

IMPACTS DES SELS DE VOIRIES SUR LA MOBILITE DES METAUX DANS LES SOLS DE REMBLAIS URBAINS CONTAMINES

A.Bommel-Orsini & J.Ternisien
Chargées d'études en environnement, Sétra, MEEDDM, France
Amandine.Bommel@developpement-durable.gouv.fr

&

J-S.Dubé

Laboratoire de géotechnique environnementale, Ecole de technologie supérieure, Québec
Jean-sebastien.dube@etsmtl.ca

RÉSUMÉ

Ce travail étudie l'effet de sels dissous sur la mobilité de métaux dans des sols de remblais urbains pollués, à des concentrations proches du seuil autorisé relatif aux dépôts à neige de surface. Deux types de sols pollués, présentant des contaminations multi-métalliques, ont été testés, et mélangés avec des solutions de teneurs en sel croissantes. L'augmentation de la teneur en sel a clairement montré une remobilisation plus importante des métaux dans la phase aqueuse. Les concentrations en métaux mesurées dans les solutions de surnageant diminuent avec la teneur en sel entre 1 mol/L et 0,01 mol/L, mais atteignent, pour la plupart des métaux, un pallier à partir de 0,01 mol/L de NaCl. En dessous de cette concentration, l'effet observé est semblable à celui obtenu par un lessivage avec de l'eau. Des essais de mobilisation avec le chlorure de calcium ont montré un plus fort pouvoir de relargage des métaux que le NaCl, s'expliquant par un échange cationique plus efficace avec le Ca²⁺. Le choc de salinité a également été simulé. Son effet n'a été observé que dans quelques cas bien précis, et s'est traduit par une forte augmentation de la teneur en Cu, Pb et Zn dans le surnageant (du à un transport colloïdal). Les résultats montrent qu'il existe effectivement un risque de mobilisation des métaux lorsque ceux-ci sont présents dans le sol à des concentrations importantes. Outre l'évaluation hydrogéologique d'un site donné pour un dépôt à neige, celle de la mobilité des polluants est donc nécessaire, surtout si leurs concentrations sont proches des seuils d'acceptabilité environnementaux pour cet usage.

MOTS CLÉS

SELS DE VOIRIE / MOBILITE METAUX / REMBLAIS / SOLS CONTAMINES

1. INTRODUCTION

En période hivernale, l'entretien des routes est assuré grâce à l'épandage de sels de voirie permettant le déglçage et l'antiglaçage des chaussées. Le principal sel épandu est le chlorure de sodium (NaCl), mais le chlorure de calcium (CaCl₂) est également utilisé lorsque les températures sont particulièrement basses. Si ces techniques sont très efficaces pour assurer la viabilité hivernale du réseau routier, l'utilisation et le déversement de grandes quantités de sels dans le milieu naturel a des effets directs et indirects non négligeables sur l'environnement.

Afin de limiter l'impact environnemental et d'améliorer les mesures de gestion des sels de voirie, un programme de coopération a été mis en place entre le Ministère français de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer (MEEDDM), et le Ministère des Transports du Québec (MTQ). Dans le cadre de cette coopération, le Service d'Études sur les Transports, les Routes et leurs Aménagements (SETRA), en France, souhaite développer un **indice d'Impact Potentiel des Fondants Routiers (IPFR)**. Cet indice permettrait de caractériser et de hiérarchiser la vulnérabilité des différents milieux récepteurs traversés par les infrastructures routières, et d'optimiser les

pratiques de gestion du sel en fonction du niveau de risque. L'IPFR prendrait en compte plusieurs paramètres, notamment les caractéristiques des eaux souterraines et superficielles, des sols, de la faune et de la flore, mais aussi le type de chaussée, l'importance du trafic ou encore les quantités de sels épandues au cours de l'hiver. C'est dans le cadre de l'élaboration de cet indice que s'inscrit cette étude, l'objectif principal étant **d'évaluer l'impact des sels de voirie sur la mobilisation des métaux présents dans les sols contaminés.**

2. ETATS DES CONNAISSANCES

2.1. Les sels de voiries

Selon une estimation récente, environ 4,9 millions de tonnes de sels de voirie sont rejetées dans l'environnement chaque année au Canada, tandis qu'en France, la quantité de sel épandue annuellement varie entre 600 000 à 1,6 millions de tonnes selon la rigueur de l'hiver [13][8]. Les sels pénètrent dans le milieu naturel à la suite de leur entreposage, de leur utilisation, mais aussi de l'élimination de la neige enlevée des routes.

L'ion chlorure, qui résulte de la dissolution des sels déglaçants, est conservatif, c'est-à-dire qu'il n'est pas absorbé par le sol et n'est pas dégradé. Ainsi, l'épandage de sel de voirie entraîne une augmentation de la concentration en chlorure dans les eaux superficielles et souterraines.

La présence de chlorure en grandes quantités dans les eaux a un impact direct sur la faune et la flore. Si les effets toxiques aigus sur les organismes aquatiques n'apparaissent que pour des concentrations en chlorure relativement élevées, une toxicité chronique est observée pour des concentrations inférieures à 1 000 mg/L. De nombreux dommages ont été constatés sur la végétation dans les zones de ruissellement d'eaux fortement chargées en sels, et des changements de comportements ainsi que des effets toxicologiques ont été remarqués chez la faune mammifère et aviaire [8].

