UCLouvain

AGRO LOUVAIN

Faculté des bioingénieurs

Étude d'une contamination en éléments traces métalliques à Bressoux (Liège) par la caractérisation des artéfacts et des différentes fractions granulométriques

Auteur	Quentin Parizel
Promoteurs	Aubry Vandeuden (SST/ELI/ELIE)
	Pierre Delmelle (SST/ELI/ELIE)
Lecteurs	Hugues Titeux (SST/ELI/ELIE)
	Yannick Agnan (SST/ELI/ELIE)
Année Académique	2020 - 2021

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de Bioingénieur en Sciences et technologies de l'environnement

Chapitre 1

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon promoteur, Pierre Delmelle, pour la confiance qu'il m'a accordé dans ce sujet et la bienveillance dans ses contacts.

Ensuite, je tiens sincèrement à remercier Aubry Vandeuren et Benoît Perreira, qui m'ont accueilli, encadré, relu et conseillé tout au long de l'année. Ils ont parfaitement joué leurs rôles de co-promoteurs et je les recommanderais à tout élève cherchant à réaliser un mémoire au sein d'une équipe assidue et sympathique.

Je tiens également à remercier l'ensemble du laboratoire sol pour nous avoir formés, mes camarades et moi, lors de plusieurs midis mémorants et également pour nous avoir écouté et conseillé lors des séminaires d'accompagnement du mémoire.

Je voudrais également dire merci à Clélia et Tanguy, avec qui j'ai eu la chance de partager de nombreux moments au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci aussi à mes amis de l'université, avec qui l'entraide mais aussi l'amusement sont nos maîtres mots depuis plusieurs années déjà.

Ensuite, je remercie mes colocataires, avec qui j'ai passé le plus gros de mon temps cette année. Plus particulièrement, je tiens à remercier Loïc, qui a vraiment été un pilier pour moi, tant dans cette année scolaire que du côté personnel.

J'adresse également un grand merci à toute ma famille et surtout à mes parents, qui comptent beaucoup pour moi et qui me soutiennent depuis toujours dans mes projets.

Merci également à ma copine, Ornella, qui est toujours là pour moi et qui me témoigne tous les jours de son soutien indéfectible.

Enfin, merci à mes fidèles amis, pour votre soutien et votre compagnie depuis ces nombreuses années.

Table des matières

1 Remerciements **i**

2 Introduction **1**

3 État de l'art **2**

3.1 Les éléments traces métalliques 2

3.1.1 Définition 2

3.1.2 Forme, mobilité et biodisponibilité dans le sol 3

3.1.3 Sources et flux dans les sols 4

3.1.4 Notions de teneurs habituelles et de concentration de fond 7

3.1.5 Les éléments étudiés 7

3.2 Inventaires et réglementations des ETM dans les sols en Wallonie 10

3.2.1 Décret relatif à la gestion et à l'assainissement des sols 10

3.2.2 Conventions POLLUSOL et POLLUSOL 2 10

3.2.3 Conventions CAPASOL 11

3.3 Zone d'étude : le quartier de Bressoux 13

3.3.1 Contexte historique wallon 13

3.3.2 La contamination en ETM des sols de Bressoux 13

3.4 Typologie des artéfacts trouvés en Wallonie (POLLUSOL 2) 14

3.4.1 Les laitiers 15

3.4.2 Les mâchefers 16

3.4.3 Schistes ou grès houillers et schlamms 17

4 Matériels et méthodes **19**

4.1 Description de la zone d'étude 19

4.2 Prélèvement, séchage et tamisage des échantillons 20

4.2.1 Prélèvement des échantillons 20

4.2.2 Séchage et tamisage 21

4.3 Nettoyage, tri et broyage de la fraction grossière 22

4.4 Nettoyage et tri de la fraction sableuse 23

4.5 Analyse élémentaire par fluorescence des rayons X 24
4.5.1 Principe de la méthode et limitations 24
4.5.2 Protocole de mesure et modèle utilisé dans le cadre de cette étude 25
4.6 Test de dureté 27
4.7 Constitution du jeu de donnée 28
4.7.1 Remplacement des valeurs < LOD 28
4.7.2 Sélection de la meilleure calibration pour chaque élément et application du coefficient de correction vers ER 28
4.7.3 Sélection de certains éléments dans le jeu de données 29

5 Résultats **30**
5.1 Répartition des fractions granulométriques 30
5.2 Typologie et composition élémentaire des fractions grossières 31
5.2.1 Coke 31
5.2.2 Matériaux de construction 32
5.2.3 Porcelaine/faïence 34
5.2.4 Mâchefers 35
5.2.5 Charbons 36
5.2.6 Galets de fond de Meuse 37
5.2.7 Schistes et phyllades 38
5.2.8 Ferrailles 40
5.2.9 Autres : os, morceaux de verre et débris plastiques 41
5.2.10 Éléments grossiers résiduels 41
5.2.11 Comparaison des teneurs de certains ETM au sein des éléments grossiers 42
5.2.12 Corrélations entre éléments dans les différents groupes d'éléments grossiers 44
5.2.13 Proportions massiques des différents groupes d'éléments grossiers 48
5.2.14 Dureté associée à chaque groupe d'éléments grossiers 49
5.3 Composition de la fraction sableuse 50
5.3.1 Tri au binoculaire 51
5.3.2 Proportion des différentes catégories de grains dans la fraction sableuse 55
5.4 Corrélations entre certains ETM dans la fraction fine 56
5.5 Concentration en ETM dans les différentes fractions granulométriques . . 57
5.6 Facteurs d'enrichissement pour certains ETM dans les sols agricoles et les potagers 63

6 Discussion **65**
6.1 Fraction grossière : teneurs en ETM, origine, quantité et potentiel de transfert dans les particules fines 65
6.1.1 Première approche : quels EG peuvent enrichir les fractions fines ? 65
6.1.2 Deuxième approche : déterminer l'influence potentielle de l'ensemble de la fraction grossière sur les teneurs en ETM mesurées dans les fractions fines ? 67
6.1.3 Influence de la dureté 68
6.2 Fraction sableuse : quel lien avec la fraction grossière ? 69
6.3 As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn : Fraction porteuse et origine de leur présence dans le sol 70
6.3.1 As 70
6.3.2 Cu, Pb et Zn 70
6.3.3 Cr et Ni 71
6.4 Accumulation de Pb, Zn et Cu en surface 72
6.5 Composition chimique des fractions grossières identifiées à Bressoux : cohérence des résultats de la présente étude avec ceux de POLLUSOL2 . . 73
6.6 L'identification et la quantification de la charge caillouteuse et de la fraction sableuse : une aide possible pour anticiper une pollution ? 74

7 Conclusion **75**

Annexes **81**

A Décret relatif à la gestion et à l'assainissement des sols **82**

B Principe plus détaillé de la spectroscopie par fluorescence des rayons-X **83**

C Compositions élémentaire des autres types d'éléments grossiers **85**
C.1 Cokes 85
C.2 Matériaux de constructions 86
C.3 Mâchefers 87
C.4 Charbons 89
C.5 Galets de fond de Meuse 90
C.6 Schistes et phyllades 90
C.7 Autres 91

D Résultat du tri magnétique de la fraction sableuse du jardin (J1) **93**
D.1 Grains les plus magnétiques 93
D.2 Grains faiblement magnétiques 94

D.3 Grains non-magnétiques 95

Table des figures

3.1 Sources et flux d'ETM dans les sols, modifié d'après Colinet (2003) . . . 4
3.2 Contamination locale, diffuse et atmosphérique de proximité (Pereira, 2016) 6
3.3 Concentration de fond attendue pour le plomb dans les sols de Wallonie (Source : CAPASOL 6) 12
3.4 Photographies de laitiers de haut fourneau : (a) laitier massif à texture vitreuse et (b) laitier à structure vacuolaire. Source : Schneider et al. (2009) 15
3.5 Photographie d'un laitier d'aciérie, source : Schneider et al. (2009) 16
3.6 Photographie d'un mâchefer ancien, source : Schneider et al. (2009) . . . 17
3.7 Photographies de schistes : (a) schistes noirs et (b) schistes rouges. Source : Schneider et al. (2009) 18

4.1 Orthophotoplan du quartier de Bressoux. Les courbes de niveaux sont en orange et le CTB est délimité par le rectangle rouge 20
4.2 Localisation des 10 échantillons prélevés dans le cadre de ce mémoire . . 21
4.3 Schéma de la méthode de tamisage réalisée et des fractions granulométriques obtenues pour les 10 échantillons prélevés. 22
4.4 Spectromètre Niton^{TM} XL3t GOLDD+ (a) et sa configuration statique pour laboratoire (b) 26
4.5 Échelle de Mohs : étalons de référence utilisés. 28

5.1 Répartition massique des fractions granulométriques 30
5.2 Trois type de cokes : se distinguent par (a) laisse une trace sur papier (b) éclat peu vitreux (c) éclat vitreux 32
5.3 Composition élémentaire du coke laissant une trace, illustré en 5.2 (a) . . 32
5.4 Matériaux de construction : (a) béton, (b) briques, (c) matériau blanchâtre non identifié 33
5.5 Composition élémentaire du béton (illustré par la Figure 5.4 a) 33
5.6 Débris de faïence/porcelaine 34
5.7 Composition élémentaire des porcelaines/faïences 34

5.8 Cinq types de mâchefers : distinction par (a) surface vitreuse et rougeâtre, (b) tons bruns/noirs, (c) composants blancs/rouges, (d) forme aplatie et (e) sphériques 35
5.9 Composition élémentaire des mâchefers recouverts au moins en partie d'une surface lisse à aspect vitreux et rouge, illustrés par la Figure 5.8a 36
5.10 Charbons ne laissant pas de trace (a) et laissant une trace sur papier (b) 36
5.11 Composition élémentaire des charbons laissant une trace sur papier (illustrés par la Figure 5.10 b) 37
5.12 Deux types de galets de fond de Meuse : (a) les cherts/galets de quartz et (b) les psammites 38
5.13 Composition élémentaire des cherts/galets de quartz 38
5.14 Phyllades (a), phyllades partiellement brûlées (b) et schistes oranges/rouges 39
5.15 Composition élémentaire des phyllades (illustrées en Figure 5.14 a) . . . 39
5.16 Morceaux de ferrailles 40
5.17 Composition élémentaire des morceaux de ferrailles (illustrés dans la Figure 5.8) 40
5.18 Types *autres* : (a) os, (b) morceaux de verre et (c) débris plastiques . . . 41
5.19 Composition élémentaire des éléments grossiers résiduels. 42
5.20 As, Cr, Cu et Ni : Teneurs dans les différents groupes d'EG. Chaque couleur représente un type d'EG. 43
5.21 Pb et Zn : Teneurs dans les différents groupes d'EG. Chaque couleur représente un type d'EG. 44
5.22 Nuages de points As~Pb et Cu~Ni pour l'ensemble des groupes d'EG . . 48
5.23 Proportions des différents groupes d'éléments trouvés dans la fraction grossière 49
5.24 Intervalle de dureté associée à chaque groupe d'éléments grossiers 50
5.25 Composition élémentaire des fractions sableuses avant et après nettoyage 51
5.26 Grains foncés à éclat mat. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm. 52
5.27 Composition élémentaire des grains foncés à éclat mat, illustrés par la Figure 5.26. 52
5.28 Grains de quartz. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm. . . . 53
5.29 Composition élémentaire des grains de quartz, illustrés par la Figure 5.28. 53
5.30 Grains de couleur claire, comprenant principalement des cherts et psammites. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm. 54
5.31 Composition élémentaire des grains de couleur claire, illustrés par la Figure 5.30. 54
5.32 Grains noirs à éclat vitreux. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm. 55

5.33 Composition élémentaire des grains noirs à éclat vitreux, illustrés par la Figure 5.32. 55
5.34 Proportions massiques des différentes catégories de grains trouvés dans les fractions fines 56
5.35 As : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble. . . 58
5.36 Cr : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble. . . 58
5.37 Cu : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble. . . 59
5.38 Ni : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble. 60
5.39 Pb : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble. . . 60
5.40 Zn : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble. . . 61
5.41 Ca : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble. . . 62
5.42 Fe : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble. 62
5.43 Si : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble. 63

A.1 Annexe 1 du décret relatif à la gestion et à l'assainissement des sols, reprenant les valeurs seuils d'ETM en fonction du type d'usage du terrain (version mise à jour le 1 mars 2018) 82

B.1 Mécanisme de production d'un rayonnement fluorescent caractéristique, traduit d'après Potts et Webb (1992) 84

C.1 Composition en éléments traces et majeurs du type de coke à éclat peu vitreux, illustré en 5.2 (b) 85
C.2 Composition en éléments traces et majeurs du type de coke à éclat vitreux, illustré en 5.2 (c) 86
C.3 Composition en éléments traces et majeurs des morceaux de briques, illustrés en 5.4 (b) 86
C.4 Composition en éléments traces et majeurs du matériau blanchâtre non-identifié, illustré en 5.4 (c) 87
C.5 Composition en éléments traces et majeurs des mâchefers de tons noirs/bruns, illustrés en 5.8 (b) 87

C.6 Composition en éléments traces et majeurs des mâchefers avec des inclusions blanches/rouges, illustrés en 5.8 (c) 88
C.7 Composition en éléments traces et majeurs des mâchefers de forme aplatie, illustrés en 5.8 (d) 88
C.8 Composition en éléments traces et majeurs des mâchefers s'apparentant à des sphères métalliques, illustrés en 5.8 (e) 89
C.9 Composition en éléments traces et majeurs des charbons ne laissant pas de traces sur papier, illustrés en 5.10 (b) 89
C.10 Composition en éléments traces et majeurs des psammites, illustrés en 5.12 (b) 90
C.11 Composition en éléments traces et majeurs des phyllades partiellement brûlées, illustrées en 5.14 (b) 90
C.12 Composition en éléments traces et majeurs des schistes oranges/rouges, illustrées en 5.14 (c) 91
C.13 Composition en éléments traces et majeurs des morceaux d'os, illustrés en 5.18 (a) 91
C.14 Composition en éléments traces et majeurs des de verre, illustrés en 5.18 (b) 92
C.15 Composition en éléments traces et majeurs des morceaux de plastiques, illustrés en 5.18 (c) 92

D.1 Grains les plus magnétiques. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm. 93
D.2 Composition en éléments traces et majeurs des grains les plus magnétiques (illustrés par la Figure D.1). 94
D.3 Grains faiblement magnétiques. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm. 94
D.4 Composition en éléments traces et majeurs des grains faiblement magnétiques (illustrés par la Figure D.3). 95
D.5 Grains non-magnétiques. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm. 95
D.6 Composition en éléments traces et majeurs des grains non-magnétiques (illustrés par la Figure D.5). 96

Liste des tableaux

4.1 Résumé de l'ensemble des mesures pXRF réalisées 27

5.1 Matrice de corrélations du groupe des cokes 45
5.2 Matrice de corrélations du groupe des matériaux de construction 45
5.3 Matrice de corrélations du groupe des faïences/porcelaines 45
5.4 Matrice de corrélations du groupe des mâchefers 46
5.5 Matrice de corrélations du groupe des charbons 46
5.6 Matrice de corrélations du groupe des galets de fond de Meuse 46
5.7 Matrice de corrélations du groupe des schistes/phyllades 47
5.8 Matrice de corrélations du groupe des ferrailles 47
5.9 Matrice de corrélations dans la fraction fine 57
5.10 Facteurs d'enrichissement des sols agricoles et des potagers 64

Liste des abréviations

(p)XRF Fluorescence des rayons X (portable)

CEC Capacité d'échange cationique

CNSW Carte numérique des sols de Wallonie

COSW Carte d'occupation du sol de Wallonie

CTB Coin de Terre de Bressoux

CWEA Compendium wallon des méthodes d'échantillonnage et d'analyses

EG Élément grossier

ER Eau régale

ETM Élément trace métallique

FE Facteur d'enrichissement

FPDN Fond pédogéochimique naturel

PAP Pollution atmosphérique de proximité

SPAQuE Société publique d'aide à la qualité de l'environnement

Chapitre 2

Introduction

Les éléments traces métalliques (ETM) sont des polluants inorganiques présents naturellement dans les sols en faible quantité. Lorsqu'ils sont présents en plus grande quantité, ils peuvent potentiellement présenter une toxicité envers les organismes qui y sont exposés.

