

Cours de géochimie environnementale.

De manière provisoire, ce cours s'inspire fortement au niveau structure et illustrations des travaux de DM Sherman de l'Université de Bristol, mais son contenu est original.

Il comporte différentes rubriques classées selon soit des problématiques environnementales fréquentes en hydrochimie, soit en terme de type de contaminant.

Géochimie environnementale: Les métaux lourds

I Les métaux lourds : connaissances générales sur leur origine et leur comportement dans les eaux et les sols

Vision générale des principaux métaux lourds impliqués dans des problèmes environnementaux

Certains éléments ne sont pas des métaux mais seront traités dans cette rubrique pour raison de commodité.

Métaux lourds importants
On remarquera que nombre d'entre eux sont chalcophiles c'est à dire qu'ils forment des minéraux

H 1																	He 2																												
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10																												
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18																												
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36																												
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54																												
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 73	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86																												
Fr 87	Ra 88	Ac 89																																											
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Ce 58</td> <td>Pr 59</td> <td>Nd 60</td> <td>Pm 61</td> <td>Sm 62</td> <td>Eu 63</td> <td>Gd 64</td> <td>Tb 65</td> <td>Dy 66</td> <td>Ho 67</td> <td>Er 68</td> <td>Tm 69</td> <td>Yb 70</td> <td>Lu 71</td> </tr> <tr> <td>Th 90</td> <td>Pa 91</td> <td>U 92</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>																		Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	Th 90	Pa 91	U 92											
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71																																
Th 90	Pa 91	U 92																																											

Démarche à adopter dans les cas de contamination par les métaux lourds.

Une fois détectée les métaux lourds impliqués dans un problème environnemental, il convient d'adopter une stratégie répétée pour chacun des éléments chimiques.

- identifier le minéral qui contrôle la solubilité de l'élément chimique.

La teneur en élément dissous dépend souvent d'un équilibre entre l'eau et un minéral, mais ce n'est pas le seul processus pouvant être impliqué (voir plus loin). De manière générale, la teneur maximale dissoute est déterminée par la solubilité du minéral le moins soluble. L'équilibre entre la solution du sol ou l'eau de nappe et le minéral impose une activité chimique de l'élément chimique. La quantité totale d'élément dissous dépendra aussi d'autres processus liés à la spéciation aqueuse.

- Connaître et comprendre la spéciation de l'élément chimique dans le contexte chimique étudié.

Cette spéciation varie d'un métal lourd à un autre. Il convient de déterminer les différentes formes aqueuses selon le pH, le Eh et les teneurs en ligands (éléments chimiques complexant tels que anions inorganiques complexants: SO_4^{2-} ou bien les complexants organiques dissous).

- Déterminer l'existence éventuelle de phases solides adsorbantes pour l'élément chimique.

Ces phénomènes d'adsorption sont provoqués par les surfaces d'oxydes métalliques (notamment oxydes de fer et éventuellement de manganèse), les échanges avec les argiles, les sorptions sur la matière organique solide (particulaire) ou encore la surface des minéraux tels que les carbonates (calcite par

exemple). Dans ce dernier cas, il est parfois difficile de distinguer les processus de sorption sur la surface des processus de co-précipitation (voir cours sur les solutions solides).

- Déterminer les processus biologiques susceptibles d'influencer la spéciation de l'élément dans la phase aqueuse comme dans les phases solides. En effet, les processus biologiques ont une forte influence par exemple sur les processus redox. Ainsi, les métaux lourds qui présentent divers états d'oxydo-réduction peuvent être affectés par les processus biologiques.

Méthodologie analytique : Spéciation opérationnelle:

Fréquemment, la détermination et le suivi de l'évolution des différentes phases solides sont très difficiles car la spéciation solide est trop délicate. La connaissance de la composition chimique exacte de ces phases pouvant être délicate et revêtir alors un intérêt limité.

On a fréquemment recours à des spéciations opérationnelles. Elles reposent sur des attaques sélectives qui permettent de connaître et doser de grandes familles de composés. Pour chaque élément chimique, on note une grande diversité de méthodes allant jusqu'à varier pour chaque auteur. Cependant, il est possible de définir des grandes lignes, quelques grands ensembles fréquemment étudiés.

- La fraction soluble est déterminée par extraction à l'eau
- La fraction liée à la matière organique est obtenue par une attaque à l'eau oxygénée (oxydation de la matière organique) éventuellement en milieu légèrement acide pour éviter la précipitation de l'élément entre l'attaque oxydante et le dosage.
- La fraction échangeable, déplacée par un cation préférentiellement adsorbé par le complexe.
- La fraction liée aux carbonates. Elle est déterminée par une attaque acide.
- La fraction liée aux oxydes et hydroxydes : attaque par l'hydroxylamine en milieu légèrement acide.
- La quantité totale par attaque totale

De nombreux autres compartiments sont parfois étudiés selon le cas.

Intérêt des spéciations opérationnelles:

Les spéciations opérationnelles permettent de préciser la localisation du contaminant, connaître quelle est ou quelles sont la (les) phases où est stocké le contaminant.

Si le contaminant est bloqué par des précipitation à l'intérieur de cristaux peu solubles, sa mobilité sera réduite et les teneurs en élément dissous sera faible, ce qui réduit le risque sanitaire. En revanche, si le métal lourd est localisé dans un compartiment facilement mobilisable (fraction facilement soluble, fraction échangeable ou adsorbé à la surface de minéraux) le risque sera plus élevé.

De même, le suivi des variations temporelles des quantités de métal de chaque réservoir permet parfois de mettre en évidence des processus de blocage du métal, ce qui constitue une information extrêmement précieuse.

II Quelques métaux lourds (et autres éléments inorganiques) posant des problèmes environnementaux :

L'arsenic

Ce n'est pas un métal lourd, mais il sera classé dans cette rubrique à titre de contaminant inorganique et parce qu'il est souvent associé à des métaux lourds.

De nombreuses études récentes montrent que cet élément pose des problèmes sanitaires dans régions arides (Pakistan, Sud des USA, Mexique, et de nombreuses autres régions du globe.).

Cet élément est naturellement présent dans des minéraux tels que les arsénopyrites dont l'altération oxyde les arséniures insolubles en arséniates solubles. Le comportement de l'arsenic ressemble à celui du soufre (sulfure insoluble oxydé en sulfure soluble).

Les arséniates solubles migrent avec l'eau. Si le climat est aride, les eaux se concentrent (minéralisation) et la teneur en arsenic dissous augmente jusqu'à des niveaux dangereux.

Dans les régions d'extraction de minerais (sulfures) associées à des minéralisations d'origine profonde ou à du volcanisme, il faudra suspecter des teneurs naturellement élevées en arsenic. Accessoirement, des contaminations plus locales sont liées à un usage de produits de traitement du bois.

Au niveau sanitaire, l'arsenic provoque notamment des cancers cutanés. Il augmente la fréquence de ces maladies. Il présente un effet cumulatif.

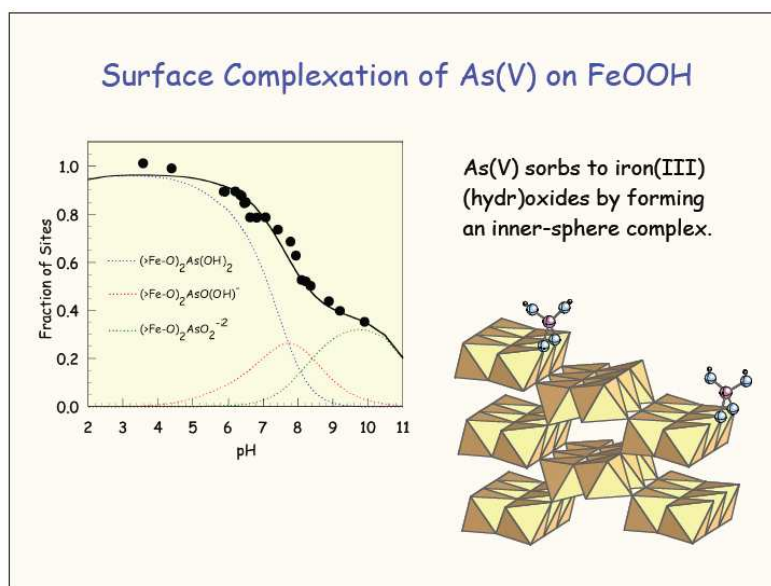
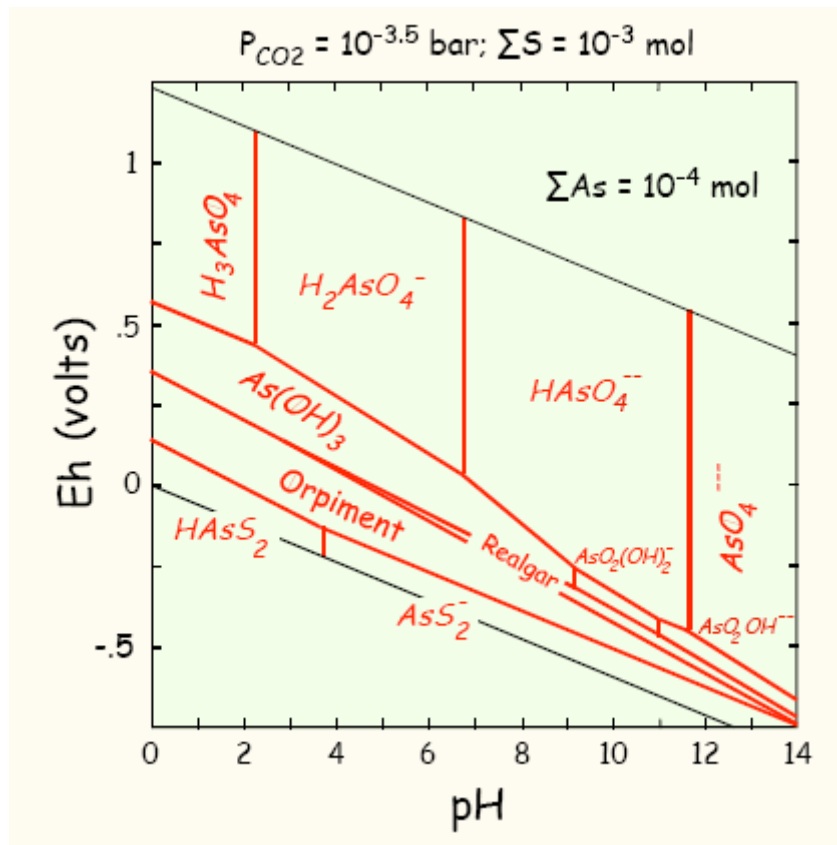
Géochimie de l'arsenic

En conditions oxydantes, l'arsenic est soluble sous deux niveaux d'oxydations, la forme pentavalente ($\text{AsO}_4^{=}$, $\text{HAsO}_4=$, H_2AsO_4^- , $\text{H}_3\text{AsO}_4^\circ$ selon le pH). C'est la forme prédominante en conditions très oxydantes. Lorsque les conditions sont moins oxydantes, la forme majoritaire est la trivalente, nettement plus toxique ($\text{AsO}_3^{=}$, $\text{HAsO}_3=$, H_2AsO_3^- , $\text{H}_3\text{AsO}_3^\circ$ selon le pH).

En plus des arséniures stables en conditions réductrices et de celles mentionnées plus haut, d'autres niveaux redox existent pour cet élément.

Les formes trivalentes et pentavalentes étant solubles, elles peuvent atteindre de fortes concentrations sans être affectées par des processus de précipitation de minéraux.

Heureusement, ces formes sont susceptibles de s'adsorber à la surface de minéraux tels que les oxydes métalliques, en particulier les oxydes de fer. Cette sorption dépend du pH.



Le mercure:

Cet élément est fortement toxique pour les mammifères mais aussi pour les plantes. Des bassins versants et des eaux de surface sont affectés par les rejets incontrôlés des extracteurs d'or (souvent illégaux) par exemple dans les bassins amazoniens ou de l'Orénoque ou en Guyane française (les « Garimpeiros »).

Les rejets miniers peuvent aussi constituer des sources de pollution des eaux.

Les formes naturelles de mercure sont des dépôts hydrothermaux de sulfure HgS (cinabre).

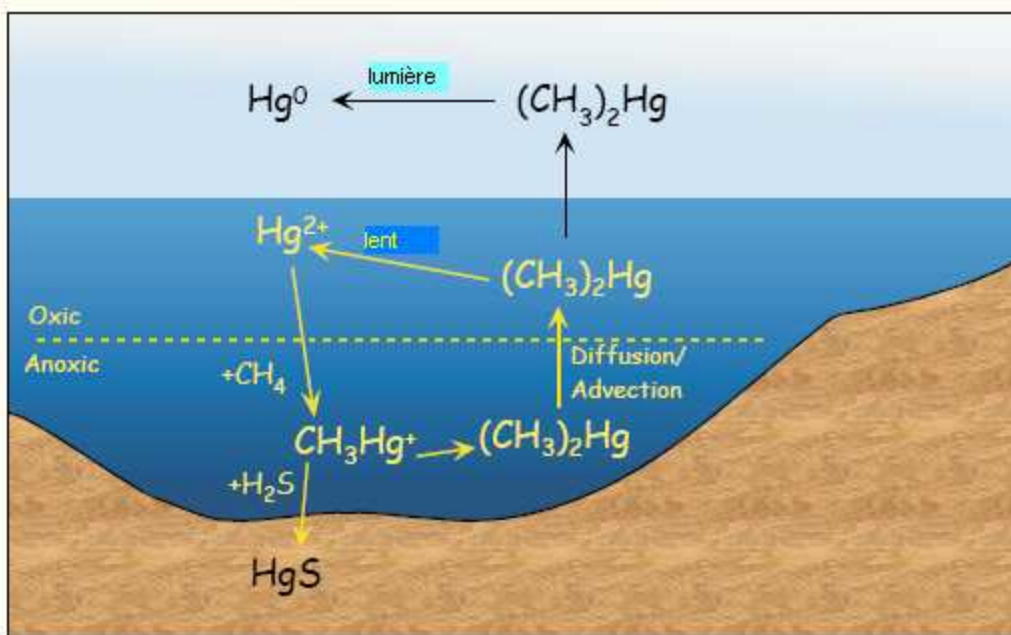
Géochimie:

Cet élément se rencontre sous l'état rédox Hg^{++} (II) ou bien Hg liquide (0).

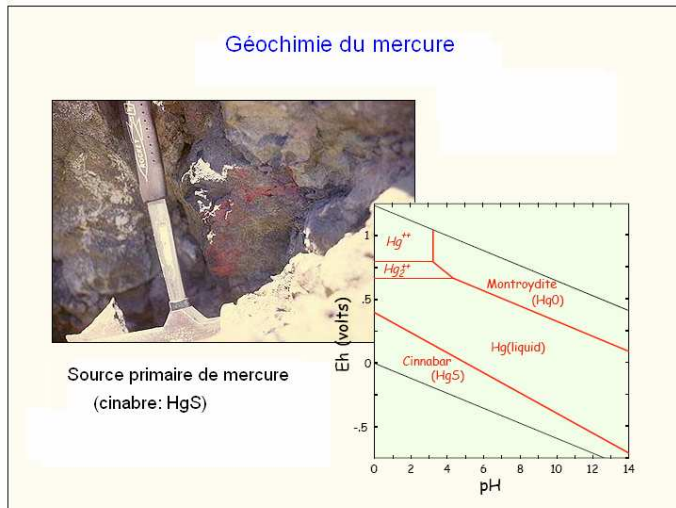
En conditions réductrices sa concentration en solution est limitée par la solubilité du sulfure HgS (cinabre) et en conditions oxydantes, par l'oxyde HgO .

Toutefois la géochimie du mercure dans l'environnement est très complexe à cause de l'aptitude de cet élément à former des complexes organométalliques.

Dans des conditions réductrices, le mercure se lie avec des radicaux méthylés, issus de la matière organique sédimentaire, et forme des composés ioniques solubles $Hg(CH_3)^+$ et des espèces aqueuses neutres particulièrement volatiles $Hg(CH_3)_2^0$ et très toxiques. Les composés volatiles s'échappent donc facilement vers l'atmosphère où ils peuvent subir des réactions photochimiques et être transformés en espèces non volatiles qui peuvent se redéposer. Ces processus de volatilisation se rencontrent par exemple dans les eaux d'imbibition de sédiments en zone d'estuaire ou bien au fond de lacs.



