885) ; et Pb (pour des teneurs faibles) pour la seconde (norme NF T90-119). La qualité des analyses sur les échantillons de solution prélevés était aussi contrôlée par le passage d'échantillons de référence dans les séries d'analyse. Vis-à-vis des échantillons de référence, en cas d'écart de plus de 5 % en ICP-AES et de plus de 10 % en SAA, la quantification était considérée comme non valide et recommencée.

■ Procédure d'extraction séquentielle

La distribution des métaux dans le sol après infiltration a été évaluée à partir de la procédure d'extraction séquentielle proposée par le Bureau communautaire de référence (BCR) [17] sur l'ensemble du sol ($D_{\max} = 2$ mm). Selon la première étape de ce protocole (tableau 2), l'échantillon de sol est d'abord traité à l'acide acétique afin de libérer les métaux échangeables (la fraction des métaux qui est liée au solide par des phénomènes de sorption et qui est sensible à des variations de la force ionique de la solution) et les métaux liés aux carbonates. L'étape suivante vise à solubiliser la

Tableau 2
Protocole d'extraction
séquentielle du BCR.

Etapes	Fractions extraites	Réactifs
1	Echangeable et liée aux carbonates	Acide acétique (CH_3COOH , 0,11 M)
2	Liée aux oxy/hydroxydes de Fe et Mn	Chlorure d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH-HCl}$, 0,1 M), pH 2 (HNO_3)
3	Liée à la matière organique	Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 8,8 M) puis acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 1 M), pH 2 (HNO_3)
4	Résiduelle	Acides fluorhydrique et perchlorique (HF-HClO_4 ; 15,5 M)

fraction des métaux liés aux oxydes de fer et de manganèse. L'extraction est réalisée en conditions réductrices à l'aide de chlorure d'hydroxylamine en milieu acide (HNO_3) à 96 °C. La troisième étape vise à solubiliser les métaux liés à la matière organique par complexation. L'extraction est réalisée en conditions oxydantes à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu acide (HNO_3) à 86 °C. Enfin, la dernière étape vise à quantifier la fraction résiduelle, contenue dans la structure des minéraux. Cette fraction est quantifiée par attaque totale à l'aide d'un mélange d'acides fluorhydrique et perchlorique. La qualité des étapes d'extraction des échantillons a été contrôlée par la réalisation simultanée d'extractions sur un échantillon de référence certifié du BCR pour les teneurs en métaux (BCR 527).

CARACTÉRISTIQUES INITIALES DES MATÉRIAUX

■ Caractéristiques du sol mis en oeuvre

Comme illustré par la **figure 2**, du point de vue du référentiel pédologique [24], la texture du sol utilisé est limoneuse (fraction argileuse = 16 % ; fraction limoneuse = 40 % ; fraction sableuse = 44 %). Les principales caractéristiques du sol utilisé sont présentées dans le **tableau 3**. Son analyse minéralogique indique la calcite comme très abondante et la présence de minéraux secondaires : quartz et certaines argiles (smectites et illite). Son pH est nettement basique (8,7), caractéristique d'un sol dont le pouvoir tampon est contrôlé par les carbonates ($\text{CaCO}_3 = 387 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) [24]. Sa CEC est faible ($7,5 \text{ meq}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$), caractéristique des sols limoneux à sablo-limoneux, pauvres en minéraux argileux et en matière organique.

figure 2
Situation du sol utilisé
dans le triangle des
textures.

