



Mobilité des éléments traces dans un ANTHROPOSOL développé sur des sédiments de curage fortement contaminés

1 - Migration à l'échelle du profil

P. Bataillard^(1, 2), B. Girondelot^(1, 3), V. Guérin^(1, 2), A. Laboudigue^(1, 4), J. Lions^(1,2)
et J. van der Lee⁽⁵⁾

- 1) CNRSSP, BP 537, 930, boulevard Lahure, 59500 Douai, France
- 2) BRGM, 3, avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France
- 3) ADEME - Nord Pas de Calais, 20, rue du Prieuré, 59500 Douai, France
- 4) ENSMD, 930, boulevard Lahure, 59500 Douai, France
- 5) ENSMP-CIG, 35, rue St-Honoré, 77300 Fontainebleau, France

RÉSUMÉ

Le maintien d'une profondeur d'eau suffisante des voies de navigation nécessite leur curage régulier. Le devenir le plus fréquent des matériaux dragués est la mise en dépôt à proximité du lieu d'extraction. Jusqu'à il y a une vingtaine d'année celle-ci se faisait sans précaution particulière. Ainsi, dans certaines régions industrialisées, des matériaux contaminés en divers polluants organiques et inorganiques ont été déposés sur des sols perméables. Dans le nord de la France, l'un de ces sites est à l'heure actuelle particulièrement préoccupant en raison d'un niveau de contamination exceptionnel en divers éléments (Pb, Zn, Cd, As, Se...). L'altération météorique de ce sédiment de curage depuis sa mise en dépôt en 1976 conduit à la formation d'un ANTHROPOSOL au fonctionnement pédologique mal connu. Les potentialités de transfert des polluants vers la nappe de la craie ne sont donc pas appréhendées à l'heure actuelle. Au cours de ce travail, des observations de terrain, suivies de caractérisations au laboratoire, ont été entreprises pour comprendre les processus pédogénétiques impliqués dans la transformation du sédiment et en déduire leur impact sur la mobilisation des polluants au cours du temps. Les observations de terrain jusqu'à un mètre de profondeur environ ont montré que le matériau très contaminé constitue la couche de surface d'un profil complexe dont la structure en couche est en grande partie due à la succession dans le temps des phases de dépôt. La couche de surface présente des fentes quasi verticales de largeur parfois centimétrique qui sont des passages préférentiels des eaux météoriques. Il en découle un gradient d'altération d'échelle décimétrique entre la paroi de la fente et l'intérieur du solide induit par les passages préférentiels des fluides météoriques oxydants. Une analyse fine des teneurs en éléments de deux matériaux correspondant à des degrés d'altération différents, couplée à un traitement statistique des données obtenues, a permis de mettre en évidence un départ de près de 60 % du Cd et 20 % du Zn du matériau initial après environ 25 ans d'altération. Au contraire, un enrichissement d'un facteur trois en As a été constaté dans le matériau altéré au contact des fentes par rapport à son homologue peu altéré. Il s'accompagne d'une augmentation des concentrations en fer de l'ordre de 35 %. Les néoformations associant Fe et As, identifiées localement, sont des pièges efficaces pour As puisque cet





élément n'est que peu présent dans les couches sous-jacentes. En définitive, les données recueillies indiquent que le matériau est en cours d'altération. Il constitue une source d'éléments toxiques dont certains sont mobilisables par un simple échange ionique.

Mots clés

ANTHROPOSOL, élément trace, pédogenèse, sédiment de curage, transfert.

SUMMARY

THE FATE OF TRACE ELEMENTS IN A HIGHLY CONTAMINATED DREDGED SEDIMENT

The dredging of waterways is necessary to maintain sufficient depth for navigation. Most of the removed material is deposited on land near the extraction area. Until the last 20 years, little care was given to this deposition. In some heavily industrialized regions, sediments contaminated by a complex assemblage of pollutants including metals, have been deposited on draining soils. In the north of France, one of these sites contains an exceptionally contaminated material in various elements (Pb, Zn, Cd, As, Se..., Table 1). The weathering of this initially anoxic dredged sediment has led to geochemical changes since its deposition in 1976. The questions regarding the mobility and potential transfer of pollutants to groundwater need some improvement. In particular the pedologic functioning of this anthropic soil remains poorly understood. The aim of this study was to highlight the pedologic mechanisms implied in these transformations and their impact on the mobilisation of pollutants with time. Field observations showed that the severely contaminated sediment forms the top layer of a soil profile where secondary structures are superimposed on the primary ones from the original deposition (figure 1). Among these secondary structures, vertical cracks throughout the layer and sometimes several cm in width are preferential routes for oxidative rain-water (figure 2). They define blocks of material in which surfaces can be coated by iron oxides, sometimes of millimetric thickness (figure 3). These field observations permitted the distinction of weathered material from non, or poorly, weathered material, according to its distance from cracks (figure 4). The characterisation of the bulk content of such different materials highlighted the leaching of about 60 % of total Cd and 20 % of total Zn after more than 25 years of weathering (Table 3). Both elements were found in the bottom layers studied (Table 2 and figure 5). In contrast, three times the As concentration was found in the weathered material near the cracks, compared with the unweathered one, accompanied by an increase of 35 % in Fe. Secondary minerals associating Fe and As are efficient scavengers for As since this element was poorly present in the underlying layers. The analytical results show that the sediment is currently being modified by oxidation, and constitutes a source of potentially toxic elements some of which are mobilisable by a simple ionic exchange mechanism (Table 2).

Key-words

Anthropic soil, dredged sediment, trace element, pedogenesis, transfer.

RESUMEN

MOVILIDAD DE LOS ELEMENTOS EN TRAZAS EN UN ANTHROPOSUELO DESARROLLADO EN SEDIMENTOS DE LIMPIEZA FUERTEMENTE CONTAMINADOS. I. Migración a escala del perfil.

El mantenimiento de una profundidad de agua suficiente de las vías de navegación necesita su limpieza regular. El porvenir lo más frecuente de los materiales dragados está el depósito a proximidad del lugar de extracción. Hasta una veintena de años esta se hacía sin precaución particular. Así, en algunas regiones industrializadas, materiales contaminados en diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos se depositaron sobre suelos permeables. En el norte de Francia, uno de estos lugares está hoy en día particularmente preocupante en razón del nivel de contaminación excepcional en diversos elementos (Pb, Zn, Cd, As, Se...). La alteración meteórica de este sedimento de limpieza desde su depósito en 1976 lleva a la formación de un antroposuelo al funcionamiento pedológico mal conocido. Las potencialidades de transferencia de los contaminantes hacia el manto freático de la cresta no se conocen hoy en día. Durante este trabajo, se hicieron observaciones de campo, seguidas de caracterizaciones de laboratorio, para comprender los procesos pedogenéticos implicados en la transformación del sedimento y deducir su impacto en la movilización de los contaminantes en el transcurso del tiempo. Las observaciones de campo hasta un metro de profundidad aproximadamente mostraron que el material muy contaminado constituye la capa de superficie de un perfil complejo cuyo la estructura en capa está en grande parte debida a la sucesión en el tiempo de las fases de depósito. La capa de superficie presenta fisuras casi verticales de anchura a veces centimétrica que son pasajes preferenciales de las aguas meteóricas. Se deriva un gradiente de alteración de escala decimétrica entre las paredes de la fisura y el interior del sólido inducido por los pasajes preferenciales de los fluidos meteoritos oxidantes. Un análisis fino de los contenidos en elementos de dos materiales que corresponden a grados de alteración diferentes, acoplados a un tratamiento estadístico de los datos obtenidos, permitió poner en evidencia una salida de 60 % del Cd y 20 % del Zn del material inicial después de 25 años de alteración. Al contrario, un enriquecimiento de un factor tres en As se constató en el material alterado al contacto de las fisuras en relación con su homólogo





poco alterado. Se acompaña de un aumento de las concentraciones en hierro del orden de 35%. Las neoformaciones que asociaron Fe y As, identificadas localmente, están tramping eficaces para As puesto que este elemento está poco presente en las capas subyacentes. En definitiva, los datos recogidos indican que el material está en curso de alteración. Constituye un fuente de elementos tóxicos cuyos ciertos están móviles por un simple intercambio iónico.

