



HAL
open science

Fixation des métaux lixiviables et phytostabilisation d'un sol minier par un résidu de bauxite modifié

Pierre Hennebert, Laurent Poizat, Roger Revalor

► **To cite this version:**

Pierre Hennebert, Laurent Poizat, Roger Revalor. Fixation des métaux lixiviables et phytostabilisation d'un sol minier par un résidu de bauxite modifié. 3. Rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués, Nov 2014, Paris, France. ineris-01862486

HAL Id: ineris-01862486

<https://ineris.hal.science/ineris-01862486>

Submitted on 27 Aug 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Fixation des métaux lixiviables et phytostabilisation d'un sol minier par un résidu de bauxite modifié

Pierre HENNEBERT^{1*}, Laurent POIZAT², Roger REVALOR¹

¹ INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), BP 2, F-60550 Verneuil-en-Halatte, pierre.hennebert@ineris.fr roger.revalor@ineris.fr

² ALTEO Gardanne, Route de Biver, BP 43, F-13541 Gardanne Cedex, Laurent.poizat@alteo-alumina.com

Résumé

La fixation des éléments par les résidus de bauxite est rapportée dans la littérature, et sa contribution au traitement de sols contaminés par les métaux (pour lesquels peu de solutions existent) et à la phytostabilisation de sol minier ou de sol industriel a été publiée. Le résidu de bauxite est riche en oxyde de fer (46 %) et d'aluminium (15 %) fixateurs de métaux, en en silicates néoformés de type zéolites possédants des capacités de fixation des éléments. La présente étude mesure la capacité du résidu de bauxite de l'usine ALTEO de Gardanne (13) (dit « Bauxaline[®] », boues rouges lavées et séchées au filtre-pressé) à fixer les métaux lixiviables d'un sol minier acide (pH 3.5) près d'Ales sans végétation depuis des décennies, avec des teneurs en Cd, Pb et Zn lixiviables exceptionnelles (respectivement 0.26, 81 et 25 mg/kg), et à rendre la croissance des plantes possible. Le résidu de bauxite est d'abord traité au gypse pour amener son pH à 8.5. La fraction lixiviable du sol diminue avec les doses de résidu de bauxite modifié (RBM) apportées sol (entre 0 et 30 %) jusqu'à atteindre les limites de quantification. Un apport de résidu de bauxite modifié à la dose de 10 % et un apport d'engrais à une dose agronomique permettent la croissance d'une graminée et d'une légumineuse en pots, en mini-lysimètres, et sur une parcelle de 30 m², alors que les plantes meurent sans résidu de bauxite. Le traitement des sols contaminés par les métaux par le résidu de bauxite permet la réduction de la fraction lixiviable et la phytostabilisation, même dans le cas où aucune végétation n'a pu s'installer depuis des décennies.

Introduction

Les solutions de traitement des sols contaminés par les métaux et métalloïdes sont peu nombreuses : apport d'amendement modificateur du pH du sol ou ajout de substances capable de fixer les métaux. La littérature mentionne des essais de laboratoire et quelques réalisations de traitement des eaux (essentiellement le drainage minier acide) et des sols contaminés par le résidu de la bauxite préalablement modifié chimiquement ou non.

La capacité de fixation des cations et des anions des eaux contaminées est bien établie dans la littérature (synthèse dans [1]). Les quantités fixées peuvent atteindre une dizaine de gramme de métaux lourds par kilogramme de résidu de bauxite. La précipitation, la complexation et la substitution dans des réseaux cristallins, ainsi que la cristallisation au cours du temps des oxyhydroxydes de fer [2] sont les principaux mécanismes de fixation.