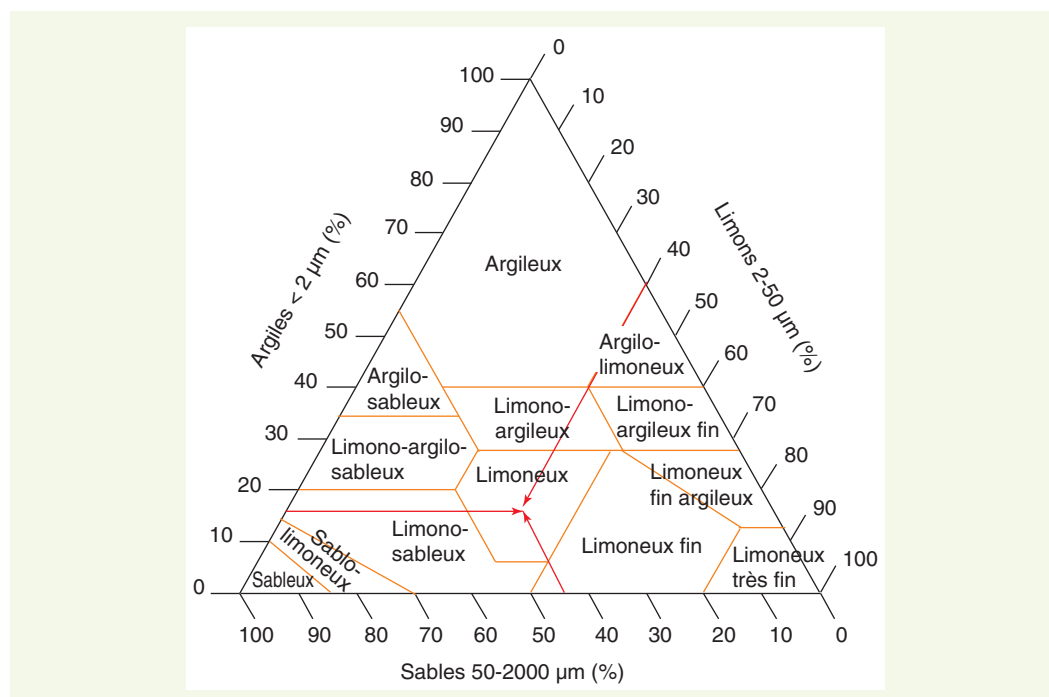


tableau 3
Principales
caractéristiques physico-
chimiques et géotechniques
du sol.

Minéralogie	Minéraux abondants : calcite	
	Minéraux secondaires : quartz, smectites, illite	
Carbonates	387 g·kg ⁻¹ CaCO ₃	
CEC	7,5 meq.100 g ⁻¹	
VBS	1,11 g.100 g ⁻¹	Sol de classe A ₁
Fraction < 80 μm	60 %	
Références Proctor normal	Densité sèche à l'OPN : 1,37	
	Teneur en eau W_{OPN} : 25,4 %	
Matière volatile	2,2 g·kg ⁻¹	
pH	8,7	
Teneur en plomb	3 mg·kg ⁻¹	
Teneur en zinc	6 mg·kg ⁻¹	

La teneur en matière volatile du sol est faible (MV = 2,2 g·kg⁻¹) en relation avec la profondeur du prélèvement, représentative des sols routiers. Sa fraction inférieure à 80 μm est de 60 %. Sa valeur au bleu de méthylène (VBS = 1,11 g·100 g⁻¹) confirme sa faible argilosité. Ces deux paramètres permettent de l'identifier en tant que « limon peu plastique » (A₁) dans le référentiel de classification géotechnique des sols [6]. Sa densité sèche à l'OPN est de 1,37 t·m⁻³ pour une teneur en eau de 25,4 %. Le contrôle de sa teneur initiale en plomb (3 mg·kg⁻¹) et en zinc (6 mg·kg⁻¹) ne révèle pas d'état pollué (cf. **tableau 1**).

Le sol, tamisé à 2 mm, a été mis en œuvre dans la colonne par couches de 5 cm compactées à la dame Proctor à la densité de 1,23 t·m⁻³, soit 90 % de l'OPN. Ce faible taux de compactage a été choisi afin d'optimiser la porosité et la perméabilité du sol. La porosité du sol compacté (0,52) a été estimée à partir de la masse volumique réelle des grains (2,58 t·m⁻³) déterminée selon la norme NF P94-054, et de la densité apparente du sol dans la colonne. Afin d'estimer la perméabilité à saturation (K_s) du sol compacté, la colonne a été saturée (alimentation par la base) à l'eau déminéralisée et a subi ensuite plusieurs cycles de drainage (principe du perméamètre à charge variable) : le sol apparaît comme peu perméable (K_s = 4 10⁻⁷ m·s⁻¹).

■ Caractéristiques des MIOM et de leur solution

Les principales caractéristiques chimiques des MIOM sélectionnés sont présentées dans le **Tableau 4**. Les MIOM utilisés présentaient une teneur en plomb de 917 mg·kg⁻¹ et une teneur en zinc de 4 036 mg·kg⁻¹. Parmi les éléments majeurs, les plus abondants étaient le silicium

tableau 4
Principales
caractéristiques chimiques
des MIOM.

Éléments	Unités	Teneurs des MIOM utilisés	Gammes de teneurs répertoriées [25]
Al	g·kg ⁻¹	52	21,9 à 72,8
Ca		120	0,3 à 123
Fe		34	4,1 à 150
K		11	0,7 à 16
Mg		10	0,4 à 26
Mn		0,6	0,08 à 2,4
Na		46	2,8 à 42
Si		281	0,1 à 308
Pb	mg·kg ⁻¹	917	98 à 13 700
Zn		4 036	613 à 7 770

(281 g·kg⁻¹) et le calcium (120 g·kg⁻¹). Ces valeurs se situent dans la gamme des teneurs répertoriées au niveau international [25] et confèrent sur ce plan une bonne représentativité à l'échantillon de MIOM utilisé.

La solution destinée à percoler dans la colonne de sol n'a pas été filtrée. Son pH est resté parfaitement constant tout au long de l'étude, signe de la qualité de son mode de conservation. Il était élevé (pH = 12,5), caractéristique de la dissolution de la portlandite (Ca(OH)₂) [21] – celle-ci maintenant une forte concentration de calcium en solution (634 mg·l⁻¹) – et favorisant la solubilité du plomb (5,34 mg·l⁻¹) et du zinc (0,75 mg·l⁻¹) sous forme d'oxy-hydroxydes [26-28]. Les concentrations en sodium (532 mg·l⁻¹), potassium (223 mg·l⁻¹) et chlorures (874 mg·l⁻¹) étaient par ailleurs élevées. Les principales caractéristiques de la solution de MIOM sont présentées dans le **tableau 5**.

tableau 5
Principales caractéristiques de la solution de MIOM.