Palabras clave

Anthroposuelo, elementos en trazas, pedogénesis, sedimento de limpieza, transferencia.

Le maintien d'une profondeur d'eau suffisante des voies de navigation nécessite un curage régulier. Le devenir de ces matériaux est problématique dans certaines régions en raison d'une contamination significative en polluants d'origines diverses. Dans le nord de la France, ils sont mis en dépôt à proximité du lieu d'extraction dans la grande majorité des cas. Actuellement, en l'absence d'une réglementation spécifique sur les boues de dragage, les sites de stockage sont aménagés en fonction du niveau de contamination des matériaux. Toutefois de telles préoccupations sont récentes. Par le passé, peu de précautions étaient prises et les matériaux contaminés ont pu être déposés sur des sols perméables. L'évolution géochimique des sédiments de curage a fait l'objet de nombreuses études. Dans le cas des polluants minéraux, les publications sont nombreuses à souligner l'importance des sulfures comme phases fixatrices des métaux dans les sédiments en place (Allen *et al.*, 1993 ; Tack *et al.*, 1997 ; Morse et Luther, 1999 ; Boyd *et al.*, 1999 ; Stephens *et al.*, 2001a ; Isaure *et al.*, 2001). Plusieurs de ces travaux se sont attachés à comprendre l'influence de la mise en dépôt, très généralement en conditions contrôlées de laboratoire, sur la mobilisation de ces polluants (Calmano *et al.*, 1993 ; Tack *et al.*, 1996 ; Stephens *et al.*, 2001b ; Isaure *et al.*, 2005 ; Panfili *et al.*, 2005). Tous ces travaux concluent à une lixiviation des éléments Zn et Cd en conditions oxydantes. Ce résultat a conduit certains pays comme les Pays-bas à privilégier le stockage des boues en milieu confiné afin de les maintenir en conditions réduites (Laboyrie, 2001). Mais la réalisation de tels sites de stockage est loin d'être une généralité pour des raisons essentiellement techniques et économiques. De plus, l'héritage de près d'un siècle de mise en dépôt ouvert doit être géré, ce qui impose l'étude du devenir des polluants au contact de l'atmosphère à long terme.

Dans le Nord de la France, un de ces sites de stockage est particulièrement préoccupant. D'une superficie totale de 11,5 ha, ce site a connu différentes phases de dépôt qui se sont échelonnées entre 1967 et 1976. La dernière a concerné des sédiments ayant pour origine un bassin utilisé pour le débarquement du minerai à destination d'une usine de traitement de métaux non ferreux. Par

la suite, il s'est avéré que le bassin avait également reçu pendant plusieurs décennies les rejets d'eaux non traitées, issues du procédé industriel de l'usine. Ainsi, les sédiments déposés en surface du site présentent des contaminations de plusieurs pour cent (en masse) en Pb et Zn mais aussi en As et Cd, lui conférant, par rapport aux autres sites de dépôts connus, un caractère exceptionnel. Le volume de sédiment très contaminé est estimé à 25 000 m³. Dans sa partie centrale, la surface du site est dépourvue de végétation à l'exception de quelques zones colonisées par des roseaux (*Phragmites communis*) et par l'Arabette de Haller (*Arabidopsis halleri*), une plante hyper accumulatrice et métallophyte (Girondelot *et al.*, 2003 ; Girondelot, 2005). Actuellement peu d'études ont porté sur la caractérisation de l'évolution de telles matrices afin d'appréhender les potentialités de transfert des éléments vers les compartiments avoisinants le site (nappe phréatique, rivière, sols, faune, flore, Homme). L'évolution de ces matériaux qui résultent entièrement de l'activité humaine, conduit à la formation d'ANTHROPOSOLS (Baize et Rossignol, 1995). Déposés depuis quelques dizaines d'années en conditions oxydantes, ces milieux sont probablement trop jeunes pour qu'une différenciation pédologique soit discernable à l'œil nu mais ce sont bien les processus de la pédogénèse qui sont responsables de la transformation de la spéciation des contaminants. Pour comprendre l'impact de cette pédogénèse sur la mobilité des contaminants, des observations de terrain, suivies de caractérisations au laboratoire, ont donc été entreprises. Cet article présente une interprétation des résultats obtenus et la formulation d'hypothèses concernant le fonctionnement actuel de cet anthroposol.

DESCRIPTION DE L'ORGANISATION PÉDOLOGIQUE DU MATÉRIAU

Deux fosses ont été réalisées sur le site au cours du mois de février 2003. Elles ont permis de mettre en évidence un profil complexe et l'existence d'une nappe perchée située à environ 1 m de profondeur le jour de la campagne de terrain. Les deux fosses ayant





présenté la même organisation générale (*figure 1*), une seule a été caractérisée en détail dans la suite du travail. Des limites de couche très nettes et brutales (pas de changement progressif des faciès), la présence d'une couche de litière enterrée à 60 cm de profondeur (liseré noir sur la *figure 1*) et de structures primaires sédimentaires (litages - non visibles sur la *figure 1*) dans le matériau à la base du profil permettent de conclure que les différentes couches discernables résultent chacune d'épisodes de dépôt qui se sont succédés dans le temps, et non d'une différenciation pédologique.

La couche de surface d'environ 60 cm d'épaisseur au niveau de la fosse étudiée repose sur une fine couche de litière d'environ 1 cm d'épaisseur. La *figure 1* montre la présence de fentes au sein de la couche de surface (couche dont sont issus les échantillons F1 et F2). Celles-ci sont probablement dues à la présence d'argiles gonflantes bien que la minéralogie exacte de cette fraction n'ait pas été déterminée au cours de ce travail. Les fentes les plus larges peuvent atteindre plusieurs centimètres de largeur (*figure 2*). Elles sont alors remplies d'un matériau déstructuré probablement issus des premiers centimètres de la surface du dépôt, désolidarisé par gélifraction. Une structure similaire a été observée dans les sols développés sur des alluvions d'estuaires par Ellis et Atherton (2003) (rivière Humber, est de l'Angleterre). Ces auteurs ont constaté grâce à une chronoséquence comprise entre 100 et 260 ans que le nombre de fissures augmentait dans les matériaux les plus anciens. Il est probable que la multiplication des cycles d'humectation/dessiccation suite aux alternances saisonnières entraîne celle du nombre de fissures. Toutefois les auteurs n'excluent pas que d'autres facteurs que le simple effet du temps puissent également entraîner cette multiplication. L'intensité et la durée des cycles de séchage/humectation sont notamment suggérées comme facteurs influents.