Le traitement des sols contaminés par les résidus de bauxite non prétraités au laboratoire réduit la concentration des métaux en solution et donc la phytotoxicité [3]. L'ajout de boue rouge déplace les métaux de la phase échangeable vers la phase fixée aux oxydes de fer, et diminue l'extractibilité des métaux par l'acide. Il permet, ainsi que de la chaux, la revégétalisation [4]. La biotoxicité de sols contaminés est réduite [5] par l'ajout de résidu de bauxite à la concentration de 2 % sur deux sols contaminés du Royaume-Uni et de France. Lee et al [6] trouvent que l'addition de boue rouge réduit le prélèvement par la laitue de Cd, Pb et Zn de 86 %, 58 % et 73 % respectivement. Un effet similaire a été obtenu par la grenaille d'acier sur le site minier de Salsigne (La Combe du Sault, Aude), contaminée par de l'arsenic. Le fer est oxydé in situ et les oxyhydroxydes de fer fixent l'arsenic, mécanisme mis en œuvre dans l'opération DIFPOLMINE menée par l'ADEME [7], le plus grand chantier d'Europe de phytostabilisation à ce jour. Le résidu de bauxite devrait agir de la même façon. La société australienne Virotec fait état d'un essai en plot de 20 m³ et de traitement de sol dans des

sites miniers sulfurés américains (dont un site Superfund suivi pendant 3 ans) [8]. Les résultats sont probants : concentration en métaux dans les eaux < LQ en dessous du plot, et la végétation prospère sur le sol traité contrairement au sol témoin.

La société ALTEO produit 300 000 tonnes par an de résidu de bauxite dont une partie est lavée et partiellement séchée en filtre presse, sous le nom de Bauxaline. Des travaux de laboratoire ont été menés pour caractériser la Bauxaline et mesurer sa capacité à réduire la fraction lixiviable d'un sol minier contaminé en particulier en As, Cd, Pb et Zn, sans végétation depuis des décennies, et à permettre la croissance des plantes sur ce sol. Ces travaux se poursuivent par la phytostabilisation d'une parcelle d'essai, la mesure de l'émission du sol traité en mini-lysime, et la spéciation des phases minéralogiques fixatrices de métaux, dans le cadre du projet BauxGeste.

D'autres travaux (non présentés ici) portent simultanément sur le traitement des eaux minières de divers types, avec des résultats probants. Un potentiel d'utilisation de dizaines de milliers de tonnes de Bauxaline par an a été identifié pour les traitements des sols et des eaux, dans une optique de valorisation de ce déchet.

Matériel et méthodes

Résidu de bauxite

La société ALTEO produit de l'alumine à partir de bauxite traitée par le procédé Bayer d'extraction à la soude. Le déchet, les boues rouges (pH 13), sont lavées et partiellement séchées au filtre presse, pour donner naissance à la Bauxaline pelletable (26 % d'eau et 15 fois moins de soude que la boue rouge). La Bauxaline contient du Fe_2O_3 (46 %), de l' Al_2O_3 (15 %), du TiO_2 (10 %), du SiO_2 (7 %), du CaO (6%) du Na_2O et du C (1 %) [9].

Sol, traitement au résidu de bauxite et phytostabilisation

Un sol minier de la commune de Saint-Martin-de-Valgugues (30520), pour le titre minier Saint Félix, exploité pour le fer, le plomb et le zinc (sous forme de pyrite, de blende et de galène) a été choisi après étude de plusieurs sols à partir d'un inventaire des sites miniers [10]. Le sol appelé ici « Saint Félix sans végétation » (Figure 1) contient 2 % de plomb, 0.35 % de zinc, 260 mg/kg d'As et 29 mg/kg de Cd. Ce sol comporte des teneurs lixiviables très élevées : cadmium (0.26 mg/kg), plomb (81 mg/kg) et du zinc (25 mg/kg). Le pH est de 3.5. Des doses de Bauxaline plus gypse de 0, 0.1, 0.3, 1, 3, 10 et 30 % ont été apportées, et les teneurs en éléments lixiviables mesurées après un mois d'incubation au laboratoire.

Des analyses agronomiques ont été effectuées et un conseil de fumure sollicité pour l'installation d'une prairie permanente. Un essai de laboratoire de croissance des plantes a été mené avec *Dactylis glomerata*, dactyle, cultivar Niva, et *Onobrychis sativa*, sainfoin, cultivar Zeus, car ces deux plantes formaient 30 % des semences utilisées dans le projet Difpolmine [11] et sont aisément disponibles.

Résultats et discussion

Caractérisation et prétraitement du résidu de bauxite

Le pH de la Bauxaline est de 11.5 (au rapport liquide/solide de 10 l/kg). Il descend au cours du stockage à 10.5 par carbonatation. La fraction soluble est de 24 g/kg et la teneur en NaOH est de 0.13 %. Les valeurs de neutralisation (pouvoir tampon) de la Bauxaline sont pour pH 7, 8 et 9 de 1.44, 0.5 et 0.2 môle OH⁻/kg de MS respectivement. La Bauxaline a une charge électrique variable (négative à pH alcalin et positive à pH acide), avec une charge nette nulle à pH 6.3. La capacité d'échange cationique de 3.99 milliéquivalents/100g sur un mélange de 95 % de Bauxaline et 5 % de gypse (méthode à l'acétate d'ammonium à pH 7). Avant usage dans les sols, la Bauxaline est additionnée de gypse. L'ajout de calcium soluble fait précipiter le carbonate et bicarbonate de sodium en carbonate de calcium avec maintien du sodium en phase soluble (sous forme de chlorure et de sulfate). Le pH atteint alors 8.5, soit proche du pH du calcaire au contact de l'eau et de l'atmosphère.



Figure 1. Sol minier « Saint Félix sans végétation »

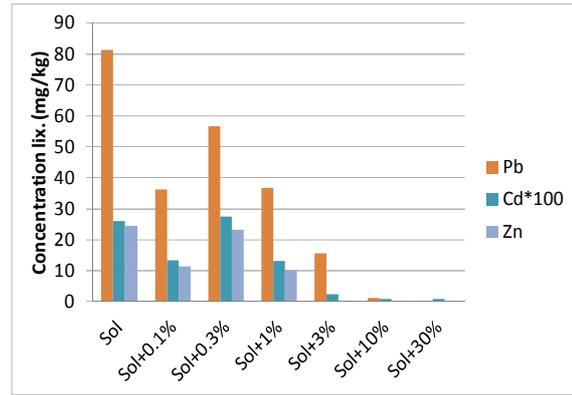


Figure 2. Effet du résidu de bauxite sur la teneur en Cd, Pb et Zn lixiviable du sol « Saint Félix sans végétation »

Réduction de la fraction lixiviable du sol

La Figure 2 présente l'effet sur la teneur lixiviable en Cd, Pb et Zn. Les teneurs baissent jusqu'à ne plus être mesurables à l'apport de 30 %. Ces résultats ont été obtenus sur la fraction fine du sol (< 2 mm). Des résultats identiques ont été obtenus après broyage complet du sol à 4 mm. En cas de broyage, la fraction lixiviable des métaux diminue spontanément au laboratoire lors d'un stockage du sol broyé à l'état humide à 20 °C, puis réapparaît ensuite et la phytotoxicité perdue (résultat non montré). Ce mécanisme reste à élucider et le broyage est à éviter si les résultats doivent être utilisés sur le terrain. L'apport d'engrais ne modifie pas l'action du résidu de bauxite (résultat non montré). Des abattements similaires ont été obtenus sur un sol de Marseille et sur cinq sédiments (résultats non montrés).

Réduction de la phytotoxicité du sol

Un essai de croissance des plantes en pot avec et sans engrais (dose correspondante à 133 kg N, 80 kg de P₂O₅ et 133 kg K₂O/ha) avec et sans 10 % de résidu de bauxite a été mené en pot sous serre (10 graines par pot) (Figure 3), en minilysimètre (Figure 4) et sur le terrain (Figures 5 et 6). L'apport de résidu de bauxite modifié (10 %) et d'engrais (NPK = 133-80-133) permet la croissance des plantes au laboratoire, en minilysimètre et sur le terrain.