En Wallonie, région au lourd passé industriel, de nombreuses activités telles que la fonderie ou les activités minières ont longuement contribué à enrichir les horizons de surfaces en éléments traces métalliques. Situé au cœur du bassin industriel de la ville de Liège, le quartier de Bressoux est un exemple de ces zone particulièrement impactée par ces activités. Des teneurs élevées en ETM y ont été récemment mesurées notamment en plomb, en arsenic et en zinc, représentant un problème important pour les autorités au vu des nombreuses résidences installées dans ce quartier et dans ses alentours.

Bien que le caractère anthropique de cette contamination ne soit plus à démontrer, l'origine exacte de cette contamination ne fait pas l'objet d'un consensus. Déterminer le processus à l'origine de cette contamination est une étape importante pour déterminer l'étendue des zones impactées par la contamination et d'autre part, pour anticiper le potentiel de transfert de ces métaux vers les organismes.

Dans le cadre de ce mémoire, dix échantillons de sols ont été prélevés dans le quartier de Bressoux. Ces échantillons ont servi de base pour étudier les fractions granulométriques et les artéfacts porteurs de métaux, et proposer d'éventuelles hypothèses sur l'origine de la contamination et de son potentiel transfert dans les fractions plus fines. Plus particulièrement, ce mémoire s'est attaché à fournir une typologie des artéfacts retrouvés dans la fraction caillouteuse des sols de Bressoux et à déterminer leur composition élémentaire, ainsi qu'à déterminer la composition élémentaire de différentes fractions granulométriques.

Chapitre 3

État de l'art

3.1 Les éléments traces métalliques

3.1.1 Définition

Les « *éléments traces* » sont les « *éléments chimiques présents dans le sol à des concentrations généralement inférieures à 100 mg.kg*$^{-1}$ » (définition ISO 16198 :2015 [1]). L'ensemble de ces éléments traces ne constitue que $0,6\%$ de la croûte terrestre, à l'antipode des « *éléments majeurs* » qui eux en représentent $99,4\%$ (Baize, 1997). La plupart de ces éléments traces sont des métaux, raison pour laquelle ils sont appelés « *éléments traces métalliques* » ou « ETM » (Baize et Daniau, 2007). Le groupe des ETM englobe notamment les éléments suivants : le plomb (Pb), le cobalt (Co), l'arsenic (As), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le chrome (Cr) ou encore le mercure (Hg). Anciennement, les ETM étaient souvent appelés « *métaux lourds* » mais ce terme s'avère être imprécis car ces éléments ne sont pas tous métalliques (ex : As) et certains ne sont pas particulièrement denses (ex : Ni). Notons également que dans le contexte de la pollution locale d'un sol, il est fréquent de retrouver le terme de « *polluants inorganiques* » car les concentrations peuvent être telles que les éléments ne sont plus retrouvés « en traces » (Pereira et Sonnet, 2007).

Si certains ETM (Cu et Zn par exemple) sont des oligo-éléments essentiels au bon déroulement de divers processus biologiques, ils deviennent cependant toxiques à de trop hautes concentrations dans l'organisme. D'autres ETM sont non-essentiels (Hg et Cd par exemple), c'est à dire qu'ils n'ont pas de rôle bénéfique connu actuellement pour les organismes, mais sont eux aussi toxiques à de faibles concentrations (Baize, 1997 ; Genot et al., 2007 ; Pereira et Sonnet, 2007). Selon Qasim (2015), certains éléments traces sont

1. *ISO 16198 :2015, Qualité du sol — Test végétal pour l'évaluation de la biodisponibilité environnementale des éléments traces pour les végétaux* (2025)

dit « *indifférents* », n'ayant un effet ni bénéfique ni indésirable connu. De façon générale, la plupart des ETM sont considérés comme toxiques pour la santé humaine et/ou l'environnement.

3.1.2 Forme, mobilité et biodisponibilité dans le sol

Dans le sol, les ETM peuvent être retrouvés dans plusieurs compartiments et associés à divers constituants/phases. Ceux-ci sont (Baize, 1997) :

- les phases hydroxylées du fer, de l'aluminium et du manganèse, les ETM y sont adsorbés ;
- les résidus organiques (végétal et animal), desquels les ETM seront libérés au fur et à mesure que la minéralisation s'opère ;
- les réseaux cristallins des minéraux primaires et secondaires ;
- les macro-molécules organiques, qui forment des complexes avec les ETM ;
- les argiles minéralogiques et les matières organiques, puisqu'ils développent une capacité d'échange cationique (CEC) importante, il peut y avoir des échanges d'ETM en surface ;
- la solution du sol, les éléments traces peuvent s'y retrouver sous forme soluble, colloïdale ou particulaire : c'est le compartiment principal de l'absorption des ETM par les plantes.

La répartition des ETM dans les différents compartiments et constituants listés ci-dessus est un processus dynamique dans lequel les éléments passent d'une espèce chimique à une autre en réponse à des facteurs externes tels qu'une modification de pH, d'environnement chimique, ou encore d'hydratation. Ces processus s'effectuent en permanence et à vitesses variables. L'aptitude d'un ETM à passer d'un compartiment du sol dans lequel il est retenu avec une certaine énergie à un autre où il est retenu avec une énergie plus faible est appelée « *mobilité* »(Baize, 1997). Un autre concept directement lié à la mobilité est la « *biodisponibilité* », définie comme la « *fraction du composé disponible dans le sol qu'un organisme absorbe par des processus physiologiques* » (définition ISO 16198 :2015 [2]).
Par exemple, dans le cas de Pb, celui-ci est dit très peu « mobile » dans le sol car est fortement lié aux oxydes et hydroxydes de fer ou encore à la matière organique. Lorsqu'il est introduit dans un sol, il a donc tendance à s'accumuler dans les horizons de surface. Lors d'une modification des conditions du milieu, la mobilité de Pb peut changer et c'est notamment le cas avec le pH : lorsque celui-ci diminue, la mobilité de Pb augmente (Laperche et al., 2004).

2. *ISO 16198 :2015, Qualité du sol — Test végétal pour l'évaluation de la biodisponibilité environnementale des éléments traces pour les végétaux* (2025)

De façon générale, les ETM sont majoritairement associés à des formes solides (réseaux cristallins ou adsorbés sur les argiles minéralogiques et la matière organique). Dû aux interactions avec la phase solide du sol, les ETM se fixent dans les sols et en particulier dans les horizons de surface, plus riches en matière organique (Genot et al., 2007).

3.1.3 Sources et flux dans les sols

Les ETM, contrairement aux polluants organiques, ne sont pas dégradés par décomposition et sont donc considérés comme persistants. De plus, il a été observé que les sols accumulent les ETM, les flux entrants étant supérieurs aux flux sortants. De ce fait, la contamination des sols par les ETM est presque irréversible [3] (Genot et al., 2007).

Les sources d'ETM sont nombreuses, comme l'illustre la Figure 3.1. Il y a d'une part les sources naturelles que sont l'altération du matériau parental, l'apport par les phénomènes d'érosion, d'éruption et de retombées volcaniques ou d'incendies naturels. D'autre part, on retrouve les sources anthropiques que sont la contamination diffuse d'origine lointaine, les apports massifs d'origine proche et les apports agricoles.

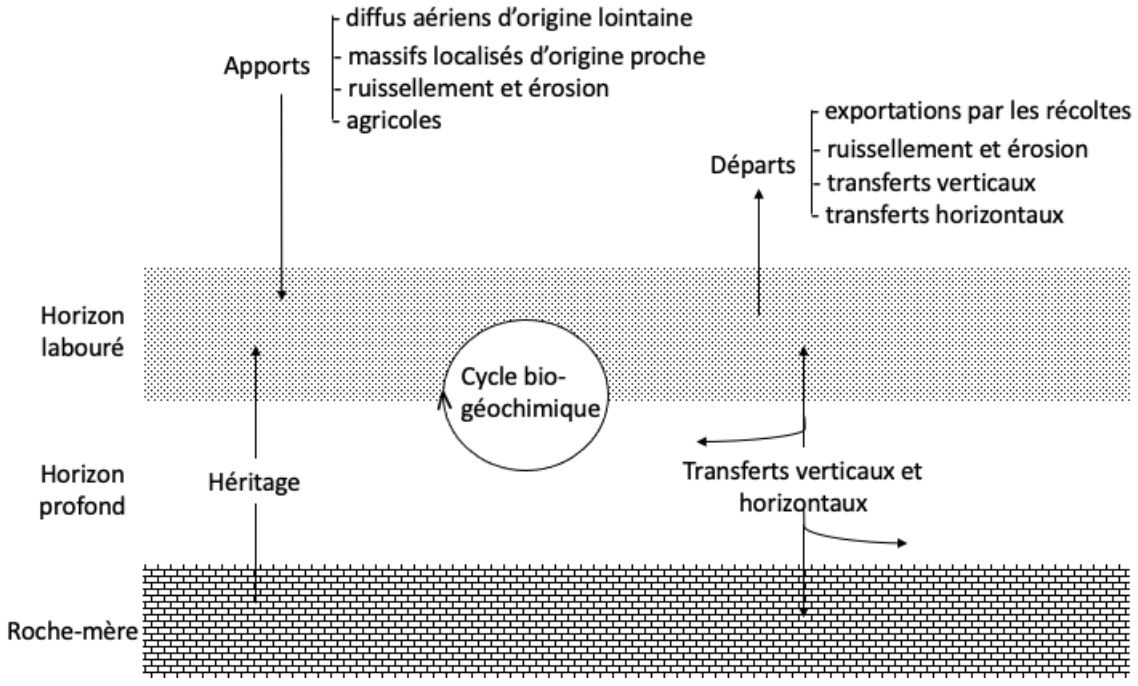


FIGURE 3.1 – Sources et flux d'ETM dans les sols, modifié d'après Colinet (2003)

3. L'utilisation de techniques de dépollution telles que la phytoremédiation ou l'extraction chimique/physique permettent de traiter une contamination en ETM, mais ces méthodes ne couvrent que des surfaces réduites, étant donné leurs coûts élevés

3.1.3.1 Sources naturelles

— **L'héritage du matériau parental :** la signature géochimique d'un sol est grandement influencée par la nature du matériaux parental. Par exemple, un sol formé à partir d'une roche riche en fer et en nickel sera forcément riche en fer et en nickel (Baize, 1997).

— **Le cycle bio-géochimique :** les plantes absorbent des éléments par leurs racines, qui sont ensuite retournés soit directement dans les sols lors de la décomposition des racines, soit à sa surface lors de la décomposition des parties aériennes, souvent sous des formes plus biodisponibles. Ce prélèvement d'éléments traces à profondeur racinaire et la décomposition des parties aériennes dans l'horizon humifère contribuent à l'enrichissement en ces éléments dans l'horizon de surface. Notons également que ce cycle est perturbé par l'exportation des récoltes qui induit la sortie du cycle bio-géochimique pour les ETM absorbés par les végétaux exportés (Baize, 1997).

— **Transferts verticaux et horizontaux :** dans les régions tempérées et humides, les précipitations sont largement supérieures à l'évapo-transpiration. Les sols y sont alors souvent marqués par des processus d'élu-illuviation, qui consistent en un appauvrissement en argiles granulométriques et en fer d'un horizon au profit de l'enrichissement en ces mêmes composés d'un horizon plus profond. Dans de tels sols (Luvisols ou Podzols, par exemple), certains ETM peuvent être lixiviés vers des horizons plus profonds (Baize, 1997, 2016). Ces processus de transferts verticaux et horizontaux régissent également la mobilité des ETM.

— **Diffus aériens naturels d'origine lointaine :** dans l'atmosphère se trouvent des particules d'origines naturelles, issues de l'activité volcanique, des embruns maritimes, des feux de forêts, etc. Ces particules, ainsi que les éléments qu'elles contiennent, sont transportés par les vents et même si ces apports ne constituent qu'un flux annuel infime, ils ne sont pas négligeables car ils s'étendent sur de longues durées (Pereira, 2016).

L'ensemble de toutes ces sources naturelles constituent le « *fond pédogéochimique naturel local* » (FPGN) qui est par ailleurs défini par Baize (1997) comme « *la concentration naturelle d'une substance dans un sol un horizon de sol, résultant de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport anthropique* ». Dans les faits, le FPGN n'est plus mesurable aujourd'hui dû à l'effet des apports anthropiques décris ci-dessous (Pereira et Sonnet, 2007).

3.1.3.2 Sources anthropiques : contamination diffuse et locale

Dans le cas de la pollution des sols, deux catégories majeures peuvent être distinguées. Ces propos sont illustrés par la Figure 3.2, dont les différents termes sont expliqués ci-dessous (Pereira, 2016 ; Pereira et Sonnet, 2007) :

- **La contamination locale :** affecte une zone relativement faible et due à une ou plusieurs sources généralement situées à proximité. Souvent, ce sont des apports massifs de polluants et liés à des activités minières, industrielles ou autre, durant leur exploitation mais également après leur fermeture.
- **La contamination diffuse :** affecte tous les sols, avec plus ou moins d'intensité. Cette contamination diffuse peut être séparée en deux catégories :
  - Les dépôts involontaires, issus de la pollution atmosphérique et affectant le territoire dans son ensemble. On parle alors d'*apports diffus aériens d'origine lointaine*. Ces pollutions sont dues à des aérosols pouvant être transportés sur de longues distances et dont les origines sont nombreuses et difficilement identifiables.
  - Les apports agricoles dans lesquels des impuretés sont retrouvées, notamment des ETM (ADEME, 2013 ; Houot et al., 2014)

On parle également de **contamination atmosphérique de proximité** pour qualifier la situation intermédiaire, dans laquelle les sols sont contaminés par des dépôts plus importants que dans le cas de la contamination diffuse, mais moins importants que dans celui de la contamination locale (Pereira, 2016).