Cette structuration a des conséquences importantes sur l'évolution géochimique de la matrice comme l'illustre la *figure 2*. Il s'agit d'une coupe horizontale effectuée à environ 30 cm sous la surface du site. Il est possible de distinguer un liseré brun ocre systématiquement présent et parallèle aux fentes de retrait qui sont des passages préférentiels des eaux d'infiltration. Il est très probable que ces traits pédologiques au sein de la couche de surface soient à relier à la dynamique du fer et au mécanisme d'oxydoréduction. Parfois de véritables encroûtements de couleur rouille sont observés dans ces fentes (*figure 3*).

Ces observations de terrains ont été complétées par des analyses par diffraction des rayons X (DRX) qui ont mis en évidence la présence majoritaire de goethite (FeOOH) et de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans ces concrétions de couleur rouille (Lions, 2004). Les analyses par DRX sur des échantillons issus de la partie supérieure de la couche de surface (Lions, 2004) ont révélé la présence d'anglésite (PbSO_4), de cérusite (PbCO_3), de galène (PbS) et de sphalérite (ZnS), tandis que seule la galène apparaît sur les diffractogrammes des échantillons issus de la partie inférieure de cette couche.

Dans des échantillons prélevés à la base de la couche de surface (environ 50 cm), il est également possible d'observer la structure

illustrée (*figure 4*). La présence du liseré brun-ocre, près des fentes de retrait, est confirmée, mais de plus, une matrice nettement plus foncée est observée au cœur du bloc prélevé et sectionné. Ce changement de couleur peut être attribué à la présence de sulfures métalliques et/ou de matières organiques en plus grandes quantités ou de natures différentes. Les taux de carbone organique de ces matériaux, déterminés sur des échantillons composites, sont similaires, de l'ordre de 6 % (*tableau 1*). Au centre des blocs, il est également possible d'observer des précipités de couleur jaune citron à l'état humide qui apparaissent comme des remplissages de fissures de très faible épaisseur (*figure 4*). Malheureusement, les tentatives de détermination par DRX n'ont pas permis d'identifier ce composé en raison de prélèvement en quantité insuffisante. Des mesures des teneurs pseudo-totales n'ont pas non plus montré la présence d'élément particulier permettant d'émettre des hypothèses quant à la nature de ce composé.

La limite inférieure de la couche de surface est constituée d'une fine couche de litière comportant de nombreux débris de feuilles et de brindilles à la structure facilement reconnaissables (liseré noir sur la *figure 1*). Elle repose sur un limon sablo-argileux de 20 cm d'épaisseur environ (couche dont est issu l'échantillon F3 sur la *figure 1*), lui-même reposant sur une argile limoneuse d'environ 5 cm d'épaisseur (couche dont est issu l'échantillon F4 sur la *figure 1*). La base du profil est constituée d'une couche d'argile limoneuse de teinte claire, de 5 cm d'épaisseur environ (couche dont est issu l'échantillon F5 sur la *figure 1*). Sa couleur est due à une teneur élevée en carbonate (*tableau 1*). Son épaisseur varie sur le site mais elle est systématiquement rencontrée à une profondeur comprise entre 1 et 3 m. La présence d'un litage et son épaisseur plus importante dans les dépressions du site sont en accord avec un dépôt à l'état visqueux de la boue de dragage. L'origine de ce matériau n'est pas connue. Il s'apparente à la craie sénonienne rencontrée à environ 10 m sous la surface du sol au droit du site d'étude. Il s'agit probablement d'un matériau provenant de travaux d'approfondissement de la rivière canalisée.

Les 3 couches présentées ci-dessus ont été colonisées par les racines de végétaux supérieurs qui sont également à l'origine de la fine couche de litière. Ces végétaux ont probablement été recouverts lors de la dernière phase de dépôt de 1976. Ces observations sont cohérentes avec les archives existantes concernant l'historique du site qui précisent que le matériau très contaminé a été déposé plusieurs années après différentes phases de dépôts rapprochées dans le temps entre 1967 et 1969 (VNF, communication personnelle). Les végétaux se sont donc développés pendant 7 ans seulement sur la couche limono-sableuse. La matière organique n'a donc pas été incorporée en profondeur ce qui explique la faible teneur en carbone organique des horizons sous la litière (*tableau 1*).

Les différences de faciès et les caractérisations DRX montrent donc que l'évolution géochimique des sédiments mis en dépôt ne se fait pas de façon homogène au sein de la couche de surface. L'influence de la structure doit être prise en compte pour





Figure 1 - Coupe verticale sur le site de dépôt du sédiment de curage.

Figure 1 - Vertical cross section through the dredged sediment site.

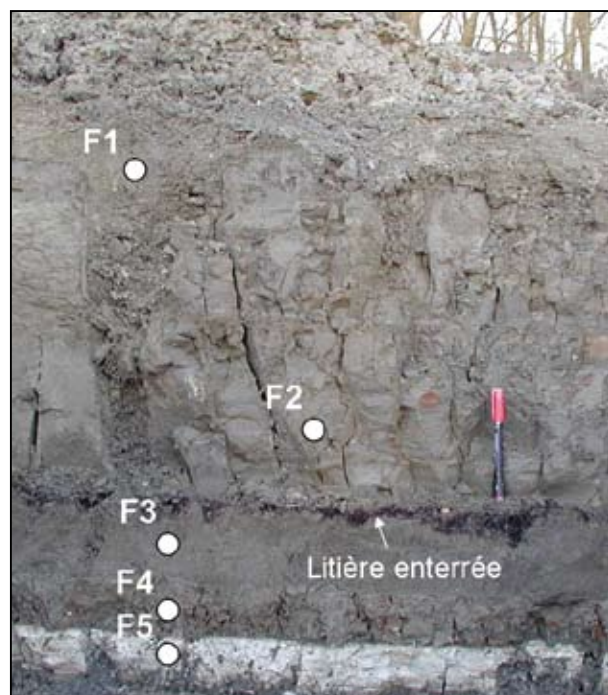


Figure 2 - Coupe horizontale réalisée à 30 cm sous la surface du sédiment.

Figure 2 - Horizontal cross section made 30 cm below the top surface of the sediment.

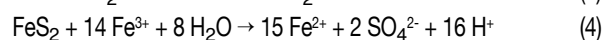
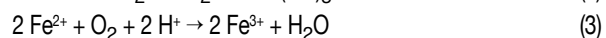
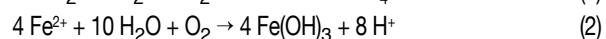
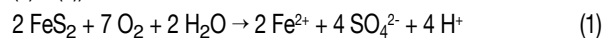


Figure 3 - Dépôt de goethite le long d'une fente dans la couche de surface du dépôt de sédiments.