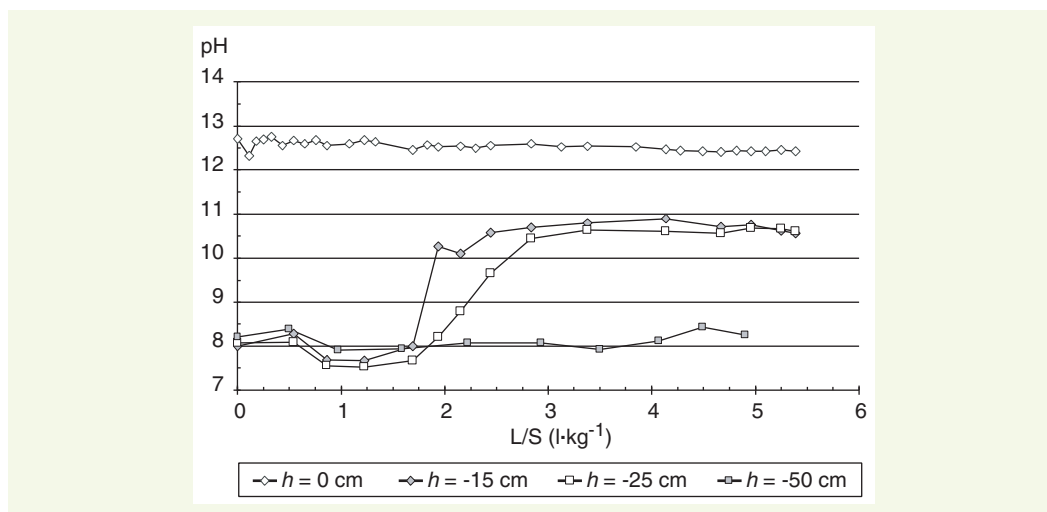
Éléments	Concentrations (mg·l ⁻¹)
Ca	634
Mg	0,1
Na	532
K	223
Cl ⁻	874
SO ₄ ²⁻	32
Pb	5,34
Zn	0,75

RÉSULTATS ET DISCUSSION

■ Suivi de la colonne

La solution percolante extraite aux profondeurs $h = -15$ cm, $h = -25$ cm, ainsi qu'en sortie de colonne ($h = -50$ cm) présente dans une première phase de suivi une valeur égale au pH initial de la solution du sol (**figure 3**). Lorsque le ratio entre le volume de solution ayant percolé et la masse de sol en jeu dans la colonne (rapport liquide/solide – L/S) atteint la valeur de 2 l·kg⁻¹, une augmentation du pH de la solution percolante se manifeste à la profondeur $h = -15$ cm. Le pH à cette profondeur s'établit dès lors entre 10,5 et 11. De façon moins brutale, la même augmentation de pH s'amorce à la profondeur $h = -25$ cm lorsque L/S = 2 l·kg⁻¹, pour atteindre la même valeur d'équilibre lorsque le rapport L/S atteint la valeur de 3 l·kg⁻¹. Le rapport L/S atteint à l'issue du suivi

figure 3
Évolution du pH de la solution à différentes profondeurs.



(8 mois) est de $5,50 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$. En sortie de colonne, le pH demeure égal à sa valeur initiale (pH = 8). Les prélèvements de solution percolante aux différentes profondeurs attestent de l'absence de plomb et de zinc tout au long du suivi.

Sur la base de la perméabilité courante des couches de roulement [29] et du contexte pluviométrique de la région nantaise pris comme exemple, les abaques élaborés par van Ganse [30] permettent d'estimer une infiltration annuelle moyenne d'environ 175 mm. En considérant la densité sèche du sol compacté dans la colonne et l'épaisseur de la couche, on parvient à une estimation d'un rapport L/S annuel moyen de $0,28 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ainsi, le rapport L/S de $5,50 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ atteint à l'issue de l'expérience en colonne correspondrait en scénario routier réel, à l'intensité du lessivage du même sol routier sur une durée d'environ 20 années de service.