L'épandage de sels de voirie a également des effets nocifs sur les propriétés physiques et chimiques de sols : impact sur la structure, la perméabilité, le gonflement, le potentiel osmotique et la conductivité électrique [8]. D'autre part, les variations de salinité et de force ionique des eaux de ruissellement au cours des saisons peuvent avoir un effet sur la stabilité des contaminants présents dans les sols et sédiments, et leur remobilisation dans les eaux souterraines et superficielles [1][3][7][11][12].

2.2. Sols contaminés

Que ce soit lors de l'épandage des sels ou lors de l'entreposage de la neige issue des routes, les sels de voirie sont la plupart du temps mis en contact avec des sols et des sédiments déjà plus ou moins contaminés (sols en bordure de routes, chaussées,...).

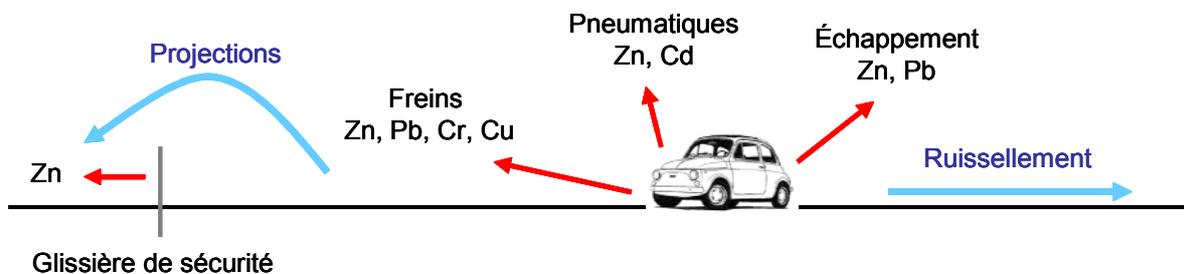


Figure 1 : Principales émissions de métaux liées aux infrastructures routières et au trafic [6]

De même, en milieu urbain, il existe de nombreux sites formés de remblais hétérogènes constitués de diverses matières résiduelles mélangées à des débris de démolition et à du sol remanié. De par leur origine et leur constitution, ceux-ci sont souvent contaminés par

toutes sortes de polluants, notamment les métaux lourds et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Or, en ville, ces remblais peuvent servir de zones de stockage pour la neige issue des routes et du déblaiement des stationnements. Lors de la fonte des neiges, des eaux chargées en chlorure et en sodium s'infiltrent et circulent dans ces remblais contaminés, ce qui peut entraîner la remobilisation de certains contaminants, notamment les métaux, leur transfert dans la phase aqueuse, et la contamination des eaux souterraines ou superficielles environnantes.

Il est donc important **d'évaluer le risque de relargage que ces « sources » de métaux représentent au contact des sels déglaçants**. Or très peu d'études ont été faites à ce jour sur le relargage salin à partir des remblais contaminés urbains car il est généralement considéré que la fraction mobile des métaux dans ces remblais est très petite par rapport à la concentration totale.

A noter, le risque de remobilisation des métaux dans la phase aqueuse dépend de nombreux paramètres, notamment du type de sol, sa composition, la nature des contaminants présents mais surtout la manière dont ils sont liés à la matrice solide (mécanismes de rétention des métaux dans les sols).

2.3. Influence des variations de salinité sur la mobilité des métaux

Les sols et les sédiments aux abords des routes sont soumis à des variations de salinité au cours des saisons. Le salage hivernal augmente fortement les quantités de sels des eaux interstitielles du sol, tandis qu'au printemps, le ruissellement des eaux de pluie provoque une brusque chute de salinité (choc salin). Ces **variations saisonnières peuvent avoir pour effet de modifier les conditions physico-chimiques du milieu et d'influencer les mécanismes de sorption, complexation et précipitation des métaux dans les sols**.

Divers travaux ont démontrés que le plomb, le cuivre et le chrome sont plus fortement liés aux colloïdes, tandis que le cadmium et le zinc sont remobilisés par échange ionique avec le sodium et conduisent à la formation de complexes avec l'ion chlorure [12]. La présence de sodium dans les sols ainsi que d'une faible concentration en électrolyte tend à augmenter la mobilité de la matière organique, ce qui peut accroître les risques de mobilisation des métaux complexés avec la matière organique et associés aux colloïdes [1].

D'autre part, le sodium participe largement à l'échange cationique, et les métaux fixés sur la matrice solide peuvent être remis en solution par échange avec les ions Na^+ . La présence de l'ion chlorure en solution peut faciliter cet échange ionique par la formation de complexes chlorés une fois les métaux désorbés par échange ionique [3].

L'ajout de sel peut, selon la nature du sol, modifier le pH du milieu, et ainsi avoir un impact sur les mécanismes de précipitation, adsorption et complexation.

Concernant les mécanismes de précipitation/dissolution, la solubilité diminue lorsque le pH augmente. Lorsqu'il a atteint un minimum, le pH peut augmenter à nouveau lorsque l'élément se trouve sous forme anionique [5].

Toutes ces études montrent que **ce n'est pas un, mais plusieurs mécanismes qui déterminent la mobilisation des métaux**, les principaux étant l'échange ionique, le transport colloïdal, la formation de complexes avec le chlorure et la complexation avec la matière organique. Leur importance relative est fonction du type de sol, de sa composition et du métal concerné.

2.4. Objectifs de l'étude

En conséquence, les travaux réalisés jusqu'à présent portent sur l'effet des augmentations et des diminutions de salinité des eaux en contact avec les sols contaminés, mais seulement une ou deux concentrations en NaCl ne sont testées à chaque fois.

Dans le cadre de l'élaboration de l'indice d'Impact Potentiel des Fondants Routiers, un des objectifs est d'**étudier la relation entre la concentration en sel appliquée à un sol contaminé d'une part, et les teneurs en métaux remobilisés dans la phase aqueuse d'autre part**. Ce travail permettra par la suite d'établir des valeurs seuils pour les concentrations en sels en deçà desquelles l'effet est semblable à celui de l'eau, en fonction de la contamination du sol sur lequel a lieu l'épandage de sels ou l'entreposage de neiges usées.

Les objectifs de cette étude ainsi que les moyens utilisés pour y parvenir sont synthétisés dans le tableau suivant :

Figure 2 : Objectifs de l'étude

<i>Objectif</i>	<i>Paramètre étudié</i>
Étudier le comportement des sols issus de remblais urbains contaminés et de friches industrielles et évaluer l'impact du degré de contamination	Essais réalisés avec deux types d'échantillons de sol provenant : - D'un remblai urbain contaminé avec plusieurs métaux; - d'une friche industrielle fortement contaminée par un métal en particulier.
Évaluer simplement le comportement du sol et la mobilité des métaux en fonction du temps	Variation du rapport sol/solution
Estimer les teneurs en métaux mobilisés en phase aqueuse en fonction de la concentration en NaCl	Variation des concentrations de NaCl
Comparer l'effet du NaCl et du CaCl ₂	Deux sels testés : NaCl et CaCl ₂

3. METHODOLOGIE

Le choix s'est porté sur une approche en mode statique. Celle-ci permet d'étudier les mécanismes de sorption et de précipitation des métaux tout en s'affranchissant de la composante hydrodynamique. Les conditions sont assez éloignées de la réalité, mais les **essais en batch** sont simples et rapides à mettre en œuvre. Ils permettent par ailleurs d'étudier les conditions d'atteinte de l'équilibre pour les mécanismes de relargage des métaux mis en jeu.

Dans ce type d'essai, plusieurs rapports sol/solution sont envisageables. Afin de déterminer celui qui permet de travailler dans les meilleures conditions (agitation correcte des tubes, valeurs de concentrations en métaux suffisamment grandes pour être exploitables), des essais préliminaires sont réalisés avec une solution de NaCl à 1 mol/L, et des rapports sol/solution de 1 :1, 1 :2, 1 :5 et 1 :10. Ces essais préliminaires permettent de fixer les rapports sol/solution utilisés par la suite à 1 :1 et 1 :5.

Les métaux présents dans les solutions issues des essais sont analysés avec un ICP – OES (Varian). Les métaux analysés sont le Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn et Zn. Les résultats obtenus pour le Sn étant trop aléatoires, ils ne seront pas présentés ici. D'autre

part, pour chaque métal, la concentration a été mesurée avec les cinq premières longueurs d'onde.

Les concentrations en métaux présentées dans les résultats sont calculées à partir d'une moyenne faite sur l'ensemble des longueurs d'ondes dont l'intensité permet d'observer un pic suffisamment clair sur les graphiques de l'ICP – OES. Les valeurs extrêmes ont été écartées, et les graphiques sont toujours représentés avec l'écart type calculé pour l'ensemble des triplicatas et des longueurs d'onde.

Les deux types de sol utilisés pour les essais ont été prélevés sur des remblais urbains à Québec et à Montréal. Le sol A correspond à la chaudière n°3 des échantillons de Québec et le sol B aux échantillons de Montréal. La teneur en métaux du sol a été déterminée à partir de six réplicats qui ont été analysés à l'ICP-OES après digestion acide à 108°C pendant 30 minutes et filtration à 45 µm selon la méthode du CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec)[4].

4. RESULTATS

4.1. Composition des sols étudiés

Les analyses ont révélé des compositions différentes pour les deux types de sols, et globalement, les teneurs en métaux du sol A sont plus élevées que celles du sol B, excepté pour le zinc et le chrome.

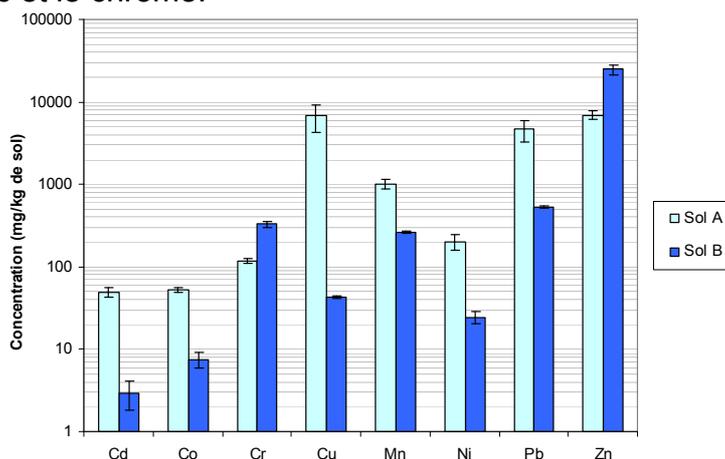


Figure 3 : Composition des deux sols pour les principaux métaux

Les analyses des deux types de sol révèlent des concentrations en métaux très élevées par rapport à la réglementation, surtout pour le sol A qui ne respecte la valeur seuil que pour le chrome. Le sol B est, dans l'ensemble, moins contaminé, mais sa teneur en zinc est près de cinq fois plus élevée que la limite autorisée.

Figure 4 : Teneurs en métaux des deux types de sols et valeurs seuils de la réglementation du Québec [9] (en mg/kg de sol)

	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Sol A	49,8	52,6	117,4	6 720	1 004	202	4 646	6 883
Sol B	3,0	7,6	327,0	43	259	25	530	24 875
Réglementation	5,0	50,0	250,0	100	1 000	100	500	500

4.2. Influence des variations du rapport sol/solution

Dans les essais en batch, le rapport sol/solution est un facteur qui conditionne la remobilisation des métaux présents dans le sol. Une première série de tests effectués sur le sol A a permis de fixer la valeur de ce paramètre pour la suite des expériences. D'autre

part, les résultats obtenus pour différents **rapports sol/solution traduisent l'évolution des mécanismes pour différentes échelles de temps** : plus le volume d'eau est important par rapport à la masse de sol, plus les résultats obtenus peuvent être représentatifs des phénomènes se produisant sur un grand laps de temps.

Les principaux résultats sont les suivants :

- Dans les deux essais (lessivage avec de l'eau distillée et avec de l'eau saline à 1mo/L), la quantité de métaux extraits à partir du sol A diminue quand le rapport sol/solution augmente : la quantité extraite est plus élevée pour un rapport sol/solution de 1 :10 que pour un rapport de 1 :1. En effet, plus la quantité de NaCl mis en contact avec une même masse de phase solide est grande, plus l'extraction de métaux est importante. De plus, les quantités extraites avec la solution de NaCl sont plus élevées qu'avec l'eau, sauf dans le cas du nickel pour lequel aucune grande différence n'est observée.
- Les résultats montrent que l'ajout d'une solution de NaCl entraîne des concentrations globalement plus élevées pour l'ensemble des métaux que l'ajout d'eau distillée. Le sel augmente la mobilité vers la phase liquide des métaux contenus dans le sol, ce qui peut poser un problème si les concentrations en métaux deviennent trop élevées dans les eaux de surface et souterraines, d'autant plus si l'eau du milieu est destinée à la consommation. Les valeurs seuils réglementées par le gouvernement du Québec pour les métaux dans les eaux souterraines destinées aux fins de consommation [10] sont synthétisées dans le tableau suivant, et les concentrations obtenues pour les lessivages avec de l'eau et du NaCl à 1 mol/L y sont comparées.

	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Critères pour l'eau souterraine	0,005	1	0,05	0,02	0,01	5
Lessivage par de l'eau	0,01	0,31	2,96	0,10	0,25	0,92
Lessivage par du NaCl à 1 mol/L	0,26	1,11	6,75	0,16	0,93	3,21

Figure 5 : Comparaison entre la réglementation et les valeurs obtenues lors des essais (en mg/L) – Sol A

Le sol étant issu d'un remblai contaminé, les concentrations de métaux en solution sont souvent supérieures aux valeurs seuils de la réglementation quelque soit le type de lessivage (eau ou NaCl). C'est le cas du Cd, du Mn, du Ni, et du Pb.

Cependant, dans certains cas, l'eau distillée n'entraîne pas de dépassement des seuils de réglementation du Québec, tandis que l'ajout de sel peut entraîner une mobilisation des métaux suffisante pour dépasser ces valeurs limites. Ainsi, la concentration en Cu reste inférieure à 1 mg/L dans le cas du lessivage par de l'eau, mais elle peut dépasser ce seuil s'il s'agit de NaCl (rapports sol/solution 1 :1 et 1 :2). Ces valeurs peuvent être encore plus importantes dans le milieu naturel puisque le rapport sol/solution est de l'ordre de 1 :0,15 au lieu des 1 :1 et 1 :2 des expériences. Les concentrations de certains métaux peuvent alors devenir critiques par rapport à la réglementation en vigueur.

4.3. Influence des variations de concentration en NaCl

Dans cette série d'essai, le rapport sol/solution est fixé à 1 :1 et 1 :5, et la concentration en NaCl varie entre 0,001 mol/L et 1 mol/L. Les concentrations en NaCl ont été choisies par rapport aux valeurs mesurées sur le terrain qui peuvent atteindre respectivement de 0,5 à 2,3 mol/L dans les eaux de ruissellement des routes et des entrepôts de sel.

- Rapport sol/solution 1 :1 : Globalement, la quantité de Mn, Zn et Cu mobilisés lors de l'ajout de la solution saline tend à diminuer avec la concentration en NaCl, et atteint un

palier autour de 0,01 mol/L. Des concentrations élevées en NaCl favorisent donc la remobilisation des métaux présents dans le sol, tandis que pour des concentrations plus faibles (< 0,01 mol/L), aucune différence n'apparaît clairement. Seules les concentrations en plomb ne varient pas vraiment avec l'augmentation de la teneur en sel. D'autre part, les concentrations en métaux sont sensiblement les mêmes après le choc salin, quelle que soit la concentration en NaCl initiale : l'effet du changement brutal de la force ionique (choc salin) n'est donc pas mis en évidence dans cette série d'essais.

- Rapport sol/solution 1 :5

- o Sol A : La tendance de diminution de la concentration en métaux avec la diminution de la teneur en sel est toujours observée, et le palier à 0,01 mol/L se confirme pour le Mn. Cependant, l'effet du choc salin est beaucoup plus marqué que dans la série d'essais précédente. En effet, pour des concentrations en NaCl initiales de 0,1 et 0,01 mol/L, une diminution brutale de la force ionique entraîne une nette augmentation de la concentration en Zn, Cu et Pb dans la phase aqueuse. En dessous de 0,001 mol/L, le phénomène n'est plus visible, le choc salin n'étant pas suffisamment important.
- o Sol B : étant beaucoup plus contaminé en Zn que le sol A, les concentrations obtenues après lessivage sont plus élevées que précédemment. Globalement, la même tendance que pour le sol A apparaît : la teneur en métaux est plus élevée pour les fortes concentrations en NaCl, et se stabilise à partir de 0,01 mol/L. Cependant, la différence observée entre l'eau salée et l'eau distillée n'est pas si marquée que pour le sol A, et pour certains métaux (Mn, Cu et Pb), les concentrations mesurées sont même quelquefois légèrement plus élevées avec l'eau distillée qu'avec la solution de NaCl. Concernant l'effet du choc salin, les différences ne sont pas significatives et les résultats ne permettent pas de conclure.

4.4. Variation de pH

Étant donné que la plupart des mécanismes de rétention des métaux dans les sols sont influencés par le pH du milieu, celui-ci a été mesuré pour les solutions de NaCl ajoutées ainsi que pour les mélanges sol/solution avec de l'eau et du NaCl à 1 mol/L.

Figure 6 : pH des solutions de NaCl

[NaCl] (mol/L)	0	0,001	0,01	0,1	1
pH	6,26	4,89	4,89	4,84	4,80

Les solutions salines ajoutées sont globalement plus acides que l'eau distillée, avec un pH de 4,8 en moyenne, mais la différence entre les quatre concentrations de NaCl est assez faible.

Figure 7 : pH des mélanges sol/solution à la fin des 1er et 2ème lessivages – Rapport sol/solution 1 :5 – Sols A et B

	Sol A		Sol B	
	H ₂ O	NaCl (1 mol/L)	H ₂ O	NaCl (1 mol/L)
1 ^{er} lessivage	7,85	7,89	8,01	7,98
2 ^{ème} lessivage	8,76	8,17	8,68	7,95

L'ajout d'une solution saline plus acide n'entraîne pas de diminution importante de pH dans le mélange sol/solution, ce qui peut être dû au pouvoir tampon du sol. Lors du

premier lessivage, les valeurs obtenues pour l'eau et pour l'eau salée sont similaires. Lors du deuxième lessivage avec de l'eau distillée (choc salin), une augmentation du pH est observée pour les deux sols. Globalement, le pH est plus faible si le sol a été préalablement lessivé avec le NaCl qu'avec l'eau. Cependant, il est étonnant d'observer une augmentation de pH entre le 1^{er} lessivage avec de l'eau, et le 2^{ème} lessivage avec de l'eau aussi. Peut-être un problème de calibrage de l'appareil entre les deux mesures pourrait expliquer ceci.

4.5. Influence des variations en CaCl₂

Les résultats obtenus pour cette série d'essais confirment le fait que plus le rapport est grand, plus les concentrations de métaux remis en solution sont importantes. Les teneurs obtenues pour le rapport 1 :5 sont dans l'ensemble plus élevées que celles obtenues pour le rapport 1 :10 (notamment pour le Zn, le Mn et le Cu). La concentration en Zn après lessivage par l'eau distillée n'a pas pu être mesurée car elle est en dessous du seuil de détection de l'appareil.

Globalement, plus la concentration en CaCl₂ est élevée, plus le relargage de métaux est important. La tendance est donc semblable à celle observée avec le NaCl. Cependant, la quantité de Zn mobilisé est beaucoup plus importante avec le CaCl₂. La différence entre ces valeurs étant de plus d'un facteur dix, il serait intéressant de refaire cette série d'essais pour confirmer ou non ces résultats.