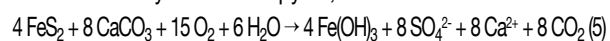
Figure 3 - Goethite deposition along cracks in the surface layer of the sediment deposit.



comprendre la vitesse des transformations : les observations du profil vertical tendent effectivement à montrer qu'après 26 ans de dépôt, certaines zones de la matrice sédimentaire sont plus altérées que d'autres. Les observations sont cohérentes avec le schéma classique de l'oxydation des sulfures, et notamment de la pyrite, à l'origine de la principale évolution de ces matrices (Calmano *et al.*, 1993 ; Tack *et al.*, 1996). Ce schéma réactionnel a été décrit de manière très complète dans le cadre des travaux sur les drainages miniers acides (Salomons, 1995 ; Brunet, 2002). La dissolution oxydative de la pyrite produit des sulfates et du fer(II) qui est généralement, rapidement transformé en fer(III) (réactions (1) à (4)).



Les protons qui résultent de cette oxydation sont neutralisés par la dissolution des carbonates. En combinant cette dissolution avec la réaction d'oxydation de la pyrite, on obtient la réaction 5 :



Le calcium et les sulfates libérés sont susceptibles de migrer en profondeur, de se fixer sur le complexe d'échange ou de précipiter sous forme de gypse, composé identifié en DRX. Les

encroûtements de goethite le long des fentes de la couche de surface (*figure 3*) résultent également de ces transformations. Elles s'accompagnent de l'oxydation de la sphalérite et de la galène conduisant également à la libération de sulfates et des métaux associés. La cérusite et l'anglésite, mises en évidence par DRX, sont des produits secondaires de la déstabilisation de la galène fréquemment rencontrés dans les sols très contaminés. La DRX n'a pas permis de mettre en évidence de phases cristallines susceptibles de retenir Zn et Cd au sein de la couche superficielle.

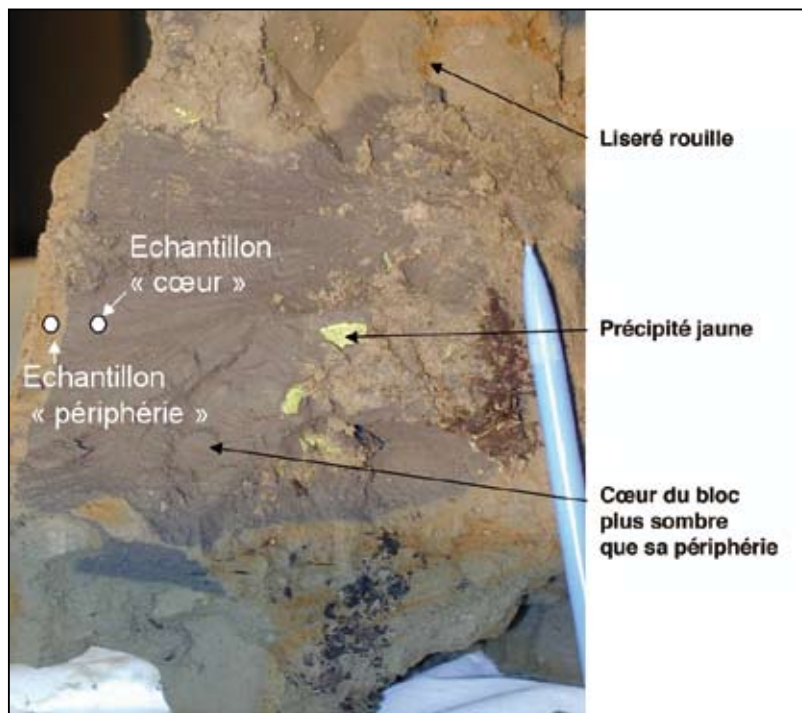
Afin d'évaluer la quantité d'éléments susceptibles de migrer en profondeur suite à l'altération météorique du matériau de surface, des paramètres comme la teneur totale en différents éléments, la





Figure 4 - Section d'un bloc de sédiment prélevé à environ 60 cm de profondeur.

Figure 4 - Sediment block section sampled at a depth of about 60 cm.



granulométrie, le pH mais aussi la fraction des éléments échangeables par une solution de nitrate de calcium, 0,1 M, ont été déterminés sur divers échantillons prélevés au sein du profil pédologique. Le choix du nitrate de calcium pour caractériser la fraction échangeable a été fait dans un souci de comparaison avec un protocole d'extractions séquentielles utilisé par Lions (2004) dans le cadre de sa thèse, sur d'autres échantillons de ce site d'étude. De plus, ce réactif est facile d'emploi, modifie peu le pH de l'échantillon et ne présente pas d'interactions au cours de l'analyse des solutions avec la méthode utilisée (voir ci-dessous). Une attention particulière a été portée au front d'oxydation présenté *figure 4* qui sépare le sédiment vraisemblablement non ou peu altéré, de couleur sombre, de celui plus oxydé de couleur claire.

COMPORTEMENT DES ELEMENTS TRACES A L'ECHELLE DU PROFIL

Matériel et méthodes

Prélèvements et préparation des échantillons

La localisation au sein du profil des échantillons F1 à F5 est présentée *figure 1*. Il s'agit d'échantillons « composites » c'est

à dire correspondant au regroupement de 4 prélèvements d'environ 300 g chacun sur toute la hauteur de la couche afin d'obtenir un échantillon représentatif. L'échantillon F1 correspond à 4 prélèvements réalisés dans le matériau remplissant les fentes verticales de plusieurs cm de largeur de la couche de surface. L'échantillon F2 correspond à un matériau prélevé dans la couche de surface mais exclusivement au cœur des blocs de couleur sombre (*figure 4*). Ces deux échantillons ont été distingués en première approche, car ils sont considérés comme ayant connu des conditions physico-chimiques très différentes depuis la mise en dépôt du sédiment. L'échantillon F1 est effectivement régulièrement traversé par les eaux météoriques oxydantes alors que l'échantillon F2 est beaucoup moins exposé à l'oxydation et donc plus proche de l'état chimique initial du sédiment. Leur étude en parallèle devrait donc permettre de comprendre les transformations de ce dernier suite à la mise en dépôt dans l'hypothèse où F1 est le résultat de l'altération météorique de F2. La couche de litière enterrée n'a pas été caractérisée en raison de son épaisseur jugée trop faible pour jouer un rôle significatif sur la migration des polluants en profondeur.

Chaque échantillon a été séché à température inférieure à 40°C, tamisé à 2 mm et homogénéisé.

En plus de ces échantillons composites, des prélèvements de quelques grammes ont été effectués de part et d'autre du front d'oxydation présenté ci-dessus (*figure 4*). Ces prélèvements très ciblés tenant compte de la structure de la couche, ont pour but de quantifier la fraction des éléments transférés. Ils ont consisté à prélever des paires d'échantillons suffisamment proches l'un de l'autre pour considérer que leurs teneurs en éléments étaient très similaires avant toute différenciation due à l'altération. Une paire correspond à un échantillon prélevé dans la zone claire (échantillon « périphérie ») et à son homologue prélevé à quelques cm dans la zone sombre (échantillon « cœur »), comme illustré sur la *figure 4*. Cinq paires, issues de 5 blocs différents dispersés dans le profil, ont ainsi été prélevées et leurs teneurs en As, Se, P, Zn, Cd, Pb, Cu, Mn, Fe, Al et Ca ont été déterminées après dissolution à l'eau régale (soit 10 échantillons, chacun analysé en triplicat). Elles seront désignées par des lettres allant de A à E.