L'affinité du mercure avec les composés organiques facilite la formation de complexes avec les acides humiques et fulviques des sols et des eaux, ce qui augmente la mobilité dans les eaux du réseau hydrographique amazonien. Le mercure s'accumule ensuite tout au long de la chaîne alimentaire. La consommation de poissons importante par ces populations les rend vulnérables.



Le Plomb.

Très utilisé dans le passé récent comme additif dans les produits pétroliers, comme les essences, ou bien pour les tuyauteries ou encore les peintures. Les sols du voisinage autoroutier ou du réseau routier sont contaminés. L'essentiel du plomb rejeté dans l'atmosphère par les gaz d'échappement retombe à faible distance. Le plomb migre à faible distance dans l'air.

Géochimie du plomb:

Cet élément n'est pas affecté pas les processus redox, mais selon les conditions de pH et de Eh, il peut subir différents mécanismes de contrôle de sa solubilité. En milieu réducteur, sa solubilité est limitée par la précipitation du sulfure de plomb (la galène). En conditions oxydantes, le plomb est nettement plus soluble et précipite sous forme de sulfate de plomb (anglésite) ou de carbonate de plomb (cérusite) en milieu carbonaté. Avec les ions carbonates, il forme des complexes, ce qui augmente sa solubilité aux pH élevés.

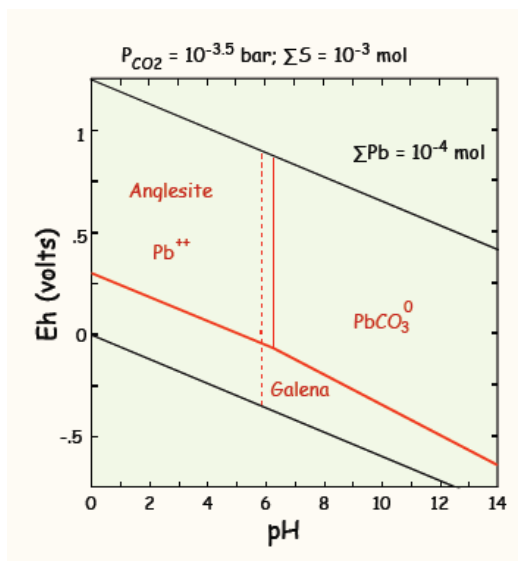
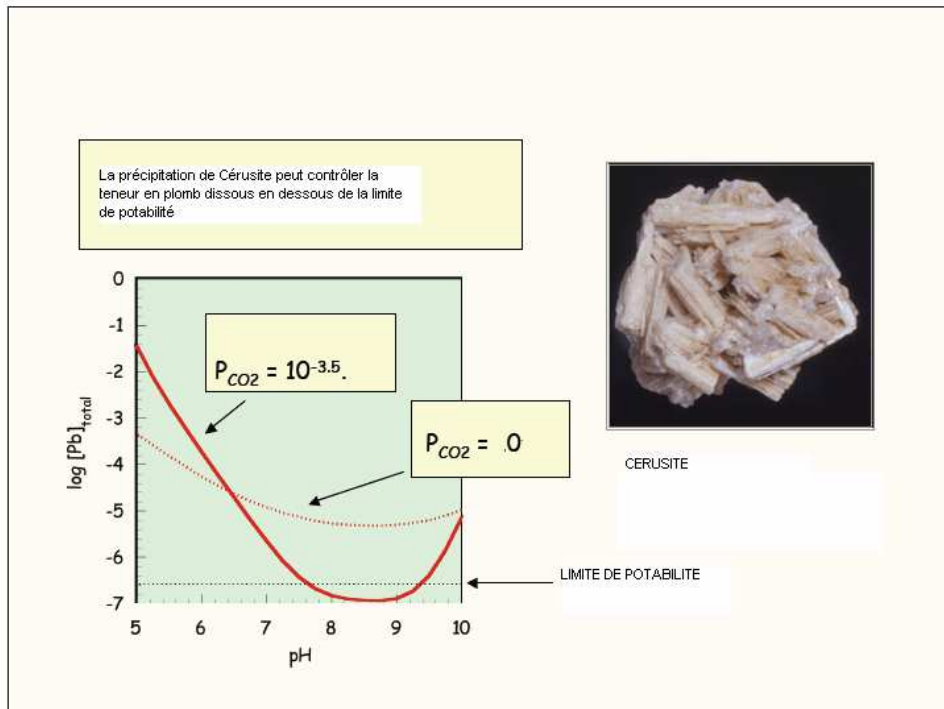


Diagramme de Pourbaix appliqué au plomb (sous conditions). Ce diagramme n'a pas de valeur générale.



La précipitation de plomb sous forme de cérusite peut dans certaines conditions de pH et de pression partielle en CO_2 maintenir la teneur en plomb à des niveaux très bas. En revanche, ce n'est pas le cas de l'anglésite (sulfate de plomb) dont la solubilité est telle que même avec précipitation jusqu'à l'équilibre théorique avec ce minéral, les teneurs en plomb dissous demeurent élevées.

Enfin, le plomb présente une affinité avec les matières organiques, notamment de poids moléculaire moyen, pour former des complexes organométalliques qui peuvent présenter une grande toxicité et faciliter leur mobilité.

De manière générale, le plomb sera plus soluble en conditions acides qu'avec des eaux incrustantes où le danger sera moindre.

Remarque sur les métaux lourds: le lien entre solubilité des métaux et pH est abordé dans le chapitre hydrochimie/alcalinité.

Les radionucléides:

Le comportement des radionucléides est identique (à très peu de choses près) de celui des éléments stables correspondants. Ainsi, la mobilité, la géochimie, la spéciation d'un strontium radioactif est la même que celle d'un autre isotope non radioactif de strontium. Il convient donc de bien connaître la géochimie de nombreux éléments pour pouvoir travailler dans la géochimie environnementale des déchets nucléaires. En effet, la diversité des réactions de fission conduit à la production d'une grande diversité de radionucléides. Par définition ces radionucléides se désintègrent et donnent naissance à d'autres éléments ayant leurs particularités géochimiques dans l'environnement, d'où la complexité de ce type d'étude.

De manière plus spécifique aux combustibles nucléaires et produits de fissions immédiatement dérivés de ces derniers, la géochimie des actinides est très complexe à cause de plusieurs facteurs.

- Chaque actinide possède en général plusieurs niveaux d'oxydo-réduction (jusqu'à 4 pour le plutonium)
- pour chaque état redox, ces actinides peuvent se présenter sous une grande diversité d'espèces chimiques selon la présence de complexants divers et en particulier avec les ions carbonates ou les ions phosphates.

Aussi, les bases de données thermodynamiques contiennent-elles une part importante pour ces éléments (quasiment la moitié des informations de la base) ou bien les ignorent complètement.

ACTINIDES: NIVEAUX D'OXYDO-REDUCTION

	Th	U	Np	Pu	Am
+6		$(\text{UO}_2)^{2+}$		$(\text{PuO}_2)^{2+}$	
+5			$(\text{NpO}_2)^+$	$(\text{PuO}_2)^+$	
+4	Th^{4+}	U^{4+}	Np^{4+}	Pu^{4+}	
+3				Pu^{3+}	Am^{3+}

L'uranium et le plutonium sont solubles et donc relativement mobiles en conditions oxydantes et peu solubles en conditions réductrices. Ils peuvent s'adsorber énergiquement à la surface des oxydes ferriques. La complexation aisée avec les carbonates facilite leur solubilisation.

Au niveau radiotoxicité, ces éléments sont des émetteurs alpha et onc ils sont dangereux dès lors qu'ils sont adsorbés. En revanche ils sont inoffensifs en exposition externe. Enfin, certains des éléments comme le plutonium présentent une toxicité chimique importante qui s'ajoute à leur radiotoxicité. Ils se fixent sur les os, énergiquement adsorbés par les phosphates. Leur désintégration alpha détruit la moelle des os.

Par ailleurs, la désintégration d'éléments comme ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th conduit à la formation de radon radioactif et dangereux. Cet élément est un gaz rare et reste à l'état de gaz car il est chimiquement inerte. Le risque lié au radon est associé aux zones granitiques.

Enfin, il convient de préciser que l'uranium et le plutonium sont des éléments à fort poids atomique, de grande taille et parfois avec des valences peu fréquentes. Ils peuvent donc difficilement s'intégrer en substitution (solutions solides) d'autres éléments au sein de minéraux. Ces éléments sont incompatibles. C'est pour cette raison qu'on les trouve dans les zircons des granits (le Zr est de grande taille).

	238	234	230	226	222	218	214	210	206
U 92	4.5E9 ans	2.5E5 ans							
Pa 91		1.2 minut.							
Th 90		24 jours	8.0E4 ans						
Ra 88			1600 ans						
Rn 86				3.8 jours					
Po 84					3 minutes	164 μs	1.4 jours		
Bi 83						20 minutes	5 jours		
Pb 82						27 minutes	22 ans	Stable	

Production de radionucléides dans les réacteurs et dans les déchets nucléaires.

Dans les réacteurs, les principales réactions se produisant sont les suivantes:

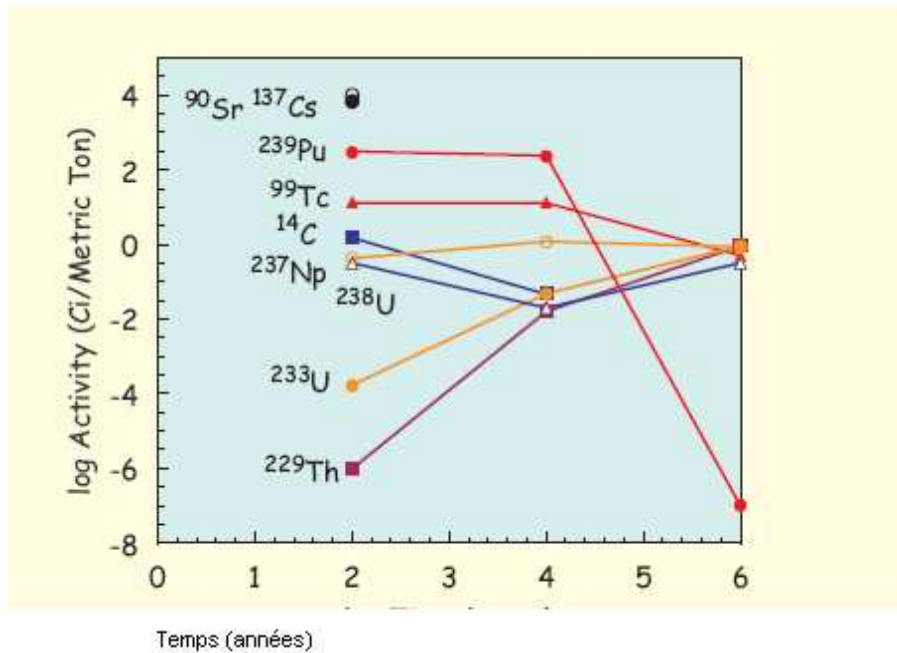


Les produits de fissions sont divers et contiennent des radionucléides de période de demie vie assez hétérogène.

Variations temporelles de l'activité des déchets nucléaires.

Les déchets nucléaires contiennent un mélange de radionucléides ayant chacun leur période de demie vie et donc leur propre vitesse de décroissance de la radioactivité.

Pour un combustible usagé, les variations temporelles de l'activité ont été reportées dans le graphique ci dessous.



Ainsi, si l'activité d'isotopes tel que le ^{239}Pu décroît rapidement, celle d'autres radionucléide est plus lente ou même continue à augmenter du fait de leur production par les réactions. Noter l'abondance du ^{99}Tc relativement soluble et donc susceptible de migrer facilement.

Géochimie du césium et du strontium

Parmi les radionucléides fréquents produits par les réacteurs nucléaires, on trouve le ^{90}Sr , ^{137}Cs . Ces éléments ont été émis dans l'atmosphère lors de l'accident de Tchernobyl, de même que ^{131}I et ^{134}Cs .

Dans l'eau et dans la solution du sol, le strontium et le césium sont sous forme de cations et peuvent être adsorbés par le complexe arillohumique, ce qui diminue leur mobilité et retarde leur cheminement. Le césium est très soluble alors que le strontium peut précipiter sous forme de carbonate de strontium (strontianite) et s'adsorber sur les carbonates. La solubilité de la céléstite (sulfate de strontium) est assez élevée et ne peut contrôler la solubilité du strontium, sauf dans les milieux évaporitiques riches en sulfate. Ces deux éléments ne s'adsorbent pas sur les surfaces d'oxydes métalliques.