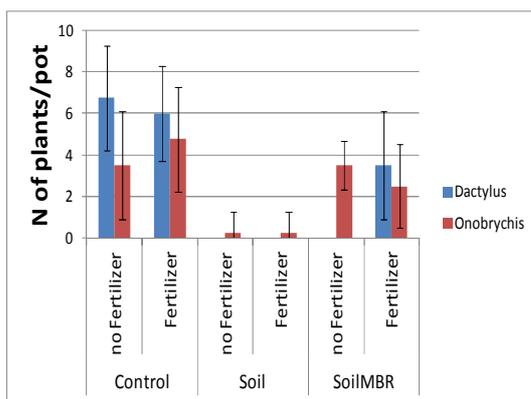


Figure 3. Croissance du sainfoin et du dactyle sur le sol « Saint Félix sans végétation » : essai en pot (Control = sol forestier, Soil = sol de St Félix, SoilMBR = sol avec 10% de résidu de bauxite modifié RBM)



Figure 4 : Essai en minilysimètre 78 j après le semis (à gauche : sol non traité, à droite : sol traité au RBM)



Figure 5 : Traitement du sol (gauche : 30 kg/m² RBM, droite : témoin sans RBM)



Figure 6 : Croissance des plantes 108 j après le semis (gauche : sol + RBM, droite : sol)

Conclusions

L'apport de résidu de bauxite permet au laboratoire la réduction quasi-totale de la fraction lixiviable des métaux phytotoxiques d'un sol et la croissance des plantes, conformément à des résultats rapportés dans la littérature. Les mécanismes de fixation des métaux publiés dans la littérature permettent d'espérer une fixation quasi irréversible des métaux par les oxydes de fer et les aluminosilicates de type zeolithes, dans les conditions normales de milieux naturels.

Remerciements

Les travaux sont financés en partie par le projet BauxGeste financé par l'ADEME et l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse.

Références

- [1] Klauber C., Gräfe M., Power G. (2011) - Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. *Hydrometallurgy* 108 pp.11–32
- [2] Collins R N, Malcolm W. Clark, Timothy E. Payne. (2014). Solid phases responsible for MnII, CrIII, CoII, Ni, CuII and Zn immobilization by a modified bauxite refinery residue (red mud) at pH 7.5. *Chemical Engineering Journal*, Volume 236, 15 January 2014, Pages 419-429.
- [3] Lombi E, Fang-Jie Zhao, Gangya Zhang, Bo Sun, Walter Fitz, Hao Zhang, Steve P. McGrath. (2002). In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environmental Pollution* 118 (2002) 435–443
- [4] Gray C.W., S.J. Dunham, P.G. Dennis, F.J. Zhao, S.P. McGrath. (2006). Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environ Pollut.* Aug;142(3):530-9
- [5] Lombi E, Fang-Jie Zhao, Gerlinde Wieshammer, Gangya Zhang, Steve P. McGrath. (2002). In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects. *Environmental Pollution* 118 (2002) 445–452.
- [6] Lee, S.-H., Lee, J.-S., Jeong Choi, Y., Kim, J.-G., (2009). In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere* 77 (8), 1069–1075.
- [7] Jacquemin P, Marc Arguillat, Richard Tuphé, Soazic Le Guen, Jolanda Boisson, Georges Pottecher, Ann Ruttens, Jaco Vangronsveld, Bernard Saunal. (2006). Réhabilitation du site minier de la Combe du Saut : une combinaison du confinement des déchets et de la phytostabilisation des sols. *Travaux* n° 831 • juin 2006. pp 56-66
- [8] Fergusson, L. (2009). Commercialisation of Environmental Technologies Derived From Alumina Refinery Residues : A Ten-Year Case History of Virotec., Department of Resources, Energy and Tourism (DRET). Provided to the Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) as part of Project ATF-06-3: "Management of Bauxite Residues". Virotec Global Solutions Pty Ltd.
- [9] ALTEO (2013) Fiche «La Bauxaline® # 1 Caractéristiques générales. 2 p.
- [10] Albrecht J (2012). Version provisoire. Inventaire des dépôts issus des exploitations minières selon l'article 20 de la directive 2006/21/CE Synthèse des résultats. Rapport Geoderis. 73 pp.
- [11] IRH Environnement, Université Hasselt (Belgique), Université de Technologie et d'Économie de Budapest (Hongrie), Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (Avec le soutien financier de la C.E., programme LIFE environnement et de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse). (2008). Diffuse pollution from mine activity, Programme Difpolmine, Réalisation. 24 pp. www.difpolmine.org