Déterminations physico-chimiques

La granulométrie sans décarbonatation a été déterminée par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA d'Arras selon la norme NF X 31-107 (tamisage à sec pour les sables, sédimentation en milieu aqueux pour les fractions argileuses et limoneuses, après



Tableau 1 - Caractéristiques des échantillons du profil pédologique. Les valeurs en italique correspondent aux écarts types de la valeur de gauche (unité identique).**Table 1** - Characteristics of soil profile samples. Values in italics correspond to the standard deviation of the left value (same unit).

Echantillon	F1	F2	F3	F4	F5
Origine	Couche de surface - remplissage de fissure	Couche de surface - cœur des blocs	0-10 cm sous litière	10-15 cm sous litière	Couche de teinte claire
pH eau	6,89	6,83	6,96	7,11	7,6
argile (g (100 g) ⁻¹)	17,4	18,2	20,8	35,8	34,4
Limons fins (g (100 g) ⁻¹)	52,4	59,8	13,8	25,5	53,4
Limons grossiers (g (100 g) ⁻¹)	20,5	20,4	18,5	20,8	5,3
Sables fins (g (100 g) ⁻¹)	5,6	1,5	46,3	17,6	2,9
Sables grossiers (g (100 g) ⁻¹)	4,1	0,1	0,6	0,3	4
C organique (g (100 g) ⁻¹)	5,8 <i>0,6</i>	5,7 <i>0,2</i>	<0,4 -	0,5 <i>0,1</i>	<0,4 -
carbonate (g (100 g) ⁻¹)	18,9 <i>0,1</i>	16,8 <i>0,3</i>	<0,3 -	4 <i>0,3</i>	40 <i>0,1</i>
As (mg kg ⁻¹)	4988 <i>48</i>	1478 <i>67</i>	143 <i>0,2</i>	69 <i>1,5</i>	16 <i>0,3</i>
Se (mg kg ⁻¹)	222 <i>34</i>	738 <i>10</i>	8 <i>0,7</i>	5 <i>1,0</i>	3 <i>0,7</i>
Zn (mg kg ⁻¹)	49202 <i>478</i>	74434 <i>2908</i>	3394 <i>117</i>	5143 <i>140</i>	7439 <i>202</i>
Cd (mg kg ⁻¹)	5148 <i>104</i>	20917 <i>29</i>	940 <i>69</i>	1332 <i>67</i>	3291 <i>252</i>
P (mg kg ⁻¹)	1555 <i>41</i>	1697 <i>17</i>	428 <i>36</i>	657 <i>2</i>	717 <i>38</i>
Pb (mg kg ⁻¹)	55306 <i>1374</i>	103486 <i>287</i>	845 <i>46</i>	384 <i>55</i>	113 <i>14</i>
Mn (mg kg ⁻¹)	374 <i>21</i>	301 <i>22</i>	124 <i>0,7</i>	196 <i>2</i>	238 <i>2</i>
Fe (mg kg ⁻¹)	38228 <i>8</i>	33883 <i>34</i>	17690 <i>22</i>	26911 <i>560</i>	7369 <i>75</i>
Ti (mg kg ⁻¹)	518 <i>0,5</i>	619 <i>198</i>	508 <i>59</i>	561 <i>61</i>	292 <i>10</i>
Cu (mg kg ⁻¹)	184 <i>0,7</i>	449 <i>56</i>	10 <i>0,4</i>	25 <i>0,3</i>	9 <i>0,4</i>
Al (mg kg ⁻¹)	29129 <i>1136</i>	20540 <i>1637</i>	16492 <i>586</i>	32692 <i>1405</i>	8117 <i>89</i>

traitement H₂O₂ et dispersion par l'hexamétophosphate de sodium). Le pH des échantillons solides a été mesuré selon la norme ISO 10390. Les teneurs en carbone organique et carbonate ont été déterminées par combustion et/ou attaque acide et analyse infrarouge du CO₂ dégagé (Schimadzu TOC 5000A solid sampler). Les teneurs pseudo-totales en éléments ont été déterminées par ICP-OES (Jobin-Yvon, 138 Ultrace) après mise en solution des échantillons solides par attaque à l'eau régale, accélérée par micro-ondes (CEM MarsX). Les limites de détection de l'ICP-OES étaient égales à 15 µg l⁻¹ pour Mn et Cu, 20 µg l⁻¹ pour As, Cd et Pb, 25 µg l⁻¹ pour Ti et Al, 75 µg l⁻¹ pour Fe et P, et 80 µg l⁻¹ pour Se et Zn. La quantité d'éléments échangeables dans les échantillons a été déterminée par une extraction (Ca(NO₃)₂), 0,01 M. Pour cela, 5 g de matériau équivalents secs sont mis en contact avec 50 ml de cette solution saline et agités par retournement pendant 3h00. Après ce délai, les flacons sont centrifugés (3000 g pendant 10 min). Le surnageant est filtré à 0,45 µm (membrane PVDF Millipore)

et analysé par ICP-OES après acidification à 1 % d'HNO₃. Ces extractions ont été réalisées en triplicat sur des parties aliquotes des échantillons solides.

Traitement statistique et exploitation des données

Les résultats obtenus sont interprétés sous forme de moyennes des concentrations des réplicats pour un échantillon donné. Les moyennes sont comparées entre elles par la méthode d'analyse de la variance à un critère (ANOVA) au moyen du logiciel STATGRAPHICS. Le critère retenu est ici la localisation dans le profil (échantillons de la « périphérie » ou du « cœur » d'un bloc).

Dans un premier temps, chaque moyenne issue de l'ensemble des échantillons du « cœur » a été comparée à son homologue calculée à partir des échantillons de la « périphérie ». L'objectif était d'identifier d'éventuelles tendances concernant les variations des concentrations des éléments. Dans un deuxième temps, pour affiner cette comparaison entre « cœur » et « périphérie », le même



traitement statistique a été appliqué sur les moyennes des triplicats de chacune des paires sans regroupement préalable. Lorsque le test statistique a révélé des différences significatives, un coefficient de variation permettant de traduire la perte (valeur négative) ou le gain (valeur positive) de l'élément entre le cœur et la périphérie a été calculé. Lorsque au moins 3 paires sur les cinq caractérisées ont montré des différences significatives et que tous les coefficients de variation calculés allaient dans le même sens (tous positifs ou tous négatifs), les données ont été prises en compte pour caractériser une tendance concernant l'élément : accumulation ou migration. Celle-ci est traduite par la valeur moyenne du coefficient de variation calculé. Si aucune différence significative n'a été constatée pour un élément donné, il est considéré non transféré.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La dénomination de chaque échantillon, le pH, la granulométrie et les teneurs en certains éléments obtenues après dissolution à l'eau régale sont présentés *tableau 1*. Les coefficients de variations indiqués en italique ont été calculés à partir des résultats obtenus sur les triplicats d'un échantillon moyen.

Les pH sont proches de la neutralité pour tous les échantillons avec toutefois une légère augmentation avec la profondeur. Les teneurs pseudo-totales indiquent une diminution importante en As, Se, Pb et Cu avec la profondeur (*tableau 1*). Les variations de teneur sont telles que cette diminution apparaît très sensible pour les matériaux séparés de la couche superficielle par la litière (*figure 1*). L'échantillon F5 contient 50 et 900 fois moins de Cu et de Pb respectivement que l'échantillon de surface F2. Au contraire, les concentrations en Cd et Zn, bien que plus faibles dans les horizons sous la litière que dans la couche de surface, augmentent ensuite avec la profondeur. L'hypothèse d'une migration en profondeur depuis la couche de surface de ces deux éléments sera discutée ci-dessous.

Les analyses granulométriques (*tableau 1*) montrent que les matériaux dont sont issus les échantillons F3, F4 et F5, sont de plus en plus fins avec la profondeur ce qui leur confère une plus grande réactivité de surface pouvant expliquer les teneurs en Cd et Zn plus élevées. D'autre part, la forte teneur en carbonate dans la couche de teinte claire (*tableau 1*), peut également être à l'origine d'une capacité de piégeage plus importante que les horizons précédents (Fuller et Davis, 1987 ; Papadopoulos et Rowell, 1988).

Les résultats des extractions au nitrate de calcium sont présentés *tableau 2*. De nouveau, Zn et Cd sont les éléments qui apparaissent les plus mobilisables dans le sens où ils s'échangent en forte proportion avec Ca. Les fractions les plus élevées sont observées dans la couche sur laquelle repose la litière (échantillon F3) puisque 24 % du Zn et 30 % du Cd présents dans l'échantillon sont mis en solution dans les conditions de l'extraction. Il s'agit pourtant de l'échantillon dont les teneurs obtenues après dissolution à l'eau régale pour ces deux éléments sont les plus

faibles parmi l'ensemble des échantillons prélevés lors de cette étude (*tableau 1*).

A l'opposé, la fraction de Cd extraite par la solution saline dans l'échantillon F5 est la plus faible de la série malgré une teneur totale supérieure à 3000 mg kg⁻¹. Cette très faible extractibilité de Cd par Ca dans les sols carbonatés est connue et serait due à la formation d'un co-précipité de type (Ca_(1-x),Cd_x)CO₃ et/ou d'une diffusion de Cd²⁺ dans le réseau de la calcite (Fuller et Davis, 1987 ; Papadopoulos et Rowell, 1988).

Concernant les échantillons de surface, il semble que la probable altération de F2 en F1 conduise à une augmentation de la fraction échangeable de Cd et Zn. Elle est particulièrement sensible pour Cd puisqu'elle passe de 2,3 % dans l'échantillon F2 à 13 % dans l'échantillon F1. Pour Zn, elle passe de 1,6 % dans F2 à 3,1 % dans F1.

Ces différences peuvent être attribuées à un taux de sulfures métalliques, qui sont des minéraux très peu solubles, plus important dans l'échantillon F2, moins altéré que l'échantillon F1. Toutefois, les teneurs extraites par la solution saline sont très supérieures à celles auxquelles il faudrait s'attendre dans le cas d'un contrôle des concentrations en solution uniquement du aux sulfures même dans l'échantillon F2. Il est probable que celui-ci soit d'ores et déjà en cours de transformation ou que d'autres composés que les sulfures soient présents dans le sédiment initial.

Les résultats concernant les analyses des prélèvements ciblés de part et d'autre du front d'oxydation sont présentés dans les *tableaux 3 et 4*.

Dans un premier temps, chaque moyenne issue de l'ensemble des échantillons du « cœur » a été comparée à son homologue calculée à partir des échantillons de la « périphérie ». Les résultats sont présentés dans le *tableau 3*. Ils montrent des différences significatives pour les teneurs en As, Fe et Cd entre le cœur et la périphérie des blocs (P = 0,004, P = 0,0017 et P = 0,013 respectivement). Ils indiquent que le matériau au contact direct des voies de passage des eaux météoriques est enrichi en Fe et As, et appauvri en Cd par rapport au matériau éloigné d'environ 3 cm du front d'oxydation perpendiculairement à la fente. Les différences pour les autres éléments ne sont pas significatives ce qui se comprend aisément à la lecture des coefficients de variation des concentrations totales des éléments déterminés, de l'ordre de 30 à 40 % (*tableau 3*).

Pour affiner cette comparaison entre « cœur » et « périphérie », le même traitement statistique a été appliqué sur les moyennes des triplicats de chacune des paires sans regroupement préalable. Les résultats sont présentés dans le *tableau 4*. Ces calculs confirment la diminution des teneurs en Cd attribuable au départ de cet élément dans la zone altérée. Toutes les paires montrent des différences significatives. Ce départ est estimé à environ 60 % de la teneur totale initiale du sédiment (*tableau 4*). L'accumulation de Fe et de As dans la zone d'altération est également confirmée (enrichissement de l'ordre de 35 % et 200 % respectivement).



Tableau 2 - Fractions en mg kg^{-1} et en % (rapportées à la teneur totale dans l'échantillon) de Se, Zn, Cd, Pb et Mn extraites par $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,01 M, dans les différents échantillons du profil. Les écarts types sont présentés en italique à droite de chaque valeur ($n=3$). L'absence de valeur signifie que les concentrations dans les extraits étaient inférieures aux limites de quantification de l'ICP-OES.

Table 2 - Fractions in mg kg^{-1} and in % (related to the sample total content) of Se, Zn, Cd, Pb and Mn extracted by 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, in the different samples of the profile. Standard deviations are in italics on the right of each value ($n=3$). Missing values indicate that the concentrations in extracts were below the determined quantification limit of the ICP-OES.

Echantillon	Dénomination	Se (mg kg^{-1})		Se (%)		Zn (mg kg^{-1})		Zn (%)		Cd (mg kg^{-1})		Cd (%)		Pb (mg kg^{-1})		Pb (%)		Mn (mg kg^{-1})		Mn (%)	
F1	Fissure	0,7	0,08	0,3	0,04	1512	13	3,1	0,03	685	16	13	0,31	24	1,6	0,04	0,003	11	0,06	2,8	0,06
F2	Cœur des blocs	0,4	0,03	0,05	0,004	1160	29	1,6	0,04	487	26	2,3	0,12	50	6,5	0,05	0,01	9,6	0,02	3,2	0,02
F3	0-20 sous litière	-	-	-	-	832	45	24	1,3	282	12	30	1,2	-	-	-	-	1,0	0,01	0,8	0,01
F4	20-25 sous litière	-	-	-	-	657	9	13	0,2	196	10	15	0,8	-	-	-	-	0,5	0,01	0,3	0,01
F5	Couche teinte claire	-	-	-	-	147	3	2,0	0,03	33	1,5	1,0	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-

Elle révèle de plus un appauvrissement d'environ 20 % en Zn du matériau altéré et un enrichissement en Cu de 10 % environ. Ce résultat est constaté dans 3 paires sur 5 analysées, les deux autres paires ne montrant pas de différence significative. Aucune différence significative n'est constatée concernant Pb, Al et P pour les cinq paires testées ce qui permet de conclure que ces éléments n'ont pas migré suite à l'altération. Enfin, le nombre de paires s'avère insuffisant pour apporter des conclusions sur la dynamique de Se, Ca et Mn.

Ces résultats sont cohérents avec les variations de couleurs observées sur le profil pédologique (figures 1 à 4 – l'enrichissement en Fe suite à la précipitation d'hydroxydes conduit à la couleur rouille le long des fissures) et avec le suivi de la chimie des eaux de la nappe perchée qui en conditions oxydantes, contiennent des teneurs de l'ordre de 500 mg l^{-1} et 100 mg l^{-1} de Zn et Cd respectivement, tandis que les teneurs en Pb et As sont de l'ordre de 3 mg l^{-1} et $20 \mu\text{g l}^{-1}$ respectivement (Lions, 2004). La plus forte mobilité de Zn et Cd dans les sols oxydés par rapport à des éléments comme Pb et Fe est connue (Ross, 1994). Les résultats sont également cohérents avec les conclusions des extractions chimiques. L'augmentation des fractions échangeables de Zn et Cd avec la profondeur est effectivement cohérente avec l'hypothèse d'une contamination postérieure suite à leur migration par voie aqueuse depuis les horizons de surface.

Ces résultats montrent également que l'augmentation des concentrations en Fe et As le long des fentes par rapport au matériau initial, est due à un apport de ces éléments depuis la surface de la couche très contaminée. Une autre explication de cet enrichissement serait de considérer qu'un des composants de la matrice disparaît localement du fait de l'altération. On peut penser notamment à la dissolution des sulfures et des carbonates ou

à la minéralisation de la matière organique. Mais cette hypothèse est invalidée d'une part parce que les teneurs en Ca et en carbone organique ne montrent pas un appauvrissement particulier de part et d'autre de ce front d'oxydation (tableaux 1 et 4), et d'autre part parce que certains éléments qui n'ont pas migré en profondeur comme Al, Pb et P, ne voient pas leurs teneurs augmenter dans le matériau altéré. Or, l'accumulation apparente des éléments non transférés aurait dû impliquer la multiplication de leurs teneurs par un facteur identique.

En conclusion, il doit donc exister des zones altérées appauvries en Fe et As dans la partie superficielle du dépôt. Solubilisés en surface, ces éléments se fixent en profondeur sur les parois des fentes certainement à la faveur d'une modification des conditions physico-chimiques. La forte affinité de As pour les oxydes de fer est largement documentée (Mench *et al.*, 1994 ; Boisson *et al.*, 1999 ; Lombi *et al.*, 2000 ; Dousova *et al.*, 2005). Probablement sous forme d'arsénopyrite dans le matériau initial, As est libéré dans la solution sous forme d'anions arsénite ou arséniate et rejoint les passages préférentiels des eaux météoriques avant de se fixer sur les parois des fentes de la couche de surface. Une étude fine de la spéciation de l'arsenic dans les solutions du profil, devrait permettre de confirmer ce scénario. La compétition des anions phosphate et sélénate avec les anions arséniate est également connue et peut-être à l'origine de la mise en solution des arsénates adsorbés ou inhiber leur adsorption (Zhang *et al.*, 2005 ; Jackson et Miller, 2000). Les résultats de cette étude montrent que ce mécanisme ne perturbe pas la fixation d'As par la précipitation d'oxydes de fer malgré la présence en quantité importante de P et Se (tableau 1). En définitive, la capacité des néoformations d'(hydr)oxydes de fer à fixer As est soulignée puisque la couche sur lequel repose les matériaux très contaminés ne contient que

Tableau 3 - Variations des teneurs en éléments obtenues après dissolution à l'eau régale (mg kg^{-1}) de part et d'autre du front d'oxydation (moyenne, +/- écart type, $n=30$).

Table 3 - Aqua regia elemental concentrations (mg kg^{-1} and %) for each part of the oxidation front (average values, +/- standard deviation, $n=30$).

Echantillons «cœur»	As	Se	Mn	Fe	Cu	Al	Zn	Cd	P	Pb
moyenne (mg kg^{-1})	2 004	1 111	360	30 338	782	18 450	89 186	23 346	1 871	114 647
écarts (mg kg^{-1})	612	339	151	3 683	223	5 333	29686	10 825	1 082	63 566
CV (%)	31	31	42	12	29	29	33	46	58	55
Echantillons «périphérie»	As	Se	Mn	Fe	Cu	Al	Zn	Cd	P	Pb
moyenne (mg kg^{-1})	6 023	1 271	333	48 071	847	23 024	88 642	8 616	2 747	151 912
écarts (mg kg^{-1})	1 403	401	32	4 237	234	4 799	26 076	3 641	640	39 806
CV (%)	23	32	10	9	28	21	29	42	23	26

Tableau 4 - Résultats du test statistique (ANOVA à un critère) et coefficient d'enrichissement (%) en élément calculé entre le cœur et la périphérie pour chacune des 5 paires (NS = non significatif).

Table 4 - Statistical results (ANOVA one factor) and enrichment coefficient (%) for each element calculated between the heart and the periphery for each couple (NS = not significative).

PAIRE	As		Se		Mn		Fe		Cu		Al	
	P	variation périphérie/cœur (%)	P	variation périphérie/cœur (%)	P	variation périphérie/cœur (%)	P	variation périphérie/cœur (%)	P	variation périphérie/cœur (%)	P	variation périphérie/cœur (%)
A	0,006	+ 189	NS	-	NS	-	0,017	+ 28	0,030	+ 9	NS	-
B	0,016	+ 148	NS	-	NS	-	NS	-	NS	-	NS	-
C	0,045	+ 202	0,035	+ 22	NS	-	0,038	+ 41	NS	-	NS	-
D	0,000	+ 328	NS	-	NS	-	0,000	+ 40	0,006	+ 9	NS	-
E	0,000	+ 204	0,011	+ 23	0,000	-16	0,000	+ 27	0,002	+ 13	NS	-
moyenne		214		-		-		34		10		-
écart		68		-		-		7		2		-

PAIRE	An		Cd		P		Pb		Ca	
	P	variation périphérie/cœur (%)	P	variation périphérie/cœur (%)	P	variation périphérie/cœur (%)	P	variation périphérie/cœur (%)	P	variation périphérie/cœur (%)
A	0,003	-21	0,003	-61	NS	-	NS	-	NS	-
B	NS	-	0,011	-52	NS	-	NS	-	NS	-
C	0,049	-23	0,031	-62	NS	-	NS	-	NS	-
D	0,000	-24	0,000	-73	NS	-	NS	-	0,018	-7
E	NS	-	0,000	-74	NS	-	NS	-	0,000	-19
moyenne		-22		-64		-		-		-
écart		1		9		-		-		-



16 mg kg⁻¹ d'As en comparaison des 3000 mg kg⁻¹ présents dans le matériau de surface.

CONCLUSION

Ces observations de terrains complétées par la détermination et le traitement statistique des teneurs obtenues après dissolution à l'eau régale des éléments permettent d'établir un scénario hypothétique de fonctionnement chimique actuel du sol. L'oxydation des sulfures est le mécanisme prépondérant à l'origine de la transformation géochimique du matériau. La présence de ces minéraux sulfurés, identifiés par DRX même dans le matériau de surface particulièrement sujet aux processus météoriques d'oxydation depuis sa mise en dépôt en 1976, indique qu'il n'a pas atteint un équilibre physico-chimique. Il constitue donc une source potentielle encore très importante d'éléments toxiques malgré les conditions favorables de pH et un taux de carbonate élevé. L'oxydation induit donc la lixiviation des éléments. Elle s'accompagne d'une dissolution des carbonates de calcium sans conséquence pour le moment sur le pouvoir tampon du matériau, puis d'une précipitation d'(hydr)oxydes de fer localement dans le profil, de gypse et de carbonate de plomb. Ces néoformations permettent une refixation satisfaisante des éléments à l'exception de Zn et Cd. Aucune zone capable de piéger ces deux éléments de façon durable n'a été mise en évidence et il est très probable qu'ils migrent plus profondément que la couche à la base du profil étudié. Si un scénario de réhabilitation par recouvrement de surface était retenu, il est possible qu'il conduise à la déstabilisation des associations Fe-As suite à la diminution du potentiel rédox. On devra donc s'assurer que le battement de la nappe ne puisse atteindre cette zone de forte mobilité pour As. Une étude fine de la spéciation des autres éléments qui s'accumulent le long des fentes comme As et Cu, ou qui ne sont pas transférés comme Pb et Se *a priori*, devrait permettre de mieux juger de la stabilité des néoformations avec le temps.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre de programmes de recherche du CNRSSP comprenant les thèses de Stéphanie Piou et Julie Lions. Les auteurs remercient les financeurs de ces programmes : membres et partenaires du GIP CNRSSP, Fonds européens de développement régional (FEDER), DIREN, ADEME et VNF. Les auteurs remercient également Patrice Piantone du BRGM pour la relecture de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- Allen H.E., Fu G. et Deng B., 1993 - Analysis of Acid-Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, pp. 1441-1453.
- Baize D. et Rossignol J.P., 1995 - Anthroposols. *In* Référentiel Pédologique. Coordinateur D. Baize et M-C. Girard. INRA Editions, pp. 95-98.
- Boisson J., Mench M., Vangronsveld J., Ruttens A., Kopponen P. et De Koe T., 1999 - Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives : evaluation by means of chemical extractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 30 pp. 365-387.
- Boyd N.A., Taylor K.G. et Boulton S., 1999 - Early diagenetic controls on contaminant geochemistry and mobility in urban water bodies : Salford Quays, Manchester. *Environ. Geochem. Hlth*, 21(4), pp. 317-322.
- Brunet J.-F., 2002 - Drainage minières acides. Document du BRGM 303. Editions BRGM. Cédérom EDV-DOC303.
- Calmano W., Hong J. et Förstner U., 1993 - Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Sci. Technol.*, 28 (8-9), pp. 223-235.
- Dousova B., Koloušek D., Kovanda F., Machovic V. et Novotna M., 2005 - Removal of As(V) species from extremely contaminated mining water. *Appl. Clay Sci.*, 28 pp. 31-42.
- Ellis S. et Atherton J.K., 2003 - Properties and development of soils on reclaimed alluvial sediments of the Humber estuary, eastern England. *Catena*, 52, pp. 129-147.
- Fuller C.C. et Davis J.A., 1987 - Processes and kinetics of Cd²⁺ sorption by a calcareous aquifer sand. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, pp. 1491-1502.
- Girondelot B., Bert V., Marseille F. et Laboudigue A., 2003 - Restoration of a metal polluted dredged sediment deposit. *Phytoremediation inventory, COST Action 837 View*. Ed: T. Vanek and J.P. Schwitzguébel. ISBN 80-86241-19-X. 68.
- Girondelot B., 2005 - Etude des conditions de développement et de l'impact de la végétation sur la mobilité et la biodisponibilité des éléments métalliques (Zn, Cd, Cu, Pb) présents dans un sédiment fortement contaminé. Rapport CNRSSP 04/09.
- Isaure M.P., Laboudigue A., Manceau A., Sarret G., Tiffreau C. et Trocellier P., 2001 - Characterisation of zinc in slags originated from a contaminated sediment by coupling μ -PIXE, μ -RBS, μ -EXAFS and powder EXAFS spectroscopy. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 181, pp. 598-602.
- Isaure M.-P., Manceau A., Geoffroy N., Laboudigue A., Tamura N., Marcus M.A., 2005 - Zinc mobility and speciation in soil covered by dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, pp. 1173-1198.
- Jackson B.P. et Miller W.P., 2000 - Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, pp. 1616-1622.
- Laboryrie H.P., 2001 - Environmental guidelines for confined disposal facilities for contaminated dredged material. *In* Management of contaminated sediments, Proceedings of the First International Conference on Remediation of Contaminated Sediments, S 1-2, Porta A., Hinchey R.E. et Pellei M. Ed., Venise, 10-12 octobre 2001, Battelle press., pp. 1-9.
- Lions J., 2004 - Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt. Expérimentations, étude in situ et modélisations. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Lombi E., Sletten R.S. et Wenzel W.W., 2000 - Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils. *Water Air Soil Poll.*, 124, pp. 319-332.
- Mench M., Vangronsveld J., Didier V. et Clijsters H., 1994 - Evaluation of metal



- mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed-silty soil. *Environ. Pollut.*, 86, pp. 279-286.
- Morse J.W. et Luther G.W., 1999 - Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20), pp. 3373-3378.
- Panfilii F., Manceau A., Sarret G., Spadini L., Kirpichtchikova T., Bert V., Laboudigue A., Marcus M.A., Ahamdach N. and Libert M.-F., 2005 - The effect of phytostabilisation on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy, and principal components analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, pp. 2264-2284.
- Papadopoulos P. et Rowell D.L., 1988 - The reactions of cadmium with calcium carbonate surface. *J. Soil Sci.*, 39, pp. 23-36.
- Ross S.M., 1994 - Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In *Toxic metals in soil-plant systems*, S.M. Ross, editor, pp 63-152.
- Salomons W., 1995 - Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *J. Geochem. Explor.*, 52, pp. 5-23.
- Stephens S.R., Alloway B.J., Carter J.E. et Parker A., 2001a - Towards the characterisation of heavy metals in dredged canal sediments and an appreciation of «availability»: two examples from the UK. *Environ. Pollut.*, 113, pp. 395-401.
- Stephens S.R., Alloway B.J., Parker A., Carter J.E. et Hodson M.E., 2001b - Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environ. Pollut.*, 114, pp. 407-413.
- Tack F.M.G., Callewaert O.W.J.J. et Verloo M.G., 1996 - Metal solubility as a function of pH in a contaminated dredged sediment affected by oxidation. *Environ. Pollut.*, 91(2), pp. 199-208.
- Tack F.M., Lapauw F. et Verloo M.G., 1997 - Determination and fractionation of sulphur in a contaminated dredged sediment. *Talanta*, 44, pp. 2185-2192.
- Zhang Y., Wang J., Amrhein C. et Frankenberger W.T., 2005 - Removal of selenate from water by zerovalent iron. *J. Environ. Qual.*, 34, pp. 487-495.