

APPLICATION DES TESTS DE LIXIVIATION (NF X31-210) A DES ROCHES GRANITIQUES

Chantal Peiffert et Michel Cuney*

Centre de recherches sur la géologie des matières minérales et énergétiques et GdR CNRS

Cette étude se propose de comparer les seuils de concentration en éléments toxiques fixés par les normes légales industrielles avec les quantités de matières libérées par des matériaux naturels lors de l'application des tests de lixiviation. Les échantillons choisis pour cette étude sont un granite sain et un profil pédologique sur un massif granitique. Le granite sain et le profil pédologique ont été sélectionnés pour leur représentativité (Correns et al., 1978), leur teneur élevée en certains éléments considérés comme toxiques (mais correspondant toutefois à des volumes de matériaux importants) et leur degré d'altération.

Leaching tests of natural materials (granites) were carried out according to the experimental procedure recommended by the AFNOR NF X31-210 French standard relative to the characterization of ultimate industrial stabilised waste. The rocks were selected for : (i) their representativity of the main granite types outcropping at the earth's surface, (ii) their higher content in some elements compared to average compositions considered as toxic, however corresponding to important volumes of material (granite), (iii) their degree of alteration (samples have been selected in the B and C horizons of a soil profile developed on a granite rock). The cations solubilized into the aqueous solutions after leaching test were analyzed by ICP-MS. Fifteen metallic elements were determined : Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Au, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb, Th and U. Results of the cation analyzes allowed : (i) to estimate the leachability of the main toxic elements in granite rocks, (ii) to determine the different parameters controlling the solubility of these elements, (iii) to compare these results with the standard imposed to the industry for ultimate stabilized wastes. The most easily leached elements were Mn, As and U in altered or fresh granites. The main parameters controlling the solubilization of a given element were : the texture of the rock (mainly the grain size), the nature of the mineral phase in which the element was incorporated and the degree of alteration of the material. The concentrations obtained in the leachates were in the range 0.0001 - 32 mg/kg of matter.

INTRODUCTION

Les seuils de concentration à ne pas dépasser dans les lixiviats sont les suivants (arrêté du 18/12/92 relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés pour les installations nouvelles, Journal officiel de la République française, norme Afnor X31-210) :

- Cr < 5 mg/kg de matière
- Pb < 50 mg/kg de matière
- Zn < 250 mg/kg de matière
- Cd < 25 mg/kg de matière
- Ni < 50 mg/kg de matière
- As < 5 mg/kg de matière
- Hg < 5 mg/kg de matière

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Le mode opératoire est fixé par la norme Afnor X31-210 (Normalisation Française-Essai de lixiviation, arrêté du 18/12/92 relatif à l'entreposage des déchets industriels stabilisés dans des sites de stockage, Royal). L'échantillon solide de départ est un prélèvement de roche de granulométrie généralement supérieure à 10 cm, sauf pour les prélèvements de roche altérés. Une partie de la roche est gardée comme témoin, le reste est broyé (granulométrie inférieure à 4 mm, sans séparation des fractions les plus fines) de façon à obtenir une quantité suffisante de matière pour les expériences. La procédure expérimentale de lixiviation définie par la norme Afnor nécessite 100 g de matière solide. La température de mise en contact est celle du laboratoire (20-25°C). L'échantillon solide est déposé dans un flacon de deux litres dans lequel on verse un litre d'eau déminéralisée. Le flacon est placé horizontalement pendant 16 heures sur un agitateur à plateau de fréquence d'agitation de 60 tours/min. Au terme des 16 heures de mise en contact, le lixiviât est filtré sur une membrane de diamètre de pore 0,45 µm. Ensuite, le pH du lixiviât est mesuré. Trois lixiviations successives sont réalisées pour tous les échantillons. Le solide est récupéré après chaque essai et séché dans une étuve à 100°C jusqu'à évaporation de l'eau résiduelle. L'essai de lixiviation est renouvelé sur le solide récupéré.

L'analyse des solides avant lixiviation est effectuée par ICP-MS

(Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy) pour les éléments en trace (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb, Th et U) et ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) (Al, Si, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P).

Dans les lixiviats les mêmes 15 éléments en trace sont analysés par ICP-MS (Rosin, 1993). Les concentrations cumulées des trois lixiviations sont exprimées en terme de fractions solubilisées ou fractions lixiviables par kilogramme de matière.