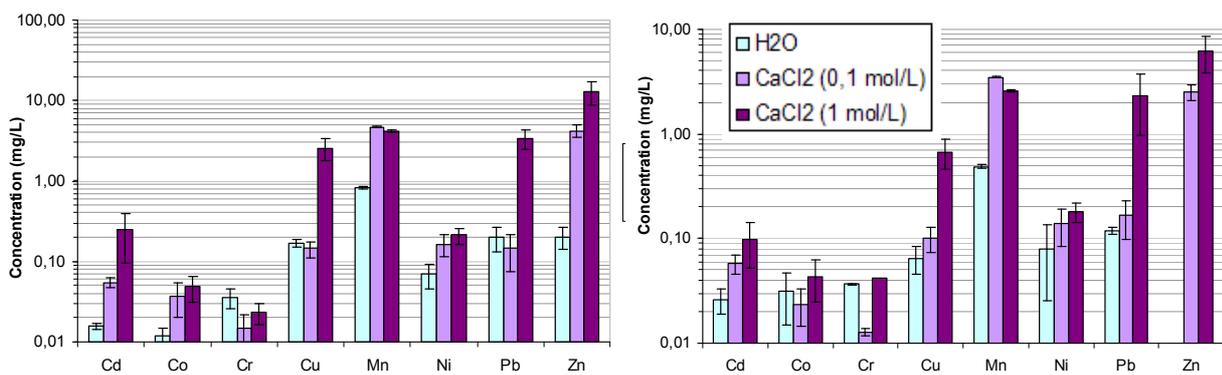


Figure 8 : Teneurs en métaux après un lessivage avec de l'eau, et deux concentrations de CaCl₂ – Sol A – à gauche : Rapport sol/solution 1 :5 – à droite : Rapport sol/solution 1 :10

Les valeurs pour le Cu, le Mn et le Pb sont similaires à celles obtenues avec le NaCl. Les concentrations obtenues pour le CaCl₂ et le NaCl sont reportées sur le graphique suivant, pour des concentrations en sel de 0,1 et 1 mol/L et un rapport sol/solution fixé à 1 :5.

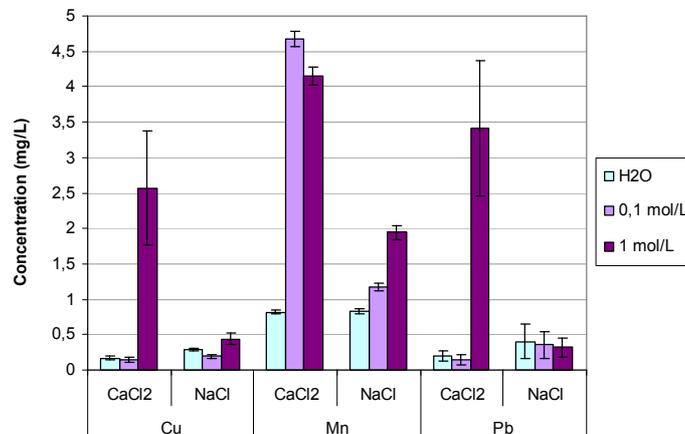


Figure 9 : Teneurs en métaux après un lessivage avec de l'eau, du CaCl₂ et du NaCl – Sol A – Rapport sol/solution 1 :5.

4.6. Conclusion

Les séries d'essais menées au cours de cette étude ont montré que l'ajout de NaCl ou de CaCl₂ sur les deux types de sol contaminés a provoqué un transfert des métaux de la matrice solide à la phase aqueuse plus important que l'ajout d'eau distillée. Les différences de concentrations mesurées en solution après lessivage sont moins visibles à partir d'une concentration en NaCl de 0,01 mol/L. D'autre part, le choc salin, c'est-à-dire le lessivage par de l'eau distillée après le lessivage par de l'eau salée, n'est observé que dans certaines conditions (rapport sol/solution 1 :5, concentrations en NaCl de 0,1 et 0,01 mol/L), et pour le sol A uniquement.

5. DISCUSSION

Cette dernière partie tente d'expliquer les résultats obtenus lors de ces essais en fonction des objectifs fixés (*Voir* paragraphe 2.4.).

5.1. Degré de contamination des sols de remblais urbains

Le sol A, issu d'un remblai urbain à Québec, est assez fortement contaminé par plusieurs métaux simultanément, tandis que le sol B est essentiellement contaminé par le Zn dont la teneur est près de cinq fois plus élevée que la limite autorisée. L'état des connaissances montre que ces sols sont beaucoup plus chargés en métaux que les sols utilisés pour les études antérieures. La différence de contamination entre les sols prélevés en bordure de routes et ceux issus de remblais urbains ou de friches industrielles est donc importante. Les résultats de l'étude ont montré que la remobilisation des métaux en phase liquide est un phénomène qui existe aussi dans ces milieux, et les métaux associés aux matières résiduelles ne sont pas si stables qu'ils n'y paraissent. **L'utilisation de tels sites pour le stockage de la neige usée peut donc présenter un risque pour les eaux souterraines et superficielles environnantes qu'il est important de bien évaluer.**

5.2. Variation de salinité du milieu

Afin d'expliquer les principaux mécanismes qui entrent en jeu dans la remobilisation des métaux observée au cours de ces expériences, deux situations seront distinguées : une augmentation de la concentration en NaCl et une brusque diminution de cette concentration, le choc salin.

Parmi les mécanismes présentés, le transport assisté par les colloïdes n'est probablement pas celui qui permet d'expliquer la remobilisation des métaux observée lors de l'ajout de NaCl. En effet, la force ionique est l'un des paramètres les plus influents sur ce phénomène, et c'est une diminution, et non pas une augmentation, qui provoque la mobilisation des colloïdes. Les principaux mécanismes qui peuvent intervenir ici sont donc : la précipitation/dissolution, l'échange cationique avec les ions Na⁺ et Ca²⁺, et/ou la complexation avec l'ion chlorure.

La précipitation/dissolution dépendant fortement du pH, elle ne semble pas être le mécanisme majeur de mise en solution des métaux puisque les valeurs du pH des mélanges de sol et de solution sont presque les mêmes lors du premier lessivage, quelle que soit la concentration en NaCl. Cependant, il a été vu que l'augmentation de la concentration en Na⁺ entraîne des échanges cationiques et libère ainsi les métaux initialement fixés sur la matrice solide. Ce mécanisme est renforcé par la présence de Cl⁻ qui permet la stabilisation des métaux en solution par complexation. Il semblerait que ça soit la combinaison de ces deux phénomènes qui explique le mieux la remobilisation des

métaux, ce qui signifierait que le Mn, le Cu, le Zn et le Pb sont en partie liés au sol par adsorption physique, et que les forces de liaisons sont relativement faibles. Cependant, aucune séquence préférentielle de relargage des métaux ne peut être clairement établie, les pourcentages d'extraction par rapport à la teneur initiale en métaux dans les sols étant relativement proches.

Figure 10 : Pourcentages d'extraction du Cu, Pb et Zn à partir du sol A, avec une solution de NaCl à 1 mol/L – Sol A – Rapport sol/solution 1 :5

Cu	Pb	Zn
2,34%	2,40%	3,83%

Le Zn semble cependant être le plus facilement relargué par rapport aux deux autres métaux, ce qui correspond davantage à l'ordre établi pour l'adsorption physique qu'à celui donné pour l'adsorption chimique. Ces valeurs vont donc dans le sens de l'hypothèse de l'échange cationique.

L'effet du choc salin n'apparaît que pour le sol A, avec un rapport sol/solution 1 :5, pour des échantillons qui ont été préalablement mélangés avec une solution de NaCl à 0,1 et 0,01 mol/L, et pour le Zn, le Cu et le Pb. Dans tous les autres cas, aucune différence avec l'eau distillée n'est observée. Ces résultats peuvent s'expliquer principalement par des phénomènes liés à la manipulation lors des expériences. Les essais en colonne permettraient sans doute d'éviter les problèmes rencontrés (centrifugation non suffisante) tout en intégrant l'aspect hydrodynamique, et les résultats seraient peut-être plus représentatifs. Même si le choc salin est plus difficile à simuler, les essais en batch donnent cependant un bon aperçu de l'effet des augmentations de concentrations en NaCl.

Dans le cas où le choc salin provoque une augmentation de la teneur en métaux, l'hypothèse du mécanisme de remobilisation des colloïdes est la plus probable. En effet, l'état des connaissances a montré qu'une brusque diminution de la salinité induit des modifications de forces d'interaction entre les particules colloïdales du milieu poreux et la matrice solide, entraînant ainsi une déstabilisation des colloïdes et de métaux qui y sont liés [7]. Cela signifierait qu'une partie du Zn, du Cu et du Pb est fixée aux colloïdes. Une étude simultanée de l'effet des variations de salinité, du transport colloïdal et de la matière organique permettrait de confirmer ou non cette hypothèse.

5.3. Relation entre le rapport sol/solution et le facteur temps

La quantité de métaux extraite en mg/kg de sol est plus élevée pour un rapport sol/solution de 1 :10 que de 1 :1. Or plus le volume d'eau est important par rapport à la masse de sol, plus la surface d'échange est grande, et les mécanismes de désorption peuvent se produire plus facilement. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse précédente selon laquelle l'un des mécanismes majeurs de mobilisation des métaux serait l'échange cationique.

D'autre part, nous pouvons supposer qu'un rapport sol/solution de 1 :10 sera plus représentatif de ce qu'il peut se produire à long terme. Un rapport de 1 :1, plus proche du rapport réel du sol dans son état naturel de 1 :0,16, correspondra davantage au court terme. En effet, dans le milieu naturel, pour qu'un grand volume d'eau circule dans le sol, il faut plus de temps que pour un petit volume. Les résultats sont d'ailleurs cohérents avec cette hypothèse puisque si les concentrations en métaux dans la phase liquide sont plus faibles pour un rapport 1 :10, c'est l'inverse qui est observé pour la quantité de métaux extraite : plus le temps passe, plus les sols sont lessivés et les contaminants emportés dans la phase liquide.

Enfin, les valeurs des concentrations en métaux, exprimées en mg/L, montrent qu'avec une circulation d'eau saline dans le sol sur un grand laps de temps, il est possible d'obtenir une concentration en solution « à l'équilibre » qui est plus petite que la concentration en solution à des temps très courts. Concrètement, il se produit d'abord un lessivage, puis un relargage à plus long terme. Les mécanismes mis en jeu peuvent être différents selon l'échelle de temps prise en compte, mais les résultats obtenus ici ne permettent pas de les identifier.

5.4. Comparaison entre l'effet du NaCl et du CaCl₂

A de fortes concentrations (1 mol/L de sel), le chlorure de calcium provoque une remobilisation des métaux en solution beaucoup plus importante que le chlorure de sodium. Cependant, les essais ont été effectués avec des solutions à 0,1 mol/L et 1 mol/L de sel, mais la concentration en chlorure du milieu n'est pas la même dans les deux cas : une solution à 1 mol/L de CaCl₂ correspond à une concentration en chlorure de 2 mol/L. A concentrations égales, il y a donc deux fois plus d'ions chlorure en solution avec du CaCl₂ qu'avec du NaCl. La différence de résultats observée peut s'expliquer par une concentration en chlorure plus élevée, ce qui pourrait confirmer l'importance du rôle des ions Cl⁻ lors de la formation de complexes avec les métaux remis en solution par échange cationique.

6. CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'évaluer l'impact des variations de concentrations en sels de voirie sur la mobilité des métaux présents dans les sols contaminés autres que ceux issus des bords de routes ou des bassins de décantation d'eaux pluviales. Ainsi, deux types de sols issus de remblais urbains contaminés et de friches industrielles ont été utilisés pour des essais dans lesquels ils ont été mélangés avec des solutions de teneurs en sel différentes. La contamination de ces sols est largement supérieure à celle observée dans les études effectuées jusqu'à présent.

Il est apparu que plus le volume d'eau est important par rapport à la masse de sol, plus la quantité de métaux extraite du sol est élevée, et plus la concentration en métaux dans le surnageant est faible. Les valeurs de pH mesurées, ainsi que les résultats obtenus pour les différents rapports sol/solution, laissent supposer que les principaux mécanismes qui entraînent cette mobilité des métaux sont l'échange cationique avec les ions Na⁺ et la formation de complexes avec le chlorure.

Le choc de salinité a également été simulé, mais l'effet n'a été observé que dans quelques cas bien précis, pour certaines concentrations en NaCl, un seul rapport sol/solution et un seul type de sol. Il semblerait que les conditions expérimentales ne permettent pas de reproduire correctement la brusque chute de salinité du milieu. Cependant, lorsqu'il a été observé, l'effet s'est traduit par une forte augmentation de la teneur en Zn, Cu et Pb dans le surnageant. Ce phénomène s'explique essentiellement par un transport assisté par les colloïdes puisqu'une diminution de la salinité du milieu et donc de la force ionique provoque une déstabilisation des colloïdes et un entraînement des métaux qui y sont fixés dans la phase aqueuse.

Des essais en colonne permettraient de mieux simuler le choc de salinité et de vérifier les résultats obtenus tout en tenant compte de l'aspect hydrodynamique. D'autre part, un suivi en parallèle de la matière organique et des colloïdes permettrait de mieux comprendre les mécanismes de rétention des métaux dans le sol. D'autres types de sols pourraient

également être testés de la même manière afin de voir si le pallier observé à 0,01 mol/L de chlorure de sodium se confirme. Enfin, le même type d'essais pourrait également être approfondi avec le chlorure de calcium puisque celui-ci est aussi utilisé pour le déglacage des voiries, et a montré dans certains cas, un plus fort pouvoir de relargage des métaux que le chlorure de sodium.

RÉFÉRENCES

- [1] Amrhein, C., J.E. Strong et P.A. Mosher (1992). «Effect of Deicing Salts on Metal and Organic Matter Mobilization in Roadside Soils». *Environmental Sciences Technology*, 26(4), 703-709 p.
- [2] Bäckström, M., S. Karlsson et B. Allard (2002). «Metal leachability and anthropogenic signal in roadside soils estimated from sequential extraction and stable lead isotopes». *Environmental Monitoring and Assessment*, 90(1-3), 135-160 p.
- [3] Bäckström, M., S. Karlsson, L. Backman, L. Folkesson et B. Lind (2004). «Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment». *Water Research*, 38(3), 720-732 p.
- [4] Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (2003). «Détermination des métaux et du phosphore dans les sédiments : méthode par spectrométrie au plasma d'argon après minéralisation acide». MA. 205 – Mét/P 1.0. Ministère de l'Environnement du Québec, 18 p.
- [5] Deschamps, T., M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem et M. Mbonimpa (2006). «Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : Cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels». *VertigO - La revue en Sciences de l'Environnement*, 17(2), 11 p.
- [6] Durin, B. (2006). «Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques». Thèse de doctorat de l'Université de Nantes, Ecole Doctorale Mécanique, Thermique et Génie civil, Nantes, 394 p.
- [7] Durin, B., B. Béchet, M. Legret et P. Le Cloirec (2005). «Mobilisation par changement de salinité des métaux lourds d'un sédiment de bassin d'infiltration». *La Houille Blanche*, 5, 19-25 p.
- [8] LCPE (2001). «Liste des substances d'intérêt prioritaire - Rapport d'évaluation : Sels de voirie». Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999) *Environnement Canada*, 204 p.
- [9] Loi sur la qualité de l'environnement du Québec (2008). Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains.
- [10] MDDEP (1998). Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés - Annexe 2 : Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines. Ministère du Développement durable de l'Environnement et des Parcs
- [11] Norrström, A.-C. et E. Bergstedt (2001). «The impact of road de-icing salts (NaCl) on colloidal dispersion and base cation pools in roadside soils». *Water, Air, and Soil Pollution*, 127(1-4), 281-299 p.
- [12] Norrström, A.C. (2005). «Metal mobility by de-icing salt from an infiltration trench for highway runoff». *Applied Geochemistry*, 20(10), 1907-1919 p.
- [13] SETRA (1993). «L'eau et la route. Volume 3 : la gestion de la route». Document technique. 3. 76 p.