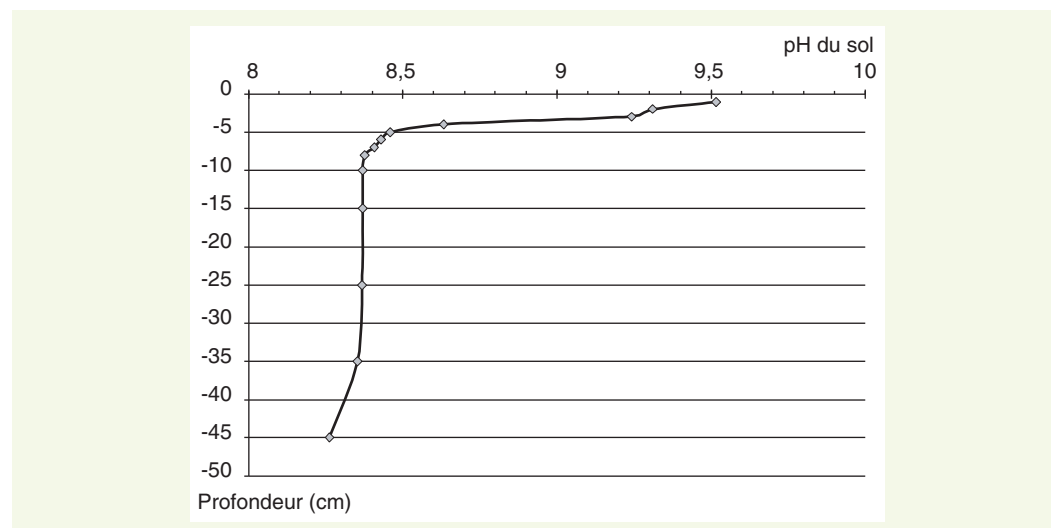
■ Interprétation des profils verticaux

A l'issue du processus d'infiltration, sur les tranches d'un centimètre découpées dans le sol, les valeurs mesurées dans les échantillons centraux s'avèrent comparables à celles des échantillons périphériques, attestant de l'absence d'écoulement préférentiel dans la colonne.

› Profil de pH du sol

Le profil vertical de pH du sol montre une valeur stable, identique à sa valeur initiale, de la profondeur $h = -10 \text{ cm}$ jusqu'au fond de la colonne (figure 4). L'alcalinité de la solution percolante prélevée aux profondeurs $h = -15 \text{ cm}$ et $h = -25 \text{ cm}$, n'a pas modifié le pH du sol à ces profondeurs. Par contre, au-dessus de $h = -10 \text{ cm}$ et surtout dans les 5 premiers centimètres, l'effet de la solution de MIOM sur le sol est marqué : le pH augmente de 8,4 à 9,5.

figure 4
Profil vertical du pH final
du sol.

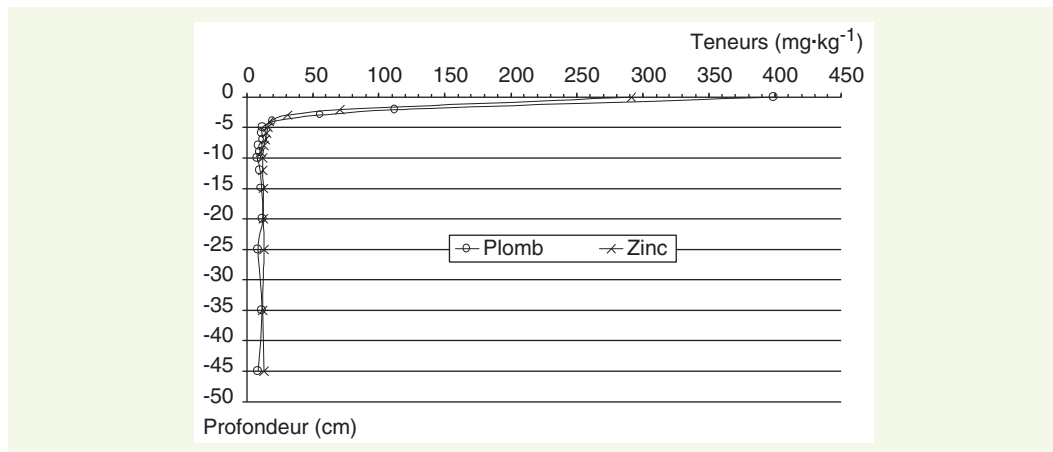


› Profils de teneurs en plomb et zinc

Les profils de teneurs en plomb et en zinc du sol après infiltration sont présentés en figure 5. Ils montrent des teneurs respectives de $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $290 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dans le premier centimètre. Ces teneurs décroissent très rapidement : dans la couche $[-1 \text{ cm} ; -2 \text{ cm}]$ la teneur en Pb est de $110 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ et celle en Zn de $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; dans la couche $[-4 \text{ cm} ; -5 \text{ cm}]$ les teneurs pour les deux métaux sont inférieures à $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. A la profondeur $h = -10 \text{ cm}$, les valeurs des teneurs initiales du sol sont retrouvées et les deux profils deviennent verticaux.

L'intensité de la percolation ($L/S \text{ final} = 5,50 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$) autorise la comparaison avec des relevés effectués après 20 ans de service dans le sol routier sablo-limoneux d'un ouvrage routier réel dont la couche de fondation avait été réalisée en résidus d'incinération d'ordures ménagères (mâchefers et cendres volantes d'incinération en mélange tels que produits en France avant 1991) [31, 32]. Dans

figure 5
Profils verticaux des
teneurs en Pb et Zn.



ce cas réel, des prélèvements réalisés à différentes profondeurs dans la couche [0 ; -10 cm] ont fourni des teneurs moyennes en plomb de 32 mg·kg⁻¹ et en zinc de 52 mg·kg⁻¹. Ces observations de terrain sont cohérentes avec les teneurs moyennes calculées pour les 10 premiers centimètres de sol en colonne, respectivement de 64 mg·kg⁻¹ pour le plomb et 48 mg·kg⁻¹ pour le zinc.

La forme des profils verticaux de teneurs en Pb et Zn montre l'atténuation rapide de l'effet du transfert de ces métaux lourds du percolat de MIOM vers le sol routier : en dessous de $h = -10$ cm les teneurs initiales du sol ne sont pas modifiées. On constate d'ailleurs l'absence de ces métaux dans la solution percolante dès $h = -15$ cm.

► Interprétation des teneurs en Pb et Zn vis-à-vis de la qualité des sols

Du point de vue de la gestion de l'environnement, il est intéressant d'évaluer les teneurs finales en Pb et en Zn dans le sol routier par rapport à des seuils de qualité des sols. La démarche néerlandaise du *Soil Protection Act* [23] permet de calculer pour certains métaux lourds, des valeurs au-delà desquelles le sol est considéré comme pollué (valeur limites d'intervention – VLI). Les VLI sont calculées à partir d'une valeur de base modulée en fonction de la teneur en argile et en matière organique du sol. Dans le cas du sol étudié, la VLI calculée pour le plomb et le zinc est la même (410 mg·kg⁻¹). Pour ces deux métaux, du point de vue du référentiel néerlandais, le sol après infiltration n'apparaît donc comme pollué en aucun point des profils verticaux.

Les données rassemblées par l'Inra [13] permettent de compléter l'interprétation des résultats par rapport à des sols non pollués (cf. [tableau 1](#)). Ainsi, pour Pb, on constate qu'à l'issue du processus d'infiltration, la teneur dans le sol routier n'est supérieure au 9^e décile (10 % des valeurs supérieures) des sols limoneux ordinaires en France, qu'au-dessus de $h = -3$ cm, et que dès $h = -5$ cm, la teneur est inférieure ou égale au 1^{er} décile (10 % de valeurs inférieures). Pour Zn on fait le même constat aux profondeurs $h = -2$ cm (9^e décile) et $h = -4$ cm (1^{er} décile). En conclusion, en dessous de $h = -5$ cm, les teneurs en Pb et Zn du sol après infiltration sont comparables à celles des 10 % de sols limoneux ordinaires en France dont les charges en ces métaux sont les plus faibles.

L'expérience en colonne ayant visé à accentuer les interactions entre le sol routier et la solution de MIOM, la concentration en plomb et zinc de cette dernière par rapport aux percolats de MIOM couramment utilisés a été particulièrement forte, et le régime d'alimentation de la colonne a été maintenu à un haut niveau. C'est pourquoi, les comparaisons à des seuils pratiques [23] et des données statistiques [13] doivent être interprétées en prenant en considération la sévérité des conditions de l'expérience par rapport à la pratique de l'utilisation des MIOM en construction routière [21]. La production de la solution percolante à partir de la fraction la plus fine (< 5 mm) d'un échantillon de MIOM de catégorie S (c'est-à-dire non utilisable en technique routière en réalité) a abouti à une concentration en plomb (5 mg·l⁻¹) trois fois supérieure au seuil des lixiviats des MIOM de cette même catégorie (1,66 mg·l⁻¹ \equiv 50 mg·kg⁻¹ à L/S = 30 l·kg⁻¹).

■ Extractions séquentielles du plomb et du zinc

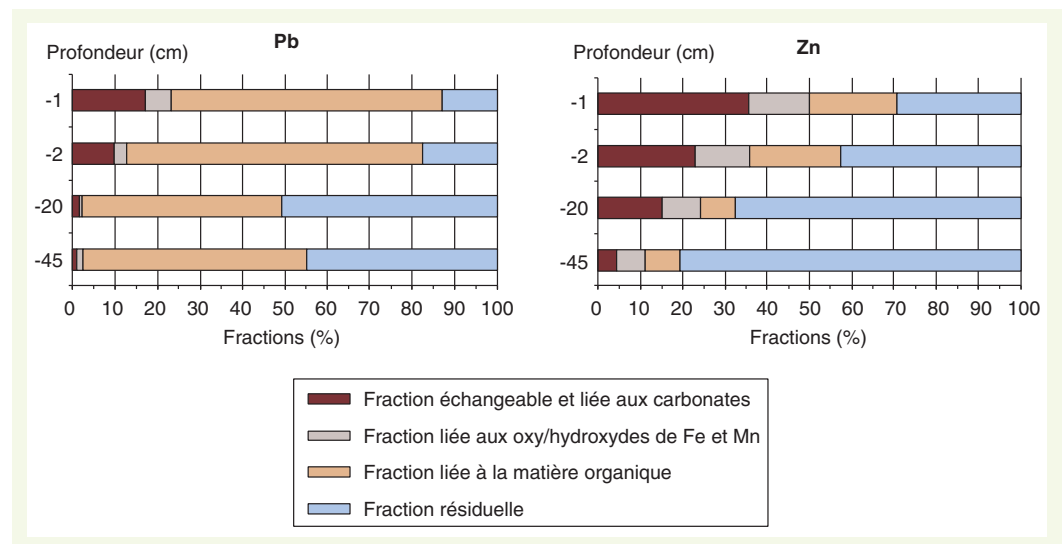
› Répartition verticale des fractions

Le schéma d'extraction séquentielle a été employé pour caractériser la distribution de Pb et Zn à quatre profondeurs du sol après infiltration. Ces profondeurs d'échantillonnage ($h = -1$ cm ; -2 cm ; -20 cm ; -45 cm) ont été choisies à partir des teneurs totales mesurées sur les profils verticaux. Les résultats des extractions sont présentés en **figure 6**. Ils indiquent que la part de la fraction de métaux liés à la phase résiduelle augmente avec la profondeur. Les teneurs en métaux en dessous de $h = -10$ cm n'ayant pas évolué entre l'état initial et l'état post-infiltration, on peut considérer que les extractions à $h = -20$ cm et $h = -45$ cm représentent l'état non perturbé du sol. A ces profondeurs, environ 50 % du plomb, et de 70 % à 80 % du zinc se trouvent sous forme résiduelle.

Pour le zinc, la fraction échangeable et liée aux carbonates est la plus importante à $h = -1$ cm : elle représente 35 %. Elle n'est plus que de 22 % à $h = -2$ cm ; 15 % à $h = -20$ cm et 4 % à $h = -45$ cm.

Pour le plomb, avec la profondeur, les résultats montrent aussi une décroissance de 17 % à 1 % de la part de la fraction échangeable et liée aux carbonates. Toutefois, avec des fractions allant de 47 % à 70 % selon la profondeur, le plomb apparaît comme essentiellement lié à la matière organique. Malgré l'affinité connue du plomb pour la matière organique des sols [33], ce résultat est incompatible avec un sol routier qui par définition n'en contient que très peu (MV = 0,22 % dans le cas d'étude).

figure 6
Répartition des fractions
de Pb et Zn à différentes
profondeurs.



› Interprétation des résultats d'extraction

Du fait de la quantité d'acide acétique mis en jeu (40 ml, 0,11 M) par rapport à la masse de sol (1 g), la première étape du protocole d'extraction présente une capacité d'extraction limitée à $220 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de CaCO_3 . Ceci peut s'avérer insuffisant vis-à-vis des sols calcaires tels que celui étudié [34, 35]. De plus, outre le caractère calcique du sol, la solution de MIOM ($[\text{Ca}] = (634 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1})$, compte tenu de son pH très élevé, était de nature à apporter au sol une quantité importante d'ions carbonates (CO_3^{2-}) susceptibles de précipiter sous forme de calcite [36] dans les conditions de pH du sol.

Dans les sols riches en carbonates, le plomb, ainsi que le zinc, peut être aisément piégé par adsorption à la surface de la calcite ou par précipitation et/ou co-précipitation minérale sous forme de carbonates [37, 38]. Dans les conditions de pH élevé du sol étudié, le plomb extrait par la première étape du protocole d'extraction se trouve ainsi plus lié aux carbonates qu'à la phase échangeable [39]. Compte tenu des pH relevés dans le sol après infiltration (de 9,5 à 8,4) et de la valeur du pH

de point de charge nulle pour la calcite (9,5 à 10,8) [37], l'adsorption du plomb sur la calcite ne peut être retenue comme seule cause de piégeage : la précipitation de carbonates tels que la cérusite (PbCO_3) et l'hydrocérusite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) doit aussi être considérée [39]. La deuxième étape du protocole (acide et réductrice), outre le fait qu'elle extrait le plomb adsorbé sur les oxy-hydroxydes de fer [26], conduit à la réduction du plomb non extrait des carbonates à l'étape 1 : ils précipitent sous forme de sulfure (galène PbS) [26, 37, 39]. Dans la troisième étape du protocole, la galène est oxydée, libérant l'ion Pb^{2+} en solution. Outre l'oxydation de la matière organique, cette étape du protocole a en effet aussi la capacité d'extraire les sulfures [16, 39].

L'extraction incomplète du plomb lié aux carbonates lors de la première étape du protocole aboutit ainsi à une surestimation importante de la phase liée à la matière organique (et aux sulfures) dans la troisième étape du protocole. Les résultats obtenus sur la fraction liée aux carbonates doivent donc être considérés comme des valeurs minorantes. Ces résultats illustrent le problème connu du risque de redistribution des éléments entre les phases (extraction dans une phase d'éléments incomplètement quantifiés dans une phase précédente) que peut poser un protocole d'extraction séquentielle par rapport à un protocole d'extraction simple [40].

Pour le zinc, une teneur dans le sol sensiblement plus faible qu'en plomb, ainsi qu'une affinité relativement plus faible du zinc vis-à-vis des carbonates [27, 38], peuvent expliquer un effet moins important du phénomène. La proportion relativement importante de zinc liée à la matière organique et aux sulfures dans les deux premiers centimètres de sol (de l'ordre de 20 %) ne peut s'expliquer par la simple affinité connue de ce métal pour la matière organique en conditions réductrices [33]. Cette fraction apparaît en effet supérieure à celle liée aux oxy-hydroxydes, envers lesquels l'affinité du zinc est forte [26]. Ceci laisse supposer que le phénomène de redistribution a bien aussi concerné le zinc.

CONCLUSION

Cette expérience visait à simuler l'infiltration d'une solution de MIOM dans un sol routier et à en observer les effets en termes de piégeage/transfert et spéciation du plomb et du zinc. Malgré les teneurs par nature faibles en argile et en matière organique des sols routiers, l'expérience indique une nette rétention du plomb et du zinc dans les premiers centimètres du sol étudié. Les profils verticaux obtenus sont analogues aux profils observés sous un ouvrage routier réel après 20 années de service. Les teneurs totales sont fortes dans les premiers centimètres (au contact de la couche de MIOM en situation réelle) : elles atteignent $290 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le Zn et $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le Pb. Mais en dessous de $h = -5 \text{ cm}$, elles sont typiquement celles de sols non pollués. Le pH du sol après infiltration augmente d'une unité dans les cinq premiers centimètres. Mais le sol montre une bonne capacité tampon lui permettant, en dessous de $h = -10 \text{ cm}$, de maintenir son pH initial. Au contact avec le sol, la solution de MIOM perd son fort caractère basique.

Les extractions séquentielles mettent en évidence l'importance des carbonates dans le piégeage des deux métaux. Au contact du sol, le plomb et le zinc en solution sont piégés pour partie par adsorption sur la calcite abondante dans le sol (voire néoformée à partir de la solution de MIOM), et pour partie par précipitation sous forme de carbonate et/ou hydrogénocarbonate. Malgré des conditions expérimentales sévères du point de vue de la charge polluante appliquée, grâce à sa nature calcique, le sol étudié apparaît comme un piège efficace vis-à-vis du plomb et du zinc de la solution de MIOM. Il apparaît apte, en conditions réelles, à protéger des cibles aval telles que les eaux souterraines, à conditions que celles-ci ne viennent pas à monter au contact de la structure routière. Les résultats des extractions séquentielles attirent par ailleurs l'attention sur les précautions d'utilisation de ce type de protocole et sur leur interprétation : capacité d'extraction limitée de la fraction liée aux carbonates vis-à-vis des sols calcaires, et risque de redistribution des éléments entre phases.

REMERCIEMENTS

L'expérience décrite dans cet article a été conduite dans le cadre d'une thèse de l'Institut national polytechnique de Lorraine réalisée au Laboratoire central des Ponts et Chaussées en collaboration avec le Laboratoire Sols et Environnement de l'INPL, sous la co-direction de M. Legret (LCPC) et du professeur J.-L. Morel (Ensaia-INPL). Les auteurs remercient Ch. Schwartz (Ensaia-INPL) et L. Chateau (Ademe) pour leurs conseils dans la conduite de ce travail.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 OCDE, Stratégies de recyclage dans les travaux routiers, OCDE, 1997, 145 pages.
- 2 ZEVENBERGEN C., REEUWIJK L.P., BRADLEY J.P., COMANS R.N.J., SCHUILING R.D., Weathering of MSWI bottom ash with emphasis on the glassy constituents, *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 1993, 293-298.
- 3 LEMANN M., WALDER R., SCHWYN A., Heavy metals in municipal solid waste incineration residues, *Journal of Power Sources*, 57, 1995, 55-59.
- 4 WILES C.C., Municipal solid waste combustion ash : State-of-the-knowledge, *Journal of Hazardous Materials*, 47, 1996, 325-344.
- 5 MEIMA J.A., COMANS R.N.J., The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering, *Applied Geochemistry*, 14, 1999, 159-171.
- 6 SETRA-LCPC, Réalisation des remblais et des couches de forme, Fascicule I Principes généraux, 2000, 98 pages.
- 7 SILVESTRE P., RAMPIGNON J.P., Valorisation en structure routière du mâchefier d'incinération d'ordures ménagères de l'usine de Lyon-Sud, *Techniques, Sciences et Méthodes*, 5, 1995, 427-430.
- 8 BRUDER-HUBSCHER V., LAGARDE F., LEROY M., MIDY M., ENGUEHARD F., Valorisation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, Partie 2 : étude sur le terrain (chaussées) et en laboratoire (lysimètres), *Déchets, Sciences et Techniques*, 18, 2000, 8-14.
- 9 DELVILLE N., Etude minéralogique et physico-chimique des mâchefers d'incinération des ordures ménagères en vue d'une utilisation en technique routière, *Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand*, 2003, 320 pages.
- 10 ABERG A., KUMPIENE J., ECKE H., Evaluation and prediction of emissions from a road built with bottom ash from municipal solid waste incineration (MSWI), *Science of the Total Environment*, 355, 2006, 1-12.
- 11 FLYHAMMAR P., BENDZ D., Leaching of different elements from subbase layers of alternative aggregates in pavement constructions, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 2006, 603-611.
- 12 KUMPIENE J., LAGERKVIST A., MAURICE C., Retention of metals leached from municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ashes in soils, *Soil and Sediment Contamination*, 15-4, 2006, 429-441.
- 13 BAIZE D., Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France), INRA Editions, 1997, 409 pages.
- 14 MAGDI SELIM H., ISKANDAR I.K., Fate and transport of heavy metals in the vadose zone, *Lewis Publishers*, 1999, 328 pages.
- 15 REED B.E., CLINE S.R., Retention and release of lead by a very fine sandy loam, Isotherm modeling, *Separation Science and Technology*, 29, 1994, 1529-1551.
- 16 TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M., Sequential extraction procedure for speciation of particle trace metals, *Analytical Chemistry*, 51 (7), 1979, 844-851.
- 17 URE A.M., QUEVAUVILLER P., MUNTAU H., GRIEPINK B., Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of an improvement and harmonization of extraction techniques under auspices of the BCR of the commission of European communities, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 1993, 135-151.
- 18 BOUVET M., Transfert dans des sols routiers de métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, *Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy*, 2005, 204 pages.
- 19 CIMPELLI C., KERGOËT M., LEFORT M., Guide technique pour l'utilisation des matériaux régionaux d'Ile-de-France – Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, *Préfecture d'Ile-de-France, Conseil Régional, SPRIR, Unicem*, 1998, 44 pages.
- 20 RAIMBAULT G., Cycles annuels d'humidité dans une chaussée souple et son support, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 145, 1986, 79-84.
- 21 Ministère de l'Environnement, *Circulaire n° 94-IV-1 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains*, 1994, 23 pages.
- 22 FRANÇOIS D., Relargage en métaux de MIOM à différents stades de leur filière de valorisation, *Techniques Sciences et Méthodes*, 4, 2003, 91-99.
- 23 Ministrie van Volkhuysvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, *Circular on target values and intervention values for soil remediation*, 2000, 62 pages.
- 24 GOBAT J.M., ARAGNO M., MATTHEY W., Le sol vivant, *Presses polytechniques et universitaires romandes*, 2003, 568 pages.
- 25 CHANDLER A.J., EIGHMY T.T., HARTLÉN J., HJELMAR O., KOSSON D.S., SAWELL S.E., VAN DER SLOOT H.A., VEHLow J., Municipal solid waste incinerator residues, *Elsevier*, 1997, 974 pages.
- 26 KERSTEN M., MOOR H.C., JOHNSON C.A., Speciation of trace metals in leachate from a MSWI bottom ash landfill, *Applied Geochemistry*, 12, 1997, 675-683.
- 27 MARCOS L., Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles, *Thèse de doctorat, Université de Nantes*, 2001, 281 pages.

- 28 **CHARLOT G.**, Les réactions chimiques en solution. L'analyse quantitative minérale, *Masson*, 1969, 468 pages.
- 29 **RAMIER D., BERTHIER E., ANDRIEU H.**, Urban lysimeter to assess runoff losses on asphalt concrete plates, *Physics and Chemistry of the Earth*, 29, 2004, 839-847.
- 30 **VAN GANSE R.**, Les infiltrations dans les chaussées : évaluations prévisionnelles, *Berne, International symposium on road drainage, Federal Office of Highways and Rivers*, 1978, 176-192.
- 31 **FRANÇOIS D., LEGRET M., DEMARE D., FRAQUET P., BERGA P.**, Comportement mécanique et environnemental de deux chaussées anciennes réalisées avec des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 227, 2000, 15-30.
- 32 Ministère de l'Environnement, *Arrêté du 8 janvier 1991 relatif aux installations d'incinération des résidus urbains*, 1991, 5 pages.
- 33 **ALLOWAY B.J.**, Heavy Metals in Soils, *Blackie Academic & Professional*, 1992, 368 pages.
- 34 **URE A.M.**, Single extraction schemes for soil analysis and related applications, *The Science of the Total Environment*, 178, 1996, 3-10.
- 35 **QUEVAUVILLER PH., LACHICA M, BARAHONA E., RAURET G., URE A., GOMEZ A., MUNTAU H.**, Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil, *The Science of the Total Environment*, 178, 1996, 127-132.
- 36 **PIANTONE P., BODÉANAN F., CHATELET-SNIDARO L.**, Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash : implications for the modelling and trapping of heavy metals, *Applied Geochemistry*, 19, 2004, 1891-1904.
- 37 **LAPERCHE V., DICTOR M.C., CLOZEL-LELOUP B., BARANGER PH.**, Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et sols pollués, *BRGM*, 2004, 136 pages.
- 38 **YONG R.N., YAACOB W.Z.W., BENTLEY S.P., HARRIS C., TAN B.K.**, Partitioning of heavy metals on soil samples from column tests, *Engineering Geology*, 60, 2001, 307-322.
- 39 **SONG Y., WILSON M.J., MOON H.S., BACON J.R., BAIN D.C.**, Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea, *Applied Geochemistry*, 14, 1999, 621-633.
- 40 **QUEVAUVILLER P., URE A., MUNTAU H., GRIEPINK B.**, Improvement of analytical measurements within the BCR programme : single and sequential procedures applied to soil and sediment analysis, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51-14, 1993, 129-134.