RÉSULTATS

Le granite sain VB 120

La roche dénommée VB 120 est un granite ne présentant pas d'altération particulière appartenant au Massif des Ballons situé dans les Vosges Méridionales (Pagel, 1981). Elle est représentative de la composition moyenne d'un massif rocheux affleurant sur plus de 200 km². Il s'agit par ailleurs d'un type de granite très répandu dans le socle cristallin hercynien européen (Vosges, Massif central, Massif armoricain, Erzgebirge...). Cette roche est à grain grossier (5 mm à plusieurs cm) et essentiellement composée de quartz, feldspath potassique (en grands phénocristaux roses), plagioclase, biotite et amphibole. Les minéraux accessoires sont : sphène, magnétite, uranothorite, épidote, zircon, apatite, ± ilménite, ± uraninite ± sulfures.

La composition des échantillons solides avant lixiviation est présentée dans le tableau 1. Les concentrations en éléments métalliques solubilisés dans les trois lixiviations et la fraction soluble cumulée sont données tableau 2.

Les roches altérées (Profil pédologique 13)

Les échantillons sélectionnés sont des granites ayant subi une altération de surface (altération pédologique). Le granite ayant subi l'altération présente une composition voisine de VB 120. Ils ont été prélevés dans les horizons B et C qui correspondent chacun à un degré d'altération différent mais qui présentent encore une proportion de roche désagrégée dominante. L'horizon A, constitué essentiellement de matiè-

Tableau 1 : Composition des échantillons solides avant lixiviation : Profil pédologique 13 (B1h, B2h, C, Bd Fe) et Granite VB 120

	13 B1h %	13 B2h %	13 C %	13 Bd Fe %	VB 120 %
SiO ₂	59,54	63,3	68,36	70,15	65,68
Al ₂ O ₃	12,11	13,25	14,35	12,22	14,242
Fe ₂ O ₃	4,09	2,44	2,85	3,82	3,9
MnO	0,04	/	0,02	0,05	0,06
MgO	1,66	1,6	1,7	0,99	2,37
CaO	0,88	0,83	1,04	0,51	2,91
Na ₂ O	1,8	2,28	2,93	2,04	3,06
K ₂ O	5,05	5,46	6,15	5,97	4,91
TiO ₂	0,77	0,45	0,47	0,36	0,44
P ₂ O ₅	0,18	0,28	0,26	0,23	0,27
P.F.	13,53	9,73	1,5	3,29	1,19
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
As	12,4	25,3	8,7	33,9	4,5
Ba	942	1093	1261	1232	1193
Be	6,77	8,03	6,77	8,2	5,08
Co	5,5	5,6	6,51	9,6	9
Cr	115	114	76,5	67,4	89
Cu	2,8	7,2	4,37	6,7	8
Ga	21,4	17,9	22,0	16,6	25
Mo	0,3	0,2	0,08	0,2	12
Nb	23,4	16,6	15,2	16,5	7
Ni	22,1	25,3	24,5	17,5	36
Rb	246	297	357	315	331
Sr	197	229	260	243	422
Th	24,4	43	22,9	26	49
U	8,1	12,8	7,17	10	17,04
V	48,1	34,6	34,0	29,5	71
Y	13,0	16,1	15,4	13,6	14
Zn	43,9	45,8	62,5	33,5	28
Zr	383	339	226	342	174

/ : Inférieur à la limite de détection

Tableau 2 : Fraction soluble cumulée des éléments métalliques obtenus pour les trois lixiviations successives des différents horizons du profil pédologique granitique (13 BdFe, C, B2h, B1h) et du granite sain VB 120

	13 Bd Fe	13 C	13 B2h	13 B1h	VB 120
Fraction solubilisée (mg/kg de matière)					
Cr	0,00982	0,00253	0,06034	0,16278	0,0060
Mn	32,1012	0,5846	3,2074	24,5494	0,0933
Co	0,2119	0,000513	0,0258	0,1777	0,0005
Ni	0,00847	0,01487	0,04545	0,0562	/
Cu	/	/	0,00588	/	0,0158
Zn	/	/	0,1114	0,3916	0,1291
As	0,00641	0,01976	0,0153	0,01826	0,0454
Mo	/	0,00144	/	/	0,1283
Ag	/	0,000178	/	/	0,0002
Cd	/	/	/	/	/
Sb	0,00570	0,005771	0,00797	0,01034	0,0022
Hg	0,00125	0,000593	0,00226	0,00607	0,0063
Pb	0,1549	0,0493	0,1565	0,1247	0,0362
Th	0,01420	0,0286	0,02693	0,0386	0,0204
U	/	/	/	/	0,0228

/ : Inférieur à la limite de détection

re organique, n'a pas fait l'objet d'expériences. Les échantillons ont été prélevés sur le granite des Crêtes des Vosges. Les caractéristiques de ce profil sont montrées sur le schéma 1 (Gueniot, 1983). Il s'agit d'un sol développé sur une arène remaniée, ayant subi l'action périglaciaire (tassement, fracturation, etc.). Ce sol présente deux horizons particuliers :

- un horizon d'accumulation organique à la base du profil (B2h)
- un horizon placique correspondant à une accumulation d'oxydes de fer (BdFe).

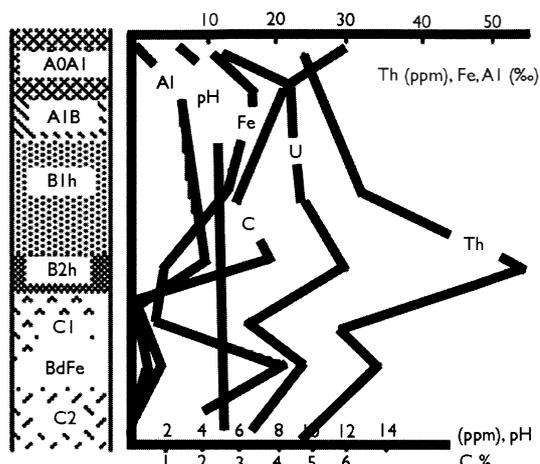
Ce profil présente deux fortes anomalies uranifères dans les horizons organique (B2h) et oxydé (BdFe). Ce type de profil des sols plus évolués est hydromorphe (stagnogley). Les argiles sont du type illites et chlorites dominantes.

Les différents horizons étudiés le long de ce profil sont : B1h, B2h, C1 et BdFe. Les compositions des échantillons solides avant lixiviation sont présentées dans le tableau 1. Les fractions solubles cumulées sont données tableau 2.

DISCUSSION

Dans le cas du granite VB 120 ne présentant pas d'altération particulière, les éléments les plus facilement lixiviés sont Zn, Mo, Mn, Th et U (tableau 2, figure 1). Les fractions cumulées sont respectivement égales à 0,129 - 0,128 - 0,09 - 0,020 et 0,022 mg/kg de matière.

Le long du profil pédologique 13, il y a une augmentation de la fraction soluble cumulée avec l'élévation du degré d'altération (de l'horizon C à l'horizon B1h) pour la plupart des éléments (Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Sb, Hg) bien que les valeurs



A0A1 (0-15 cm) : Litière (décomposition peu rapide), humus de type Moder, structure en microagrégats, nombreuses racines.
 A1B (15-25 cm) : Horizon de transmission.
 B1h (25-65 cm) : Horizon organo-minéral brun, structure microagrégée, texture sablo-limoneuse.
 B2h (65-70 cm) : Horizon peu sableux.
 C1 et C2 (> 70 cm) : Arène sableuse héritée, beige, absence de racine.
 Bd Fe (100-105 cm) : Horizon brun-rouille sableux, peu épais et festonné.

Figure 1 : Profil pédologique (échantillon 13) (d'après Gueniot 1983)

obtenues soient généralement inférieures à celles observées pour le granite sain VB 120 (tableau 2, figure 1). La fraction soluble cumulée la plus importante est toujours celle de Mn pour les différentes couches étudiées. La lixiviation de Mn est 40 fois supérieure pour B1h par rapport à C. La croissance de la teneur en Mn obtenue dans chacun des essais de lixiviation réalisés successivement avec des échantillons de l'horizon C, B2h et B1h est directement corrélée avec le degré de transformation de la roche initiale. Le Mn est très disponible pour une mise en solution dans l'horizon B des sols, il l'est beaucoup moins dans la roche peu altérée (horizon C) et encore moins dans les granites sains (SE 13). L'horizon BdFe se comporte pour la majorité des éléments (Cr, Mn, Co, Sb, Pb, Th) plutôt comme un horizon B malgré sa localisation au sein de l'horizon C. En effet, les fractions solubles cumulées observées dans ces deux couches (BdFe et B1h) sont du même ordre de grandeur notamment pour Mn (32 et 24,5 mg/kg de matière) et Pb (0,15 et 0,12 mg/kg de matière).

Pour l'horizon C du profil pédologique 13, les fractions solubles cumulées des éléments ne dépassent pas 5.10⁻² mg/kg de matière ou ne sont pas mesurables (hormis pour Mn). Elles sont généralement très inférieures à celles obtenues pour un granite non altéré (VB 120). Il apparaît donc que les éléments solubles dans ce type de roches altérées ont déjà été lessivés en grande partie par les eaux météoriques lors de l'altération pédologique.

CONCLUSION

La comparaison de ces seuils réglementaires avec les fractions solubilisées déterminées pour les différents matériaux naturels sélectionnés dans le cadre de cette étude (granites sains ou altérés) sont généralement de 100 à 10 000 fois plus

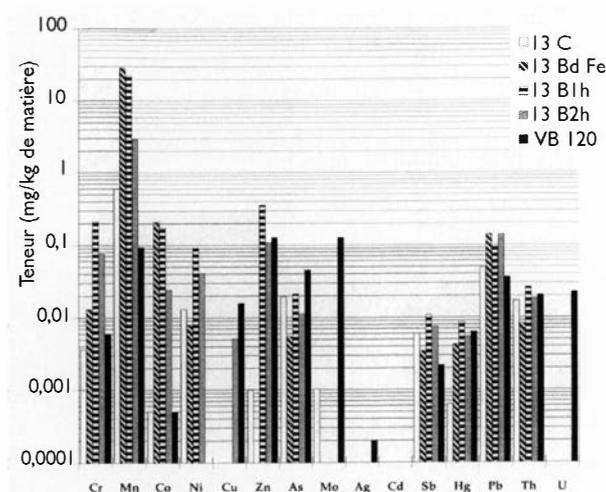


Figure 2 : Fraction soluble cumulée pour les échantillons du profil pédologique 13 (horizons C, BdFe, B1h et B2h) et le granite sain VB120

faibles que les seuils de concentration fixés par la norme Afnor X 31-210. Parmi toutes les analyses effectuées sur ces roches (VB 120, 13 : profils pédologiques couvrant les horizons B et C), seules les teneurs en Mn dissous dépassent 0,5 mg/kg de matière. Les teneurs des différents éléments métalliques sont inférieures à 0,1 mg/kg de matière dans le cas du granite sain VB 120. Les concentrations en Cu, Zn, Mo, Hg et U (comprises entre 0,01 et 0,1 mg/kg de matière) obtenues lors des lixiviations du granite sain VB 120 sont de 10 à 100 fois plus concentrées que les teneurs observées dans les lixiviats de l'horizon 13 C. Ces différences sont dues en partie à des teneurs plus importantes dans la roche de départ (cas de Mo, U et As) mais résultent surtout d'un lessivage préalable de l'horizon 13 C par les eaux météoriques. Les fractions solubles cumulées en éléments métalliques tels que Cr, Mn ou Co résultant de lixiviations des horizons granitiques altérés (13 B2h, 13 B1h et 13 BdFe) sont légèrement supérieures à celles résultant de la lixiviation de roches saines ou peu altérées telles que les granites VB 120 ou 13 C où les phases minérales sont stables et peu solubles dans les conditions des tests de lixiviation.

*** C. Peiffert et M. Cuney**

Centre de recherches sur la géologie des matières minérales et énergétiques et GdR CNRS-CREGU 077 BP 23, 545001 Vandœuvre-lès-Nancy

Bibliographie

Correns C.W., Shaw D.M., Turekian K.K et Zemann J. (1978) *Handbook of Geochemistry* Vol : II 1-5. éditions K.H. Wedepohl ; Springer-verlag Berlin - Heidelberg - New-York
 Gueniot B. (1983) *Distribution et modes de fixation de l'uranium dans les grands types de pédogénèses climatiques et stationnelles sur roches cristallines*. Mémoire n° = 3 (Thèse) 259 p.
 Pagel M. (1981) *Facteurs de distribution et de concentration de l'uranium et du thorium dans quelques granites de la chaîne hercynienne d'Europe*. Thèse INPL Nancy ; 555 p.
 Rosin C. (1993) *Applications du couplage Torche à Plasma/Spectrométrie de Masse à la recherche d'éléments traces en eau potable et dans les saumures*. Thèse de l'Université de Nancy I ; 200 p.
 Royal S. (1993) *Arrêté du 18/12/92 relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés pour les installations nouvelles* Journal officiel de la République française.