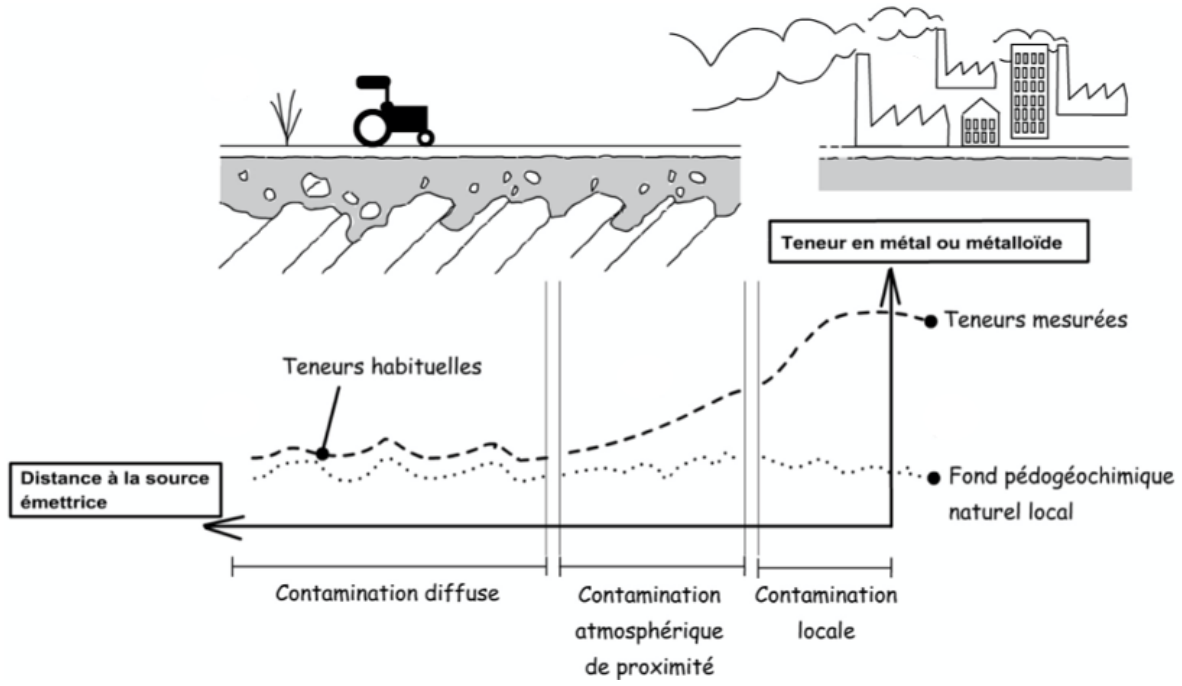


FIGURE 3.2 – Contamination locale, diffuse et atmosphérique de proximité (Pereira, 2016)

3.1.4 Notions de teneurs habituelles et de concentration de fond

Ces deux notions sont assez proches et peuvent prêter à confusion, mais sont bien expliquées dans la thèse de Pereira (2016), dont les informations qui suivent sont tirées.

Les teneurs habituelles sont les teneurs que l'on rencontre habituellement dans les sols. Dans les cas des ETM, cela correspond à la somme du FPGN et de la contamination diffuse. Dans la littérature anglaise, un équivalent est « *baseline concentrations* ». Toujours dans cette littérature, on retrouve aussi le terme de « *background concentration* » qui correspond uniquement au FPGN. En Wallonie, on parle de « *concentration de fond* », qui en est la traduction littérale. Ce terme a été définit dans l'article 2 du décret du 1er mars 2018 relatif à la gestion et à l'assainissement des sols (SPW, 2018) comme « *la concentration ambiante d'un polluant dans le sol ; les concentrations ambiantes peuvent indiquer des variations géologiques naturelles ou l'influence d'une activité agricole, industrielle ou urbaine généralisée* ». Ainsi, les concentrations de fond sont une notion juridique similaire à la notion de teneurs habituelles, définie précédemment. En revanche, les concentrations de fond prennent aussi en compte les contaminations atmosphériques de proximité, contrairement aux teneurs habituelles qui les excluent.

3.1.5 Les éléments étudiés

Dans ce travail, certains éléments traces (As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) feront l'objet d'une attention plus particulière. Cette sélection est basée sur les éléments traces métalliques repris dans le Décret relatif à la gestion et à l'assainissement des sols. Cd et Hg, qui sont également normés, n'ont pas été étudiés dans le cadre de ce mémoire pour des raisons de protocoles de mesure.

3.1.5.1 L'arsenic (As)

L'arsenic est un métalloïde se déclinant sous plusieurs étages d'oxydation et présent sous forme organique et inorganique, cette dernière étant la plus toxique (Maggi et al., 2019). Lors d'une exposition chronique à l'arsenic, les symptômes sont des troubles cutanés comme la mélanodermie, la kératodermie ou encore la maladie de Bowen (Bourrelier et Jacques, 1998 ; Maggi et al., 2019).

L'arsenic est classé comme une substance cancérigène pour l'homme. En effet, plusieurs études de grande envergure font état de cancers de la vessie, du rein, de la peau, des poumons et du foie dans des populations exposées à l'arsenic (Bourrelier et Jacques, 1998). L'arsenic est principalement absorbé par la voie digestive et la voie respiratoire,

mais il est éliminé en quelques jours par les urines et les matières fécales (Bourrelier et Jacques, 1998 ; Maggi et al., 2019).

3.1.5.2 Le chrome (Cr)

Il s'agit d'un élément essentiel pour l'organisme car il intervient dans plusieurs voies métaboliques importantes. Une carence en chrome peut d'ailleurs amener des troubles neurologiques ou du diabète. La forme toxique du chrome est l'état d'oxydation +6, car cette forme est capable de pénétrer les cellules, contrairement aux autres. Les effets du chrome sur l'homme sont bien connus et varient en fonction de la voie d'exposition. Par inhalation, le chrome provoque des irritations nasales, de l'asthme, des éternuements ou encore des ulcères nasaux dans les cas les plus graves. Une exposition chronique au chrome peut amener un cancer des poumons. Par voie orale, la toxicité est moindre car le CrVI est réduit en CrIII par l'estomac, mais peut néanmoins provoquer des effets gastro-intestinaux dont des hémorragies. Par voie cutanée, le chrome provoque des réactions allergiques telles que l'eczéma, parfois sévère (Bourrelier et Jacques, 1998).

3.1.5.3 Le cuivre (Cu)

Le cuivre est un élément essentiel et peu toxique (Bourrelier et Jacques, 1998). De ce fait, les effets néfastes du cuivre sur l'organisme sont limités : lors d'un apport massif, il se peut que des symptômes intestinaux apparaissent (nausées et des maux de ventre), mais ils sont rares. Chez les jeunes enfants, des lésions hépatiques peuvent être causées mais il s'agit également de cas isolés (Maggi et al., 2019).

3.1.5.4 Le nickel (Ni)

Le nickel est un métal de transition insoluble dans l'eau. Cependant, sous forme de fines particules il peut s'ioniser sous la forme de Ni^{2+} dans l'eau et le sang (Bourrelier et Jacques, 1998).

Les effets du nickel sur l'organisme dépendent de la voie d'exposition. Par voie respiratoire, les symptômes décrits sont des pathologies respiratoires telles que la bronchite chronique. Par voie cutanée, une forme d'eczéma appelée *gale du nickel* apparaît. Par voie orale, on rapporte des problèmes intestinaux tels que des nausées, crampes et diarrhées (Bourrelier et Jacques, 1998).

3.1.5.5 Le plomb (Pb)

Chez les particuliers, les voies d'expositions principales sont la voie respiratoire (inhalation de poussières) et la voie orale de par l'alimentation (notamment de mollusques et d'abats) mais également par l'ingestion d'écailles de peinture à base de plomb ou encore par de l'eau contaminée par le circuit de distribution (Bourrelier et Jacques, 1998 ; Maggi et al., 2019). En outre, dans des régions au passé industriel, les sols peuvent être contaminés par des poussières de plomb et de ses dérivés peu solubles affectant alors les populations locales, comme le décrivent Bourrelier et Jacques (1998) dans le cas du Nord-Pas-de-Calais.

Le plomb est un élément toxique qui se distribue dans les tissus mous et osseux. Dans les os, il s'accumule et peut ensuite être libéré dans le sang lors d'une fracture, d'une tumeur ou lors de l'ostéoporose (Maggi et al., 2019). Le plomb perturbe plusieurs voies métaboliques et a des effets principalement sur le système nerveux, le système cardio-vasculaire, les os et la fonction rénale (Bourrelier et Jacques, 1998 ; Maggi et al., 2019). Plus particulièrement, les enfants sont plus propices à des intoxications au plomb, d'une part car ils sont plus susceptibles d'en absorber (interactions mains et bouche plus fréquentes) et d'autre part car ils l'absorbent plus facilement. En outre, leur système nerveux est encore en développement. Les effets du plomb sur les enfants sont notamment une baisse de leurs facultés cognitives (Bourrelier et Jacques, 1998 ; Maggi et al., 2019). Chez les adultes, les effets d'une exposition au plomb sont entre autres une détérioration de la fonction rénale et des risques d'hypertension.

3.1.5.6 Le zinc (Zn)

Des effets toxiques en lien avec un apport excédentaire de zinc sont rarement rapportés. Cependant, comme pour le cuivre, il se peut que des symptômes intestinaux apparaissent, comme des vomissements et de la diarrhée (Maggi et al., 2019).

Le zinc est essentiel pour de nombreuses fonctions physiologiques telles que la croissance et la différenciation cellulaire, la fonction reproductive, l'intégrité cutanée ainsi qu'à la fonction immunitaire. Dans le corps, le zinc est principalement réparti dans les muscles et les os (Bourrelier et Jacques, 1998 ; Maggi et al., 2019).

3.2 Inventaires et réglementations des ETM dans les sols en Wallonie

3.2.1 Décret relatif à la gestion et à l'assainissement des sols

Le 6 juin 2009, le décret du 5 décembre 2008 relatif à la gestion et à l'assainissement des sols [4] (aussi appelé « *décret sol* ») entre en vigueur. Il s'agit d'un texte législatif qui vise notamment à prévenir l'apparition de la pollution du sol, à identifier les sources de pollution et à organiser les expertises permettant d'établir l'existence d'une pollution. Dans ce décret, le terme pollution du sol désigne « *la présence sur ou dans le sol de polluants qui sont préjudiciables ou peuvent être préjudiciables, directement ou indirectement, à la qualité du sol* » et comprend donc les pollutions en ETM.

L'article 9 de ce décret vise à établir et actualiser une carte régionale des concentrations de fond en éléments traces, qui sera rendue accessible au public. Ces concentrations de fond ont principalement deux rôles dans le décret ; elles sont nécessaires à la détection d'une pollution locale et interviennent dans la détermination des objectifs d'assainissement. En réponse à cet article 9, trois études nommées CAPASOL 1, 2 et 3 ont été lancées par l'administration, ayant pour objectif principal l'établissement de cartes des concentrations de fond en éléments traces (Pereira et al., 2014).

Enfin, l'annexe 1 du décret présente les valeurs seuils pour différents types de polluants, notamment les ETM qui nous intéressent dans le présent document. Les valeurs seuils sont fonctions du type d'usage du terrain : naturel, agricole, résidentiel, récréatif ou commercial, industriel. La partie de l'annexe 1 concernant les ETM est disponible dans l'Annexe A.

3.2.2 Conventions POLLUSOL et POLLUSOL 2

Les études POLLUSOL (2003) et POLLUSOL 2 (2015) sont des projets réalisés par la société publique d'aide à la qualité de l'environnement (SPAQuE) en collaboration avec les universités de Liège (ULg), Gembloux (ULG), Mons (FPMs) et Louvain (UCLouvain). POLLUSOL consistait à faire l'inventaire en ETM de 161 profils de sols dans les zones à l'écart des pollution connues ou suspectées, tandis que POLLUSOL 2 consistait en l'inventaire de polluants inorganiques et organiques dans huit zones (péri)industrielles (SPAQuE, 2015). Les huit zones étudiées lors du projet POLLUSOL 2 sont : Charleroi, Colfontaine, Seraing, Trooz, Verviers, Amay-Engis, La Louvière et Aubange (Pereira et al., 2012 ; SPAQuE, 2015).

4. http ://environnement.wallonie.be/legis/solsoussol/sol006.htm

POLLUSOL 2 a également mis en exergue l'influence que peuvent avoir des charges caillouteuses d'origine anthropique sur les concentrations de certains ETM dans les sols (Pereira et al., 2012 ; SPAQuE, 2012). Ceci est développé plus en détail plus loin dans ce travail (section 3.4).

3.2.3 Conventions CAPASOL

Les conventions CAPASOL sont une série de six projets touchant à la problématique des ETM dans les sols en Wallonie. Ces projets sont réalisés en grande partie par l'UCLouvain pour le compte de la Région Wallonne. Parmi les thématiques abordées lors des projets CAPASOL, deux nous intéressent plus particulièrement dans le cadre de ce travail ; la cartographie des concentrations de fond en ETM dans les sols de surface (au sens de l'article 9 du décret relatif à la gestion et à l'assainissement des sols) et la validation de la méthode de fluorescence des rayons X portable (pXRF) pour la mesure des concentrations en ETM dans les sols en Wallonie.

Pour établir les cartes de teneur en ETM attendues dans les sols wallons, la base de données CAPASOL a tout d'abord été construite à partir de 25 592 analyses provenant des meilleures données disponibles en Wallonie. Ces données proviennent en grande partie des analyses recueillies par la Direction de la Protection de Sols, réalisées dans le cadre de demande d'épandage de boues de stations d'épuration, mais également POLLUSOL et d'autres études (Pereira et al., 2007). Les cartes de concentrations de fond obtenues par cette subvention sont les dernières en date. La Figure 3.3 est une des cartes réalisées et indique les concentrations de fond attendues pour le plomb dans un sol agricole. Notons également que CAPASOL 6 a également souligné la nécessité de mettre en place une campagne d'étude ciblée sur les hotspots wallons, afin de les représenter correctement sur les cartes de concentrations de fond (Pereira et al., 2018).

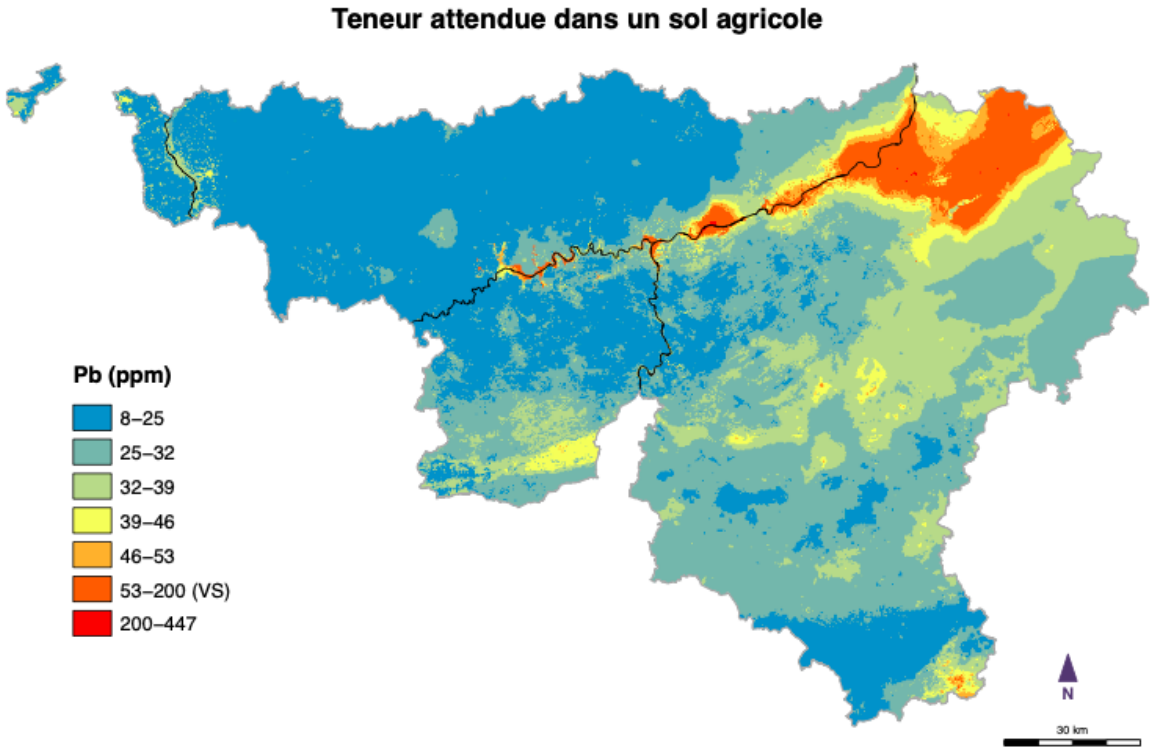


FIGURE 3.3 – Concentration de fond attendue pour le plomb dans les sols de Wallonie (Source : CAPASOL 6)

La méthode de référence pour la mesure des concentrations en ETM en Wallonie est actuellement celle de l'eau régale (ER), comme le décrit le Compendium Wallon des Méthodes d'Échantillonnage et d'Analyse [5] (CWEA) réalisé par l'ISSeP. Cette méthode ER (ISO 11466 :1995), consiste à mettre les ETM en solution par un mélange d'acides (HCl et HNO_3) pour ensuite doser par spectrométrie à plasma à couplage inductif. Depuis plusieurs années, la mesure des concentrations en ETM dans les sols par fluorescence des rayons-X s'est progressivement révélé comme prometteuse car moins coûteuse et plus rapide mais cette méthode n'est pas considérée comme une méthode de référence en Wallonie. Cependant, les subventions CAPASOL 4 et 5 ont étudié la possibilité de l'utiliser pour estimer les concentrations en ETM mesurées par le protocole ER. Cette méthode s'est avérée être un bon moyen d'estimer les valeurs ER pour la plupart des ETM (Pereira et al., 2016 ; Vandeuren et al., 2017).

5. Document destiné aux experts et laboratoires wallons et visant à atteindre des prélèvements et analyses de haute qualité. L'objectif est d'uniformiser les méthodes afin d'obtenir des résultats fiables, comparables et reproductibles sur l'ensemble du territoire wallon (ISSeP, 2014).

3.3 Zone d'étude : le quartier de Bressoux

La zone d'étude se trouve à Bressoux, un quartier de la ville de Liège, en Wallonie. Des niveaux de contamination préoccupants ont été récemment relevés dans les sols de surface de ce quartier, attribuable au passé industriel du bassin liégeois.

3.3.1 Contexte historique wallon

Durant le XIX^{e} siècle, la Wallonie est une région pionnière de la révolution industrielle et s'impose vite comme l'une des principales zones industrielles sur le continent européen. Elle est d'ailleurs la seconde puissance industrielle mondiale de 1810 à 1880, derrière le Royaume-Uni. La Wallonie doit cet essor à la création des premiers chemins de fer et à la venue de grands entrepreneurs qui ont opéré une modernisation et une mécanisation importante, provoquant l'afflux de nombreux capitaux dans l'industrie wallonne. Parmi les investisseurs, on peut notamment citer le célèbre William Cockerill, une des figures emblématiques de ce mouvement (Bismans, 1995 ; Oris et Jean-François, 1995).

La Wallonie jouit de ressources naturelles abondantes et fortement demandées à l'époque de par leur grand intérêt industriel. Ces ressources sont le charbon, de nombreux gisements de fer, de plomb et de pyrite, de la craie et de l'argile pour la fabrication du ciment, de la pierre calcaire pour la chaux. En 1850, une fois la révolution industrielle achevée, la Wallonie dispose d'un grand nombre d'entreprises sur tout le sillon Haine-Sambre-Meuse-Vesdre. Les secteurs industriels qui prédominent en Wallonie sont les industries extractives (charbon, métaux), la sidérurgie et la mécanique (Bismans, 1995).

La Wallonie est donc une région au riche passé industriel, marquée par une industrialisation rapide et poussée du XIX^{e} jusqu'au XX^{e} siècle. Au sein de cette région, certaines zones ont été plus affectées que d'autres par l'industrialisation, notamment celles se situant le long du sillon Haine-Sambre-Meuse-Vesdre.

3.3.2 La contamination en ETM des sols de Bressoux

Dans le quartier de Bressoux se situe un potager urbain, appelé le Coin de Terre de Bressoux (CTB). En 2017, des analyses de sols effectuées par un bureau d'étude (RECOsol) indiquent des teneurs en ETM élevées, notamment en As, Pb et Zn. En 2019, la subvention SANISOL publie un rapport synthétisant les données sur les activités historiques au sein du CTB et ses alentours (action 1 de la subvention). Les principales conclusions tirées de cette action 1 sont reprises ci-dessous (Scauflaire et Tomsin, 2019) :

— aucune trace de pratique industrielle ou d'un bâti substantiel sur le terrain du

CTB, ce qui permet d'exclure une pollution locale liée à de telles activités sur la zone étudiée ;

— la présence de scories a été observé sur le site. Étant donné la taille de celles-ci, elles proviennent d'un déversement et ne peuvent être d'origine atmosphérique. Il n'y a cependant aucune source indiquant l'utilité, le volume ou encore l'origine de ces scories. Les forages réalisés indiquent que le sous-sol est une terre arable « *mêlée à des morceaux de briques, cailloux, porcelaine et mâchefers* ». En outre, plusieurs témoignages indiquent que des « *tessons de faïences, fragments de briques, cendrées de combustion de houille et autres matériaux [. . .] jadis mis en place dans les allées et sentiers des potagers se trouvent dans les terres des potagers* » ;

— plusieurs témoignages indiquent que des insecticides et fongicides contenant notamment du plomb, de l'arsenic, du cuivre, du zinc et du mercure ont été utilisés sur le site ;

— l'environnement industriel historique du site est pointé du doigt. En effet, cette zone se situe dans un « *tissu industriel historique particulièrement dense, actif de la fin du XVIII^{e} siècle aux années 1970-1980, où étaient présentes de nombreuses infrastructures fumigènes liées à l'exploitation houillère, à l'industrie sidérurgique, à la métallurgie des non-ferreux (particulièrement le zinc et le cuivre, dans une moindre mesure l'aluminium), à la construction mécanique et à la carbochimie, ainsi que quelques centrales électriques et usines à gaz. D'autres activités industrielles de moindre ampleur ont été exercées dans un rayon d'une dizaine de kilomètres autour du site (armurerie, verrerie, chimie)* ». De plus, le CTB se situe « *sous les vents dominants qui balayent la vallée de la Meuse* », dans lequel se situait un noyau industriel très important.

3.4 Typologie des artéfacts trouvés en Wallonie (POLLUSOL 2)

Le remblaiement d'un sol se fait souvent par l'ajout de débris technogéniques tels que des matériaux de construction, des sols potentiellement contaminés ou des déchets industriels tels que des scories, des mâchefers, schistes ou encore des laitiers sidérurgiques. Ces derniers peuvent potentiellement être une source de métaux et métalloïdes, ce qui affecte la qualité environnementale des sites concernés (Schneider et al., 2009). Dans le cadre de POLLUSOL 2, Schneider et al. (2009) ont décrit la typologie des artéfacts retrouvés dans les remblais en Wallonie. Ce document est en partie résumé ci-dessous.

3.4.1 Les laitiers

Les laitiers sont des sous-produits issus de la métallurgie. Ils sont principalement composés de silicates et sont formés lors de l'élaboration de la fonte et de l'acier. Ces laitiers rassemblent les impuretés des matières premières.

On distingue principalement deux catégories de laitiers (les laitiers de haut fourneau et les laitiers d'aciérie), qui sont issus de processus différents.

Les laitiers de haut fourneau sont des résidus siliceux présents dans le minerai de fer. Généralement, leur composition chimique est la suivante : CaO (35-45%), SiO_2 (25-40%), Al_2O_3 (8-20%), MgO (1-20%) et leur teneur en Fe est souvent minime, raison pour laquelle ils ne sont pas magnétiques. Ces laitiers de haut fourneau se forment lors du refroidissement et leur propriétés physiques changent en fonction de celui-ci : s'ils sont refroidis lentement, cela donne des matériaux massifs à texture cristalline ou vitreuse (Figure 3.4a). S'ils sont refroidis plus rapidement, les laitiers peuvent avoir une structure vacuolaire (Figure 3.4b), en aggrégats ou granulée.

(a) (b)

FIGURE 3.4 – Photographies de laitiers de haut fourneau : (a) laitier massif à texture vitreuse et (b) laitier à structure vacuolaire. Source : Schneider et al. (2009)

Il y a également des laitiers d'aciérie. Ceux-ci résultent de la solidification de ce qui est ajouté à la fonte pour extraire les impuretés présentes. Leur composition chimique varie en fonction de ce qui est ajouté à la fonte et du minerai de fer, généralement elle vaut : CaO (40-50%), SiO_2 (10-20%), $FeO + Fe_2O_3$ (8-20%), MnO (5-8%), MgO (5-10%) et P_2O_5 (0.5-12%). Leur teneur en fer est toujours supérieure à celle des autres laitiers et sont souvent magnétiques.

FIGURE 3.5 – Photographie d'un laitier d'aciérie, source : Schneider et al. (2009)

3.4.2 Les mâchefers

Les mâchefers sont définis comme des scories issues de la combustion du charbon produisant des cendres à demi-fusibles [6]. Il s'agit donc de résidus d'incinération. Bien que le terme mâchefer ne soit pas limité qu'aux résidus de combustion du charbon mais également à d'autres résidus de combustion tels que des déchets ménagers, seuls les mâchefers venant de la combustion du charbon sont décrits dans le cadre de ce travail, un exemple de mâchefer de ce type est illustré en par la Figure 3.6. Ces mâchefers viennent surtout des particules minérales qui n'ont pas pu être séparées du charbon et sont une matrice composée d'éléments vitreux et de minéraux non-fondus. Leur composition chimique est variable, mais se distingue des autres scories par leur haute teneur en Al : SiO_2 (40-70%), Al_2O_3 (15-25%), Fe_2O_3 (2-15%), CaO (1-10%) et MgO (2-5%). Historiquement, lors de la combustion du charbon les mâchefers s'accumulaient sur des grilles et il était dès lors nécessaire d'arrêter fréquemment la combustion afin de les retirer. Souvent, ces mâchefers ont une surface lisse et d'aspect vitreux, de couleur brun-rouge due à une fusion répétée de sa surface externe.

6. La fusibilité des cendres correspond à leur capacité à fondre sous l'effet de températures élevées.

FIGURE 3.6 – Photographie d'un mâchefer ancien, source : Schneider et al. (2009)

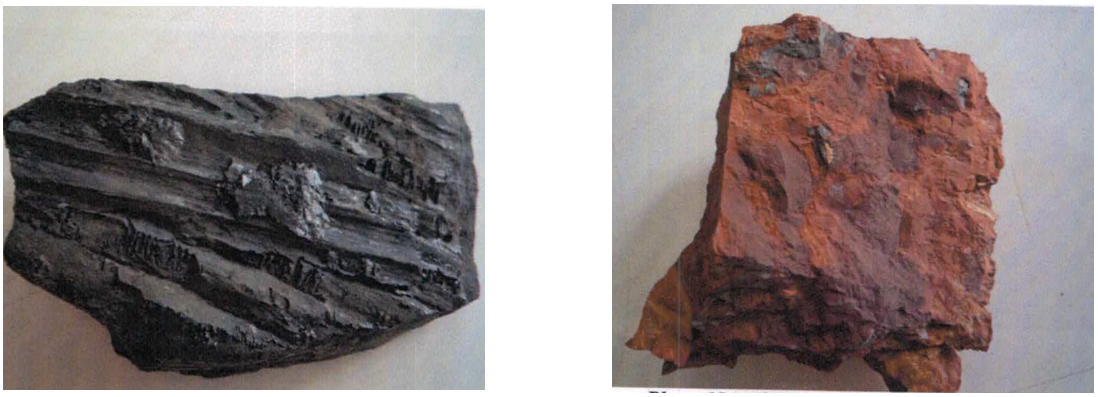
3.4.3 Schistes ou grès houillers et schlamms

Les schistes houillers sont des sous-produits issus de la séparation entre le charbon et le stérile[7] qui l'accompagne et sont donc étroitement liés à l'extraction du charbon. En effet, étant donné que le charbon se trouve généralement entre une alternance de couches de schistes, des quantités importantes de stériles sont dégagés lors de son extraction. Les schistes houillers sont facilement reconnaissables car on y retrouve souvent des inclusions de végétaux fossilisés. Par ailleurs, ces schistes houillers sont considérés comme matériaux naturels et il n'y a pas de texte réglementaire décrivant leur impact sur l'environnement.

Anciennement, les schistes étaient séparés manuellement du charbon et étaient appelés schistes noirs, ceux-ci pouvaient contenir des quantités de charbon résiduel assez élevées, raison pour laquelle ils étaient généralement brûlés. Par la suite, la séparation du schiste de du charbon a été réalisée dans des lavoirs à l'aide de liqueurs. Les schistes obtenus étaient alors appelés schistes de lavoir et contenaient peu de charbon résiduel. Ensuite, les fines particules de charbon en suspension dans les liqueurs étaient récupérées et les stériles obtenus par cette séparation sont appelés schlamms.

La combustion des schistes, tantôt assez importante, tantôt plus faible, conduit a des teintes différentes de schistes en fonction de son intensité. On distingue plusieurs catégories : les schistes noirs (non-brûlés), les schistes oranges (combustion partielle), les schistes rouges (combustion normale) et les schistes violets (combustion importante). Les schistes noirs et rouges sont illustrés par la Figure 3.7. Ces différences de teintes sont dues à la transformations des oxydes de fer présents dans les schistes.

7. Les stériles sont les roches extraites lors de l'exploitation minière afin de pouvoir accéder au minerai recherché. Ils ne contiennent pas ou quasi pas de ce minerai et sont donc écartés sans être exploités.



(a) (b)

FIGURE 3.7 – Photographies de schistes : (a) schistes noirs et (b) schistes rouges. Source : Schneider et al. (2009)

Chapitre 4

Matériels et méthodes

4.1 Description de la zone d'étude

Le quartier de Bressoux est situé à l'Est de la métropole de Liège et est donc bordée de près par la Meuse, à environ 900 m. Il s'agit d'un quartier avant tout résidentiel. Sur la carte d'occupation du sol wallon (COSW), on peut observer que la grande majorité du quartier est occupée par des territoires artificialisés, avec quelques territoires agricoles au niveau du Coin de Terre de Bressoux (CTB) et au Sud-Est du quartier. Il y a également quelques zones légèrement boisées. La Figure 4.1 présente une orthophotographie de la zone d'étude.

Les courbes de niveaux montrent que le sud du quartier de Bressoux est la pente du versant et qu'au nord il y a un plat, au niveau de la Meuse. Le CTB (en rouge sur la Figure 4.1) se trouve sur une terrasse alluviale du versant sud, surplombant la Meuse d'une hauteur de 25m.

Le sous-sol de la zone étudiée sont principalement des roches paléozoïques du groupe Houiller, recouvertes par des galets alluviaux de fond de Meuse, eux-mêmes surplombés par des dépôts quartenaires de limons. Sur la Carte Numérique des Sols de Wallonie (CNSW), la partie la plus urbanisée du quartier est indiquée comme non cartographiée. Une large partie de la zone étudiée est classée sous le sigle OT (terrain remanié). Cette zone correspond au CTB, à quelques terrains situés au Sud de celui-ci et à des parcelles agricoles situées plus à l'Est. Ensuite, on peut également apercevoir des sols limoneux à drainage favorable (sigle Aba) et limoneux à charge caillouteuse (Gbat) à l'Est du CTB.

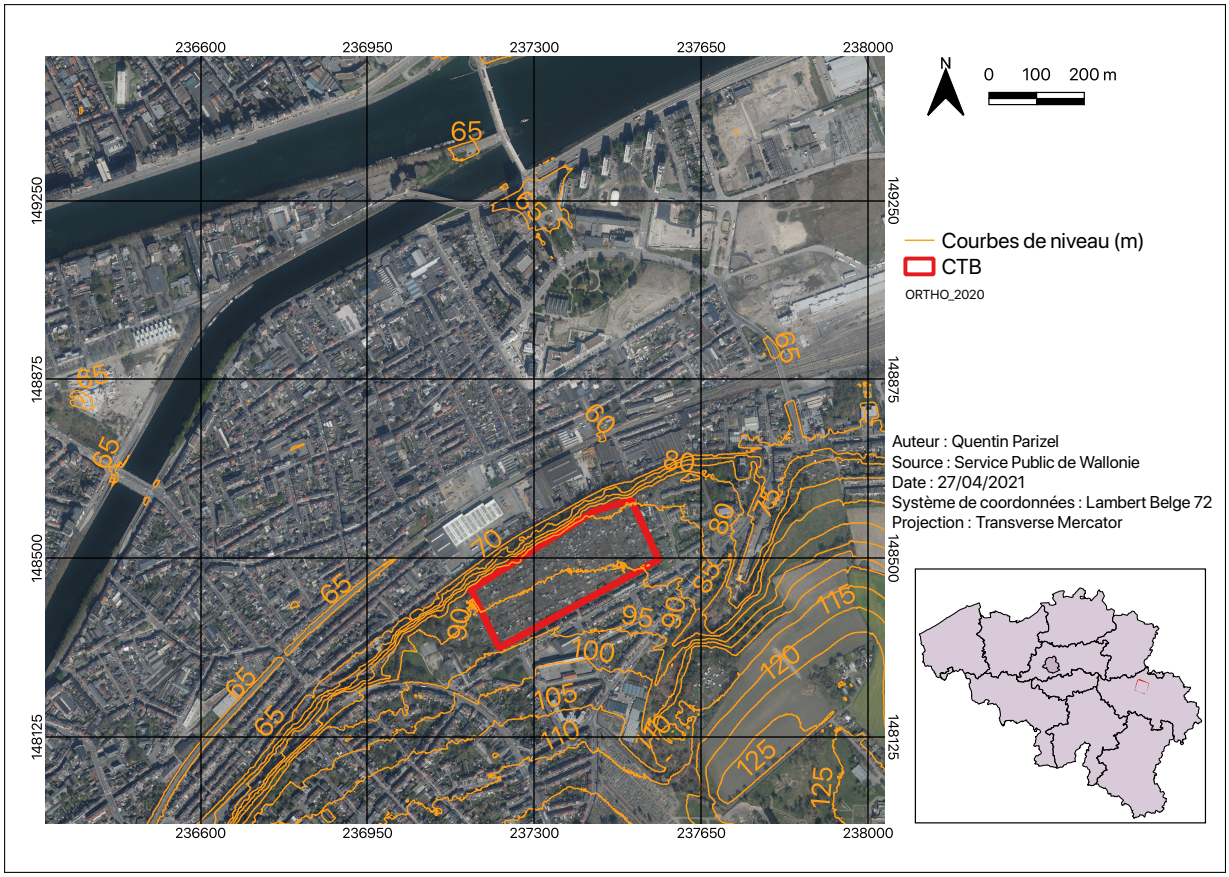


FIGURE 4.1 – Orthophotoplan du quartier de Bressoux. Les courbes de niveaux sont en orange et le CTB est délimité par le rectangle rouge

4.2 Prélèvement, séchage et tamisage des échantillons

4.2.1 Prélèvement des échantillons

Dix échantillons de sol de surface ont été prélevés (voir Figure 4.2. Les échantillons prélevés proviennent de sols ayant des affectations différentes : 4 potagers (labelisés P1, P2, P3 et P4), 4 champs agricoles (A1, A2, A3 et A4), 1 prairie (PR1) et 1 jardin d'une abbaye (J1). Les échantillons ont été prélevés à la bêche, de 0 à 30 cm de profondeur. Ils ont ensuite été placés dans des sacs en plastiques étanches afin d'être transportés et conservés. La masse sèche moyenne des 10 échantillons est de 3,9 kg.

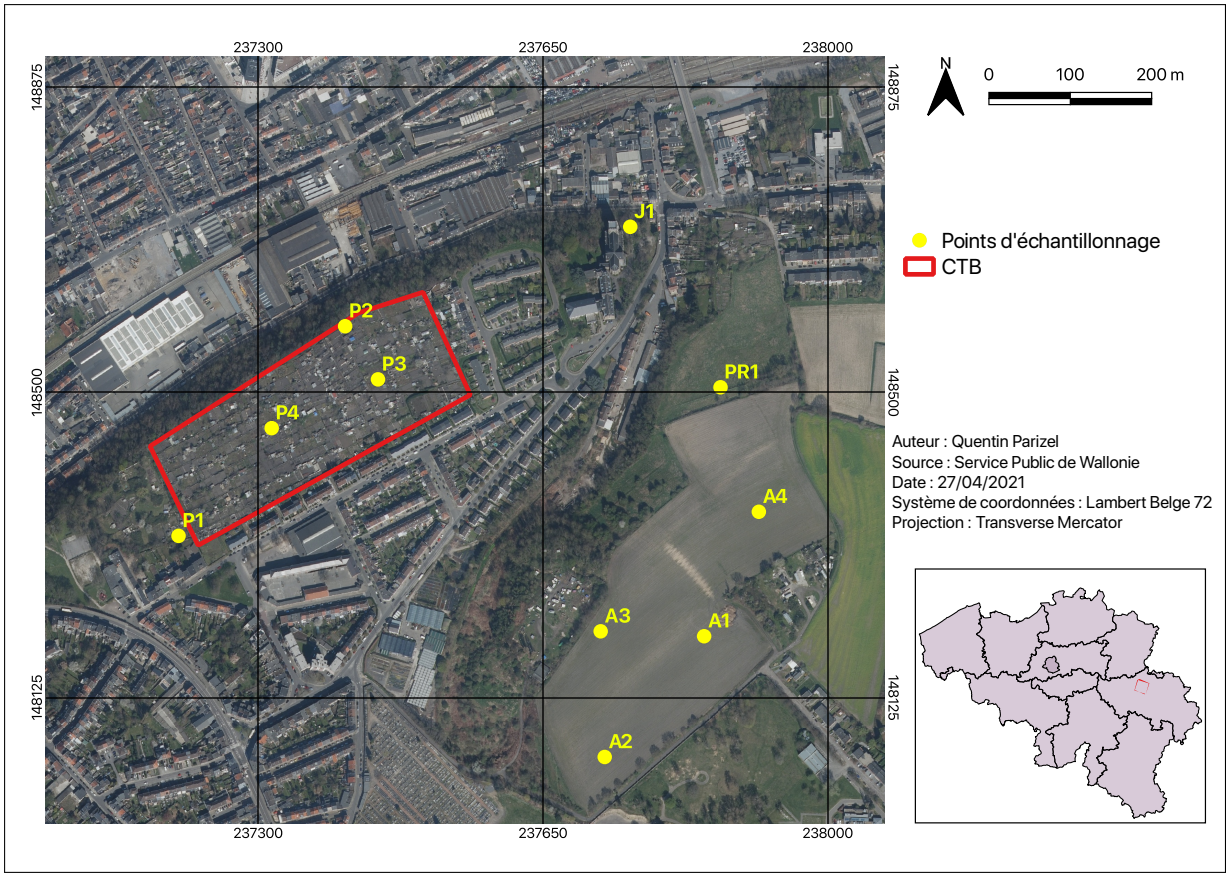


FIGURE 4.2 – Localisation des 10 échantillons prélevés dans le cadre de ce mémoire

4.2.2 Séchage et tamisage

Les 10 échantillons ont été séchés durant une semaine, puis tamisés à 2000 µm en concassant les agrégats de particules fines à l'aide d'un bouteille en verre, en veillant à ne pas broyer les éléments grossiers peu cohérents.

Ensuite, la fraction fine obtenue a été divisée en quatre sous-échantillons représentatifs par quartage. Un des quarts obtenus a ensuite été tamisé à 1000, 500 et 250 µm. Ainsi, pour chaque échantillon, seul un quart du volume total a été tamisé par des mailles inférieures à 2000 µm.

La Figure 4.3 schématise le tamisage effectué. A la fin de celui-ci, six fractions granulométriques sont distinguables et celles-ci sont composées de particules de diamètre : supérieur à 2000 µm (EG), inférieur à 2000 µm (passées au travers du tamis mais séparées par quartage), entre 2000 et 1000 µm, entre 1000 et 500 µm, entre 500 et 250 µm et inférieur à 250 µm.

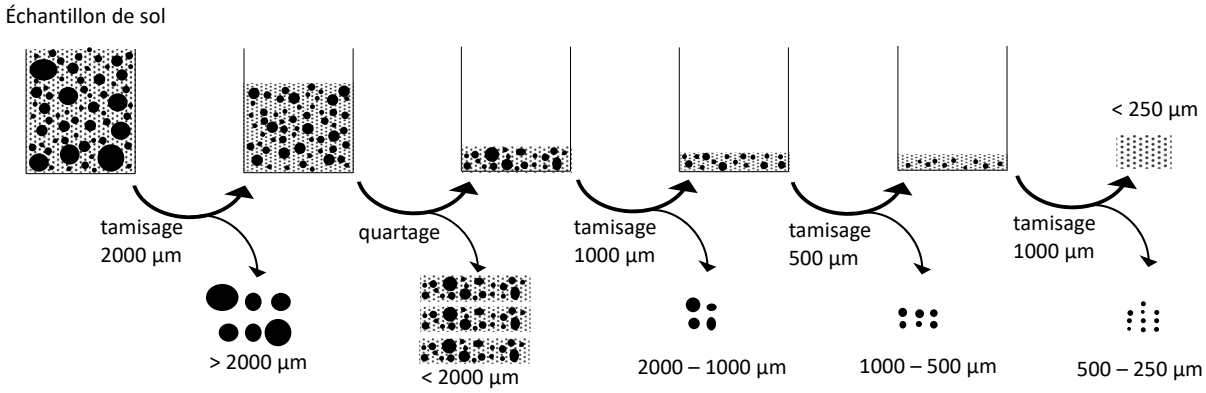


FIGURE 4.3 – Schéma de la méthode de tamisage réalisée et des fractions granulométriques obtenues pour les 10 échantillons prélevés.

4.3 Nettoyage, tri et broyage de la fraction grossière

Les éléments grossiers (EG) ont été lavés une première fois par de l'eau déminéralisée et séchés durant 24h dans une étuve à 65°C. Ce premier lavage a pour but d'aider à différencier les différents types d'EG et faciliter leur tri. Les EG ont été répartis en différents types. Pour déterminer l'appartenance à un type, plusieurs critères ont été utilisés. Tout d'abord, des critères visuels comme la couleur, la forme ou l'éclat ont été utilisés. En plus de ceux-ci, le tri s'est également effectué via des critères physiques tels que la rugosité, le magnétisme, la densité, la capacité des EG à laisser une trace sur une feuille de papier ainsi que la couleur du trait éventuel [1]. Le tri a été effectué jusqu'à ce qu'il ne reste plus que les EG de plus petite taille (environ < 3mm), dont le tri aurait été trop chronophage. Ces EG résiduels ont eux aussi été analysés : trois sous-échantillons ont été prélevés au hasard dans chaque échantillon pour ensuite être analysés par fluorescence des rayons X afin de connaître leur composition élémentaire.

Un sous-échantillon homogène et représentatif a été sélectionné pour chaque type d'EG pour mesure par fluorescence des rayons X.

Chaque sous-échantillon a été placé dans un bêcher rempli d'eau déminéralisée puis introduit dans un bain à ultrasons également rempli d'eau déminéralisée pour lavage [2]. Deux

1. Le papier a été choisi comme support pour le trait par souci de simplicité par rapport à la plaque de porcelaine, qui est normalement le test de référence.

2. Il s'agit d'une technique fréquemment utilisée en archéologie pour le nettoyage non destructif d'objets délicats ou encore en joaillerie pour le nettoyage de bijoux de valeurs. Cette technique utilise le fait que les ondes ultrasonores se déplacent dans l'eau de façon sinusoïdale et créent donc une alternance de compression/dépression. Lorsque ces ondes rencontrent un solide, la dépression créée provoque un phénomène de cavitation, dans lequel des gaz sont sous pression négative. Il en résulte une micro-implosion locale qui libère alors une pression élevée (jusqu'à 100 bar) et la formation de micro-jets. C'est

lavages de 15 minutes ont été réalisés en rinçant les échantillons à l'eau déminéralisée et en changeant l'eau des béchers entre ces deux séances. Au terme de la deuxième séance, les EG sont à nouveau rincés à l'eau déminéralisée et puis séchés durant 24h dans une étuve à 65°C.
Les échantillons lavés aux ultrasons ont ensuite été broyés à l'aide d'un mortier et pilon en agate. Une photo de chaque sous-échantillon a été réalisée au préalable, afin savoir ce qui les compose. Le broyage est nécessaire pour homogénéiser les échantillons et pour faciliter le chargement des coupelles pour analyse par fluorescence des rayons X.

4.4 Nettoyage et tri de la fraction sableuse

Pour les échantillons P3, A1 et J1 (occupation potager, culture et jardin d'abbaye, respectivement), un sous-échantillon de la fraction sableuse a été trié et pour pesée et analyse.

Tout d'abord, 25 g de la fraction fine ont été prélevés et tamisés à 500 µm. Ensuite, après une analyse pXRF, la fraction sableuse obtenue a été placée dans un bocal avec un fond d'eau distillée. En remuant le bocal, une attrition des particules de sol est provoquée, ce qui permet de détacher les particules fines adsorbées sur celles-ci. Ensuite, le bocal est rempli avec de l'eau distillée et est drainé sur tamis d'une maille de 500 µm. Cette opération a été effectuée environ 15 fois, jusqu'à ce que l'eau drainée soit propre. Après séchage dans une étuve à 65 °C, nous obtenons des particules pédogéniques d'une taille comprise entre 2000 et 500 µm et débarrassées des particules fines. Une analyse pXRF a également été réalisée après ce nettoyage.

La fraction sableuse nettoyée a été triée selon deux approches, une visuelle et l'autre se basant sur des propriétés physiques.

La première approche, visuelle, consistait à prélever 1g parmi les 5g de sol lavé. Ce gramme a été trié entièrement à l'aide d'un binoculaire. Ensuite, chaque groupe ayant été isolé par ce tri a ensuite été pesé afin d'établir le bilan de masse. Avec les 4g de sol restant, un second tri plus rapide fut réalisé afin d'isoler un volume suffisamment grand de chaque groupe pour permettre l'analyse au pXRF.

La seconde approche, physique, consistait à utiliser des aimant afin de séparer les particules constituant les fractions fines sur base de leur magnétisme. Pour cela, deux aimants de puissances différentes ont été utilisés. Le premier aimant (moins puissant) a été utilisé en premier afin d'attirer les particules les plus magnétiques. Ensuite, la même opération

cet effet d'implosion qui est mis à profit pour le nettoyage des EG (Christophe Lambert, 2015).

a été réalisée avec l'aimant le plus puissant, permettant d'isoler les particules faiblement magnétiques. Les différentes fractions isolées ont été pesées afin de connaître leur proportion dans les échantillons.

Les fractions triées ont été photographiées à l'aide d'une caméra se fixant au binoculaire.

4.5 Analyse élémentaire par fluorescence des rayons X

Pour le dosage des ETM, la méthode de spectométrie par fluorescence des rayons X (XRF) a été choisie. Le principe de cette méthode est expliqué ci-dessous.

4.5.1 Principe de la méthode et limitations

La spectométrie par XRF est une méthode analytique qui permet de déterminer les teneurs élémentaires d'un échantillon solide. Il s'agit d'une méthode rapide, précise, non-destructive et ne demandant qu'une préparation minime de l'échantillon. Le XRF consiste à irradier un échantillon avec des rayons X. En réponse à cette irradiation, les éléments présents dans l'échantillon vont émettre des rayons X de fluorescence avec des énergies discrètes, caractéristiques à chaque élément. En mesurant les énergies discrètes présentes ainsi que leur intensité, il est possible de déterminer qualitativement et quantitativement la composition de l'échantillon (Brouwer, 2003). Le principe plus détaillé de cette méthode est expliqué en Annexe B.

Le XRF à proprement parler est un instrument de laboratoire ne permettant pas des mesures *in-situ*. Cependant, une version portable de cet instrument s'est développé durant ces trente dernières années, permettant alors de telles mesures. Cette version portable, appelée Fluorescence des Rayons X Portable (pXRF) a fait ses début dans la géochimie environnementale en 1995 et il a été remarqué que cette méthode rendait alors possible d'augmenter la densité d'échantillonnage (Lemière, 2018).

Malgré les avantages qu'il peut offrir, notamment en terme de facilité et rapidité de mesure, certaines limites du XRF se doivent d'être soulignées. Par exemple, les éléments les plus légers du tableau périodique ne sont pas dosés par cette méthode. En effet, la littérature s'accorde souvent sur le fait que seuls les éléments compris entre le sodium (Na) et l'uranium (U) dans le tableau périodique peuvent être détectés via la méthode XRF (Potts et Webb, 1992). De plus, d'après Kalnicky et Singhvi (2001), certaines caractéristiques de l'échantillon peuvent biaiser le résultat obtenu en interférant avec les

rayons X. Ceux-ci sont :

- l'humidité de l'échantillon, qui tend à diminuer la concentration en éléments traces. Cet effet est particulièrement important pour les éléments présentant des rayon X émis de faible énergie. Afin de minimiser l'erreur, il faut dès lors s'assurer que l'échantillon a un taux d'humidité faible et ne dépasse pas 20% (limite communément admise mais arbitraire) ;
- le placement de l'échantillon, puisque le signal des rayons X diminue avec la distance, il faut que la distance entre la source et l'échantillon soit constante et la plus courte possible afin de minimiser les erreurs ;
- les effets de matrice physique, qui résultent de l'hétérogénéité au sein de l'échantillon. Aussi appelé « effet pépite », celui-ci dépend notamment de la granulométrie et de la taille de l'échantillon (Pereira et Wolter, 2019) ;
- la profondeur de l'échantillon doit être d'au moins 5 mm afin d'être considérée comme infiniment profond pour le XRF (conseil du fabricant de l'appareil). De cette façon, il est garanti d'avoir généré 99% des rayons X de l'échantillon ;
- le contenant de l'échantillon. Il est conseillé d'utiliser un film en Mylar ou polypropène et le plus fin possible afin d'éviter que celui-ci ne bloque les rayons X avant qu'ils n'atteignent le détecteur.

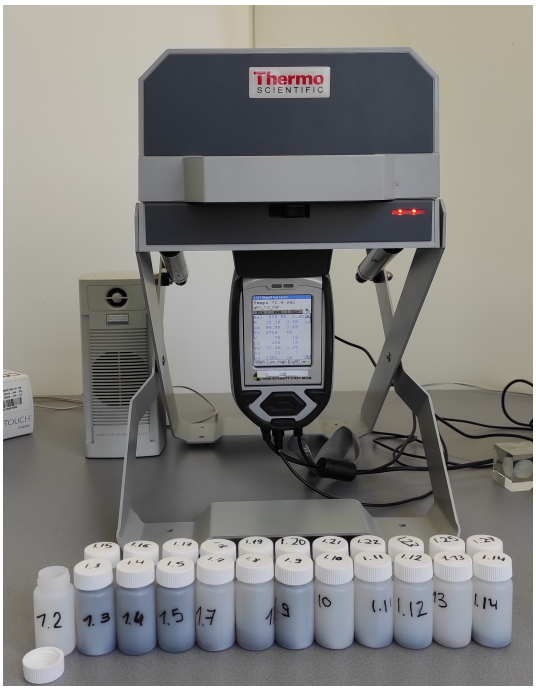
Chaque pXRF a ses propres caractéristiques intrinsèques et celles-ci influencent les résultats. Ainsi, pour pouvoir comparer les résultats pXRF avec les bases de données existantes et les normes, ceux-ci doivent être recalibrés par rapport à la méthode de référence du contexte (dans notre cas, le protocole de mise en solution par eau régale et dosage par ICP).

4.5.2 Protocole de mesure et modèle utilisé dans le cadre de cette étude

Le modèle utilisé est le Niton^{TM} XL3t GOLDD+, il s'agit d'un appareil portable qui permet non seulement des mesures *in situ*, mais également des mesures en laboratoire via une configuration statique, grâce à un support sur lequel le pXRF vient se fixer. Ce support est muni d'un couvercle rabattable en plomb, faisant office de verrou de sécurité et permettant de stopper la propagation des rayons X. Dans ce cas, l'appareil est branché sur secteur et est relié à un ordinateur qui permet de le contrôler. Dans le cadre de ce travail, seules des mesures en laboratoire via le support statique ont été réalisées. La Figure 4.4 illustre l'appareil utilisé dans le cadre de ce travail.

Cet appareil dispose de deux calibrations différentes : *soil* et *mining*. Ces différents modes

(a) Source : thermofisher.com



(b)

FIGURE 4.4 – Spectromètre Niton^{TM} XL3t GOLDD+ (a) et sa configuration statique pour laboratoire (b)

utilisent une combinaison de filtres [3] qui leur est propre. Par exemple, le mode *soil* utilise une combinaison de filtres particulière et qui a pour conséquence de ne pas détecter les éléments les plus légers comme Si, Al ou Mg. Le mode *mining*, lui, est capable de mesurer ces éléments plus légers. C'est ici que repose la principale différence entre ces deux modes : des qualités de mesures variables selon l'élément, sa gamme de concentration et la matrice de l'échantillon.

Pour réaliser les mesures, les échantillons sont introduits dans des coupelles en plastiques couvertes dans la partie inférieure par un film en polypropène. Ensuite, les échantillons préalablement broyés sont versés dans ces coupelles. Selon le volume de l'échantillon, des coupelles de section différentes ont été utilisées pour respecter l'épaisseur d'échantillon de 5 mm (voir principe ci-dessus).

Pour chaque échantillon, quatre mesures pXRF ont été effectuées : deux avec la calibration *soil* et deux avec la calibration *mining*. La combinaison de ces deux calibrations a pour but de pouvoir sélectionner la plus adaptée pour chaque élément lors de la constitution du jeu de données. La durée de chaque mesure a été fixée à 90s, ce qui correspond à un

3. Un filtre est une fine couche de métal ayant pour but d'atténuer les rayons X pour une certaine gamme d'énergies, permettant ainsi de diminuer le bruit de fond.

bon compromis permettant un nombre élevé de mesures et une bonne précision (Pereira et al., 2016 ; Vandeuren et al., 2017).

Toutes les mesures pXRF réalisées sont résumées dans la Table 4.1.

TABLE 4.1 – Résumé de l'ensemble des mesures pXRF réalisées

	Éléments grossiers	Fraction sableuse (binoculaire)	Grains de la fraction sableuse (aimant)	Fractions fines
Nombre d'échantillons concernés	10	3	1	10
Nombre de sous-échantillons par échantillon	26[a]	4	3	5
Nombre de mesures sur chaque sous-échantillons et par calibration	2	2	2	2
Nombre total de mesures par calibration	520	24	6	100

[a] 23 types d'éléments grossiers + 3 sous-échantillons prélevés les éléments grossiers résiduels

4.6 Test de dureté

Pour chaque type d'éléments grossiers (EG) trié, un test de dureté a été réalisé. Pour cela, les minéraux de références de l'échelle de Mohs ont été utilisés (1 : talc, 2 : gypse, etc, voir figure 4.5). Pour déterminer leur dureté via ces minéraux de références, chaque type d'EG a été frotté sur une face fraîche et lisse d'un échantillon du minéral de référence. Si l'EG raye le minéral, alors il est plus dur que celui-ci. Cette opération est alors répétée avec les minéraux de dureté supérieure jusqu'à trouver un minéral qui ne soit plus rayé par l'EG. Dès lors, la dureté de l'EG est comprise entre le dernier minéral rayé et celui qui ne l'est pas.

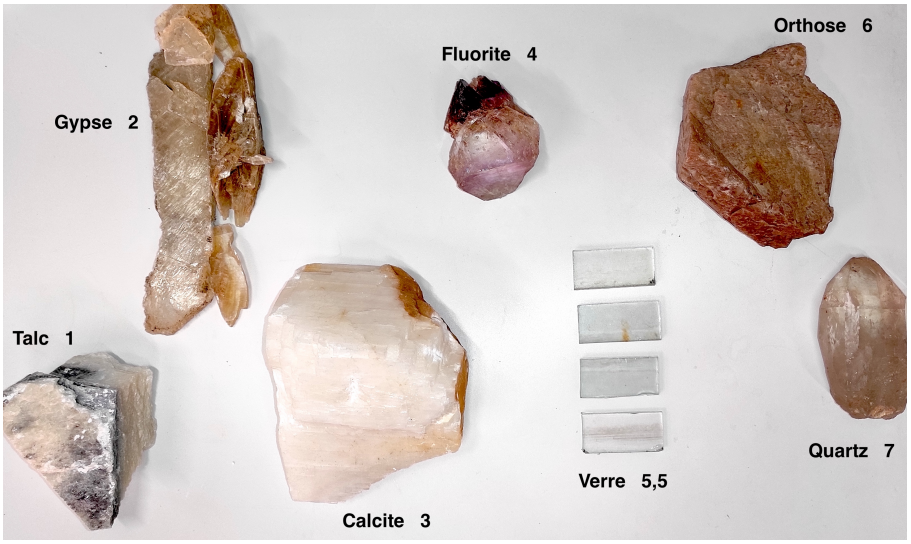


FIGURE 4.5 – Échelle de Mohs : étalons de référence utilisés.

4.7 Constitution du jeu de donnée

Les données acquises par pXRF n'étant pas directement exploitables pour les traitements statistiques qui suivent, une série d'opération de pré-traitement des données brutes a été effectuée.

4.7.1 Remplacement des valeurs < LOD

Les bases de données brutes contiennent pour certaines mesures des valeurs inférieures à la limite de détection (LOD) [4]. La méthode de substitution utilisée est celle suggérée par Ganser et Hewett (2010) et consiste à remplacer ces valeurs par $\frac{LOD}{\sqrt{2}}$. Notons également que dans notre cas, les LOD du pXRF n'étant pas connues, celles-ci ont été déduites comme étant la valeur minimale mesurée sur l'ensemble des mesures réalisées pour chaque ETM.

4.7.2 Sélection de la meilleure calibration pour chaque élément et application du coefficient de correction vers ER

Le pXRF utilisé dispose de deux calibrations avec des qualités de mesure variables selon l'élément, la gamme de concentration et la matrice. Les mesures ayant systématiquement été réalisées avec ces deux calibrations, la meilleure des deux calibration doit être sélectionnée pour chaque élément. Ainsi, pour les éléments pour lesquels des mesures par le

4. Seul la calibration *mining* fournit des données censurées, ceci est dû au fonctionnement intrinsèque de la calibration. La calibration Soil fournit toujours une valeur.

protocole ER étaient à disposition sur des échantillons récoltés dans le quartier de Bressoux (SANISOL, POLLUSOL,...), la calibration choisie est celle qui minimise l'erreur de prédiction de la méthode ER. Pour ces mêmes éléments, la relation pXRF-ER a été utilisée pour convertir les données pXRF en « équivalents » eau-régale. Pour les autres éléments, la calibration choisie était celle minimisant l'erreur entre les mesures pXRF.

4.7.3 Sélection de certains éléments dans le jeu de données

L'analyse des échantillons par le pXRF retourne les concentrations d'une large gamme d'éléments. Parmi ces éléments, certains ne sont pas sélectionnés pour constituer le jeu de données final et ce pour plusieurs raisons :

Tout d'abord, certains éléments sont présents à des concentrations minimes, c'est notamment le cas de Ag, Au ou encore Se. Cela a pour conséquence que toutes les valeurs obtenues, ou du moins une grande majorité, se trouvent sous la LOD. Les mesures des teneurs pour ces éléments ne constituent donc pas un bon jeu de données et ceux-ci ne sont donc pas gardés dans le jeu de données final.

Ensuite, certains éléments pour lesquels la corrélation ER-pXRF (POLLUSOL 2) est mauvaise ou inexistante n'ont également pas été gardés dans le jeu de données final.

Chapitre 5

Résultats

5.1 Répartition des fractions granulométriques

Le tamisage des échantillons de sol a permis de séparer cinq fractions granulométriques. Les proportions massiques de ces fractions sont présentées en Figure 5.1. On remarque que ces proportions sont assez homogènes entre les différents types d'échantillons. En effet, les quatre échantillons prélevés sur la parcelle agricoles (A1, A2, A3 et A4) sont assez similaires, tout comme les quatre potagers (P1, P2, P3 et P4). On peut également constater que les fractions les plus présentes sont les deux extrêmes, c'est-à-dire la fraction grossière (supérieure à 2000 µm) et la fraction la plus fine (inférieure à 250 µm).

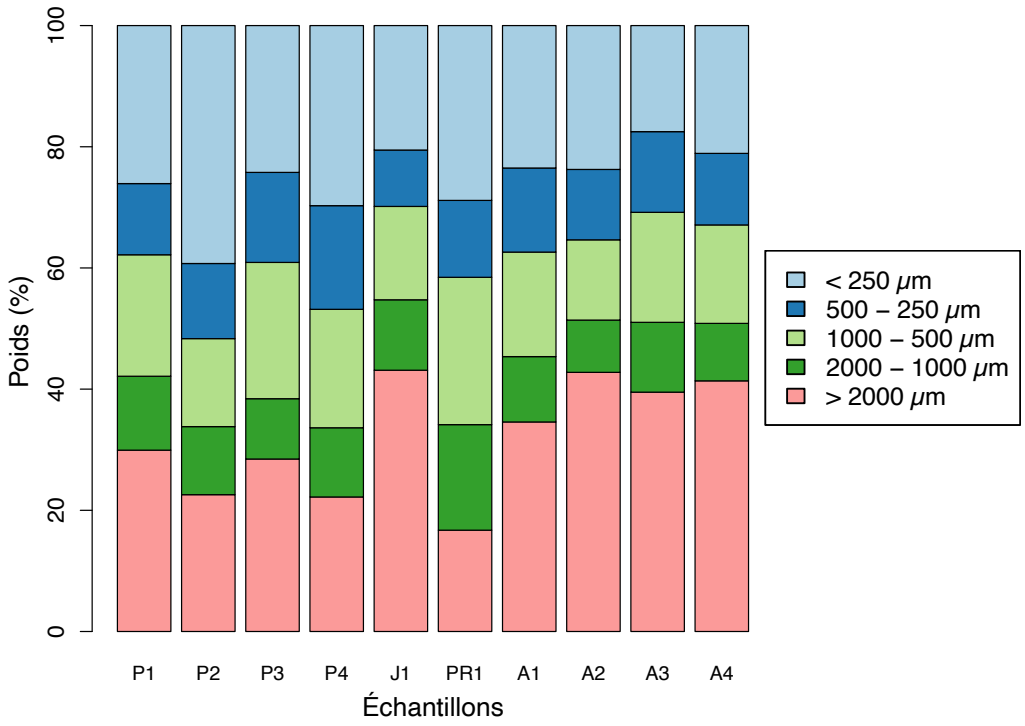


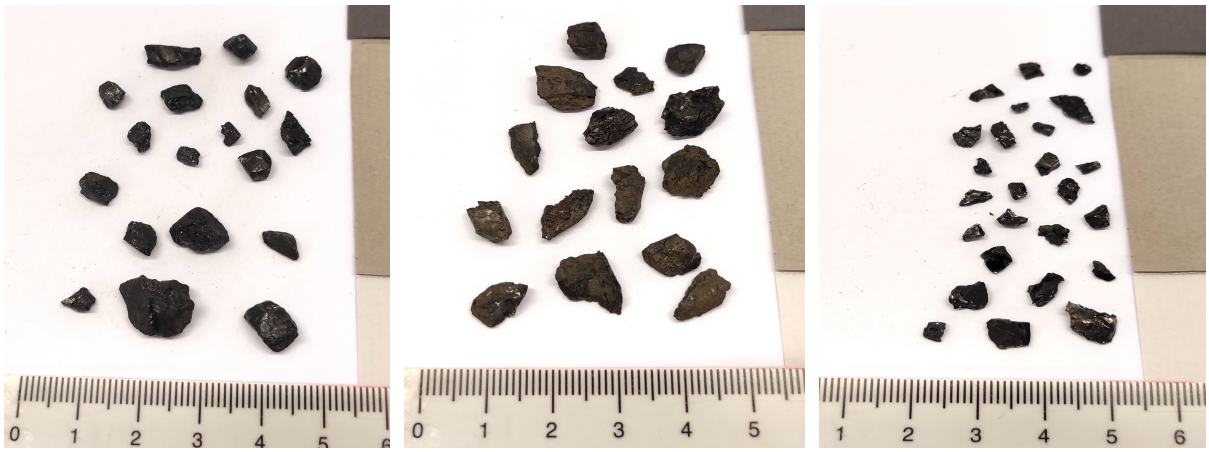
FIGURE 5.1 – Répartition massique des fractions granulométriques

5.2 Typologie et composition élémentaire des fractions grossières

Le tri de la fraction grossière des échantillons a permis de distinguer 23 types d'éléments grossiers (EG). Parmi ceux-ci, 18 sont retrouvés dans chaque échantillon tandis que certains types sont parfois absents. Les différents types isolés sont décrits ci-dessous. Une photographie de chacun d'eux ainsi que leur composition élémentaire sont présentées dans cette section. Les compositions élémentaires données consistent d'une part en les teneurs massiques d'une série d'éléments que l'on considère comme éléments « traces » car ils sont susceptibles d'être retrouvés à de faibles concentrations (moins de 1%) bien que certains ne soient pas considérés comme des éléments traces au sens strict du terme (S, par exemple). D'autre part, il y a les éléments considérés comme « majeurs » car parfois présents à plus de 1% (Al, Ca,...). Dans chaque graphique représentant la composition élémentaire des EG, le nombre d'observations est écrit dans le coin supérieur gauche. Celui-ci vaut le nombre d'échantillons dans lesquels le type d'EG est retrouvé, multiplié par le nombre de mesures pXRF de la calibration choisie (généralement deux). Par exemple, pour le premier type d'EG (le coke), n=20, ce qui correspond à deux mesures réalisées sur 10 échantillons (le coke ayant été retrouvé dans tous les échantillons). Enfin, afin de ne pas donner des informations redondantes, lorsque plusieurs types d'EG semblables sont présentés en même temps, la composition d'un seul type est affichée. Les autres types d'EG de compositions similaires sont disponibles dans l'Annexe C. Afin que cela ne prête pas à confusion, précisons que pour les EG le terme « type » sera utilisé pour faire référence au niveau le plus précis de classification des EG et le terme « groupe » fera référence aux regroupements de types d'EG compositions similaires.

5.2.1 Coke

Les morceaux de coke retrouvés sont des éléments noirs, lisses et vitreux (voir Figure 5.2). Ils ont été distingués en différents types car certains laissaient des traces fines sur papier (a) mais aussi en fonction de leur éclat, variant de peu vitreux (b) à vitreux (c). La composition en éléments traces et majeurs du type illustré par la Figure 5.2(a) est donnée en Figure 5.3. Les éléments traces dominants sont Zn, V, Cu et Mn, avec des teneurs entre 50 et 100 ppm. En ce qui concerne les éléments majeurs, c'est Si qui est le plus présent (entre 15 000 et 35 000 ppm), suivi de Al, S, Fe et K, avec des teneurs comprises entre 3 000 et 15 000 ppm.



(a) (b) (c)

FIGURE 5.2 – Trois type de cokes : se distinguent par (a) laisse une trace sur papier (b) éclat peu vitreux (c) éclat vitreux

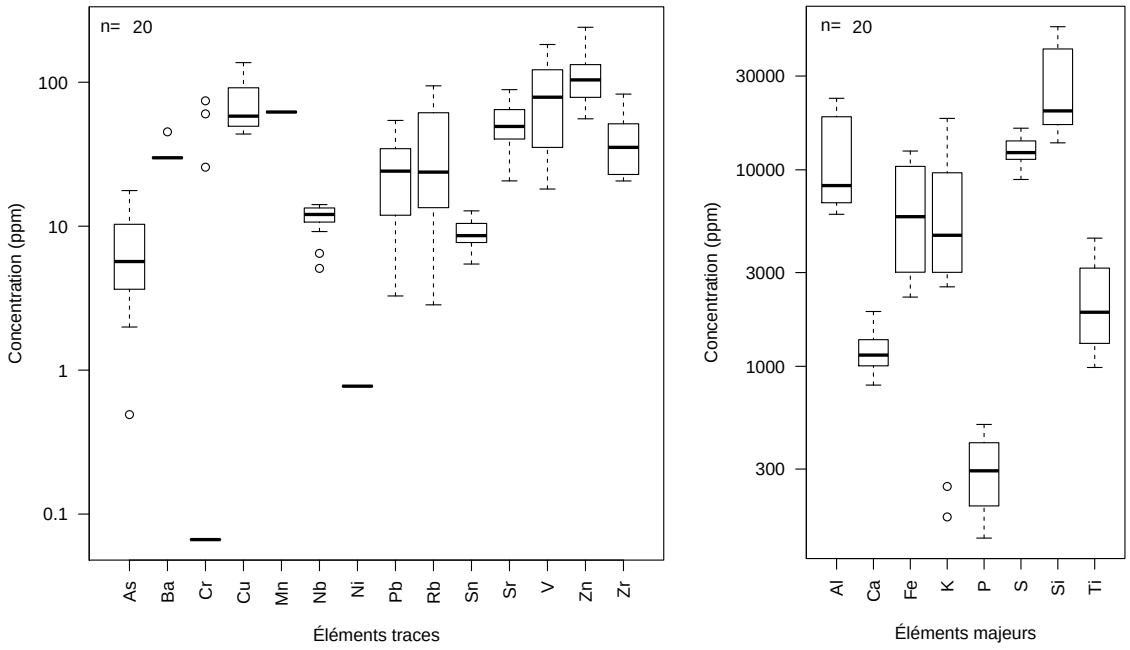


FIGURE 5.3 – Composition élémentaire du coke laissant une trace, illustré en 5.2 (a)

5.2.2 Matériaux de construction

Les matériaux de construction (Figure 5.4) sont des morceaux de béton (a), de briques (b) et d'un matériau blanchâtre non identifié (c). Les morceaux de béton présentent des tons blancs, jaunes et oranges clairs. Ils ont une structure poreuse, sont légers et laissent une trace épaisse sur papier. Quelques gouttes de HCl dilué (10%) ont été versées sur les morceaux de bétons et sur le matériau blanchâtre, mais aucune effervescence n'a été observée, ce qui signifie que ces matériaux contiennent peu de carbonates de Ca ou Mg. Les briques ont à peu près les mêmes caractéristiques mais se distinguent facilement par leur couleur orange foncé/rouge. Le matériau blanchâtre non identifié présente des faces

lisses et un éclat légèrement vitreux. La composition du béton est décrite dans la Figure 5.5. On remarque que l'élément trace qui compose principalement ce matériau est Zn, (environ 1000 ppm), suivit par Ba, Pb, Sr et Zr (environ 300 ppm). Dans les éléments majeurs, on retrouve environ 250 000 ppm de Si et entre 10 000 et 100 000 ppm de Ca, Al, Fe et K.

(a) (b) (c)

FIGURE 5.4 – Matériaux de construction : (a) béton, (b) briques, (c) matériau blanchâtre non identifié

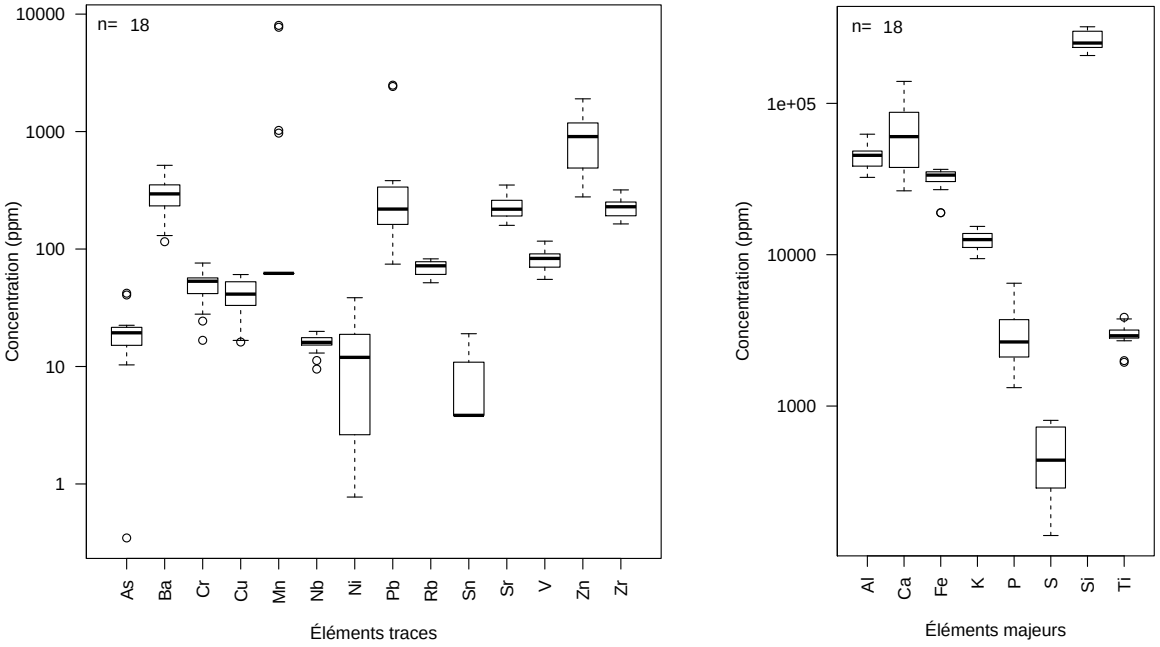


FIGURE 5.5 – Composition élémentaire du béton (illustré par la Figure 5.4 a)

5.2.3 Porcelaine/faïence

Les débris de porcelaine et faïence sont peu épais (quelques millimètres), ont des cassures rectilignes, sont souvent légèrement bombés et de couleurs variables (voir Figure 5.6). Ils sont facilement identifiables de par leur nature anthropique évidente. En outre, sur de nombreux d'entre eux se trouve une couche de peinture ou des motifs dessinés. La Figure 5.7montre la composition de ce type d'EG et il s'avère que l'élément trace le plus présent est Pb avec une teneur approximative de 10 000 ppm, suivit de Ba (environ 500 ppm), alors que les autres éléments traces varient entre 10 et 100 ppm, à l'exception de As. Dans les éléments majeurs, on retrouve environ 250 000 ppm de Si et 100 000 ppm d'Al.

FIGURE 5.6 – Débris de faïence/porcelaine

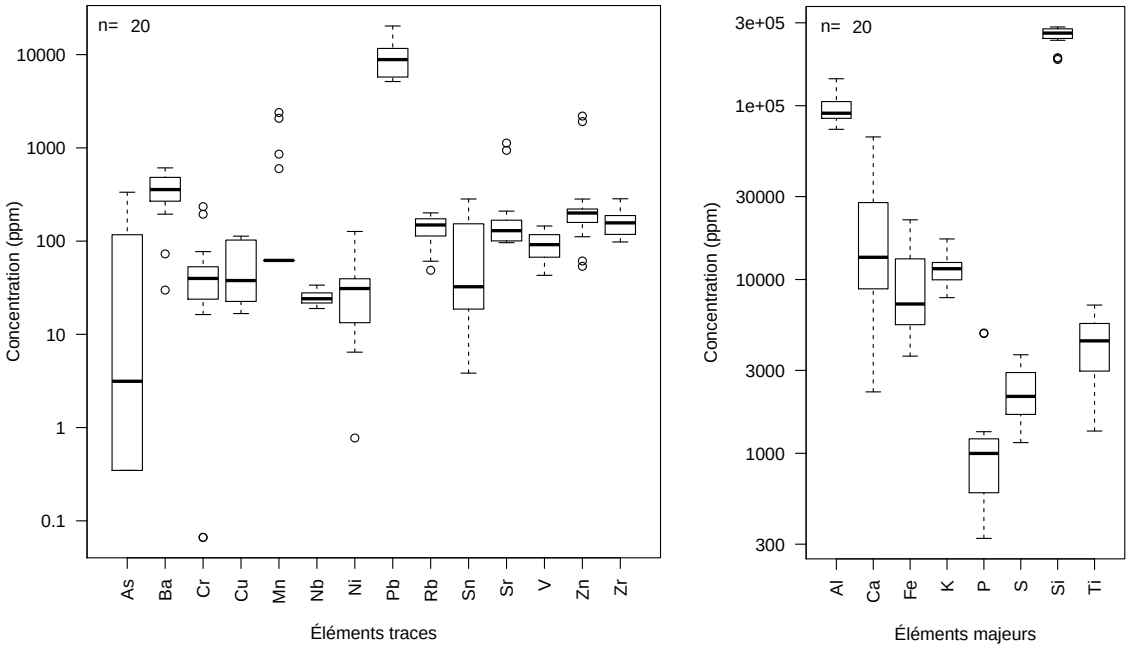
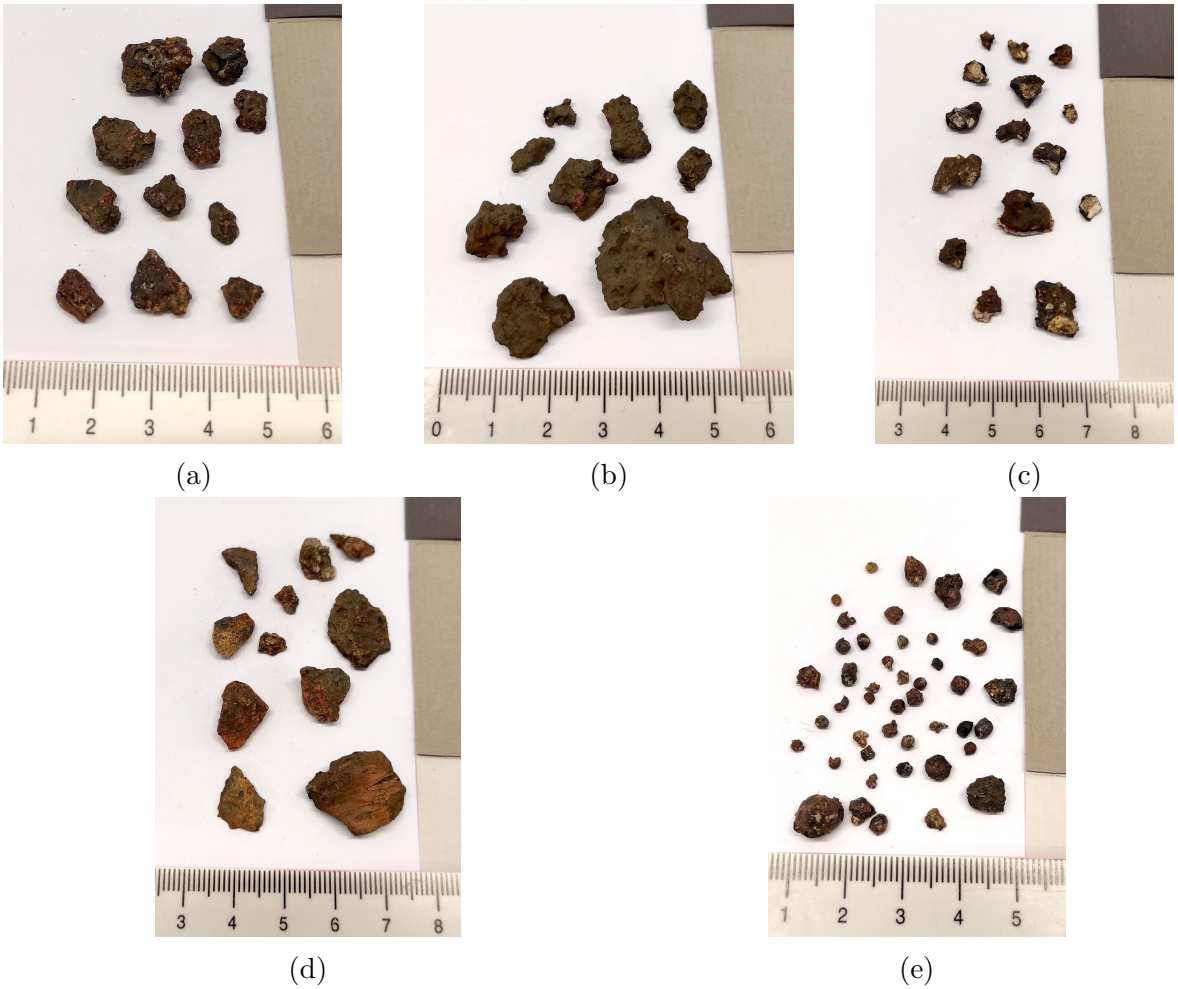


FIGURE 5.7 – Composition élémentaire des porcelaines/faïences

5.2.4 Mâchefers

Les mâchefers ont une structure vacuolaire (avec de gros pores), sont de formes irrégulières, souvent composés d'agrégats sphériques et ne laissent pas de traces sur papier. Ils sont illustrés en Figure 5.8. Cinq types de mâchefers se distinguent : le premier rassemble des mâchefers recouverts au moins en partie d'une surface lisse vitreuse et rouge (a), à la différence du second dont les tons sont bruns/noirs (b) et du troisième qui regroupe les mâchefers présentant des couches de couleurs blanches/rouges (c). Un quatrième type reprend ceux de forme plus plate que les autres mais présentant tout de même des caractéristiques semblables aux trois premiers, telles que des excroissances/pores sphériques (d) et le dernier type rassemble les mâchefers de petite taille et qui s'apparentent à des sphères métalliques (e). La composition du groupe illustré en Figure 5.8 (a) est présentée ci-dessous en Figure 5.9. Les éléments traces les plus présent sont Ba et Mn (environ 600 ppm). Pour les éléments majeurs, ils sont principalement constitués de Si et Al, présents à des concentrations d'environ 200 000 et 100 000 ppm, respectivement.



(a) (b) (c)

(d) (e)

FIGURE 5.8 – Cinq types de mâchefers : distinction par (a) surface vitreuse et rougeâtre, (b) tons bruns/noirs, (c) composants blancs/rouges, (d) forme aplatie et (e) sphériques

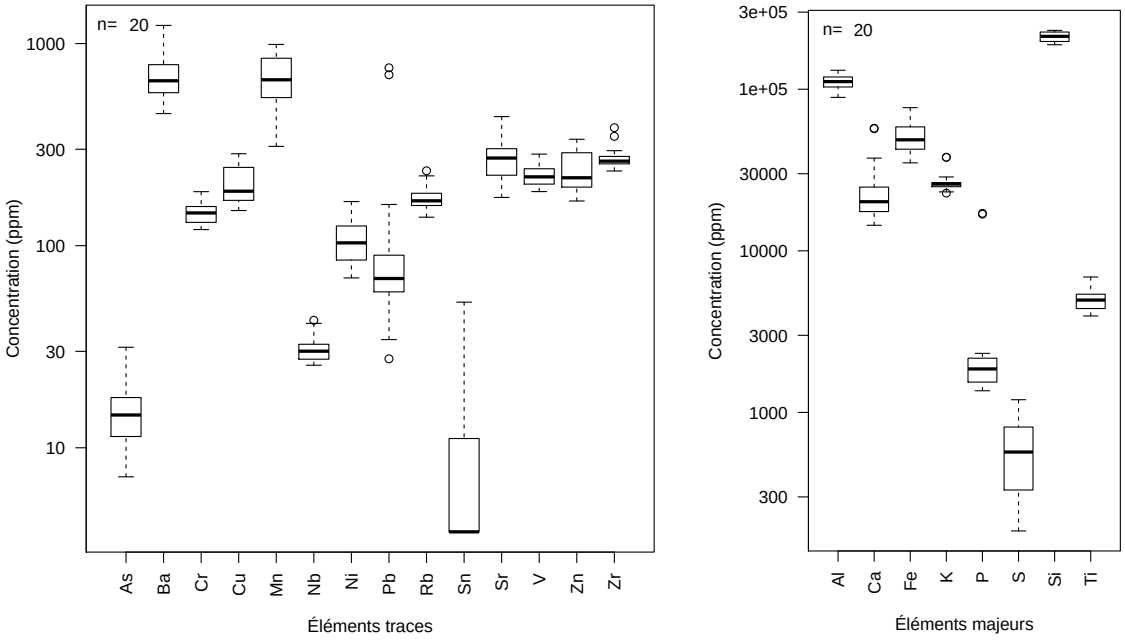


FIGURE 5.9 – Composition élémentaire des mâchefers recouverts au moins en partie d'une surface lisse à aspect vitreux et rouge, illustrés par la Figure 5.8a

5.2.5 Charbons

Les charbons (Figure 5.10) sont de couleur noire, de texture râpeuse, assez poreux et légers. Sur base du trait qu'ils laissent sur du papier, deux types ont été distingués : les éléments du premier type ne laissent pas de trace (a) et ceux du second laissent une trace noire épaisse (b). La composition des charbons laissant une trace est donnée par la Figure 5.11 ci-dessous. Les principaux éléments traces retrouvés sont Zn (1000 ppm), Cu et Pb (environ 200 ppm). En ce qui concerne les éléments majeurs, Si est le plus présent avec une teneur variant entre 40 000 et 80 000 ppm, tandis que d'autres éléments (Al, Ca, Fe et K) sont présents à des teneurs comprises entre 10 000 et 30 000 ppm.

(a) (b)

FIGURE 5.10 – Charbons ne laissant pas de trace (a) et laissant une trace sur papier (b)

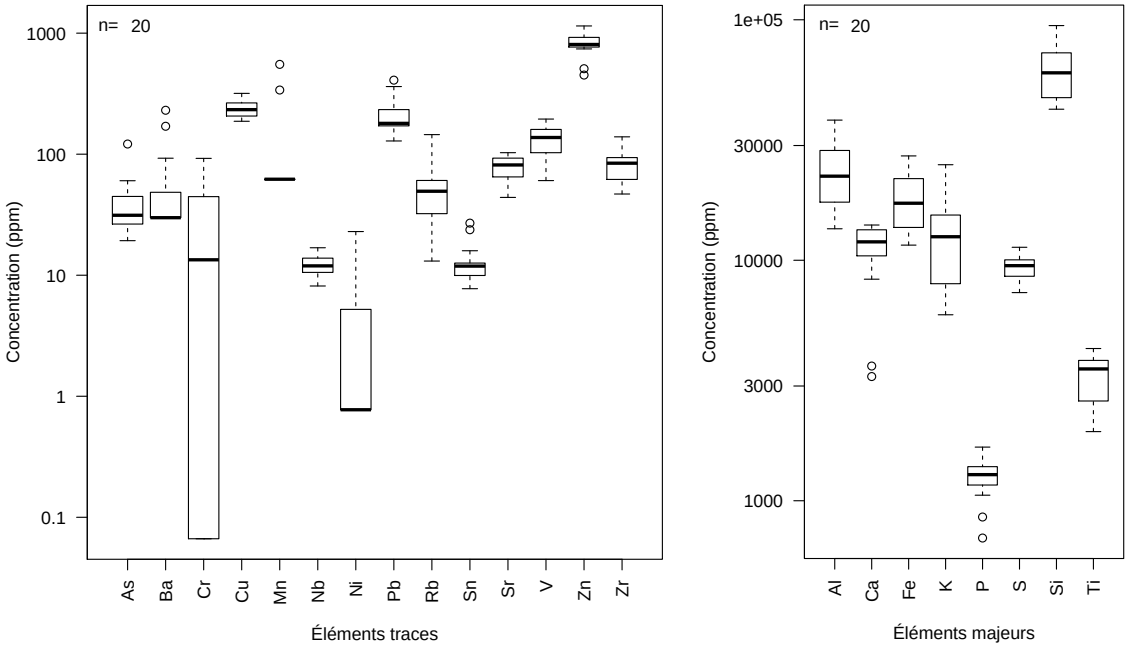
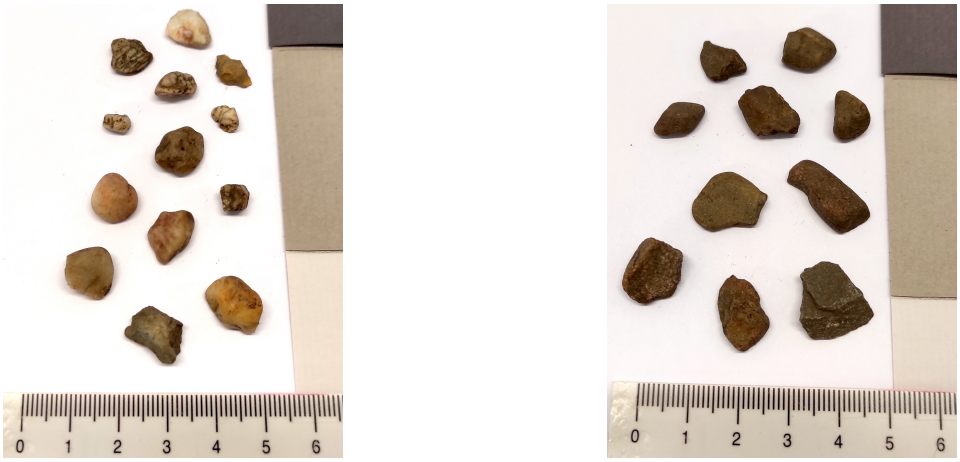


FIGURE 5.11 – Composition élémentaire des charbons laissant une trace sur papier (illustrés par la Figure 5.10 b)

5.2.6 Galets de fond de Meuse

Les galets de fond de Meuse figurent parmi les éléments grossiers les plus fréquemment retrouvés. On en distingue deux catégories (voir Figure 5.12) : d'une part les cherts/galets de quartz (a), avec une surface roulée, de couleur blanche, jaune, orange et parfois rose ou brun foncé. Les cassures présentes sur ces éléments sont souvent conchoïdales, ce qui permet également leur identification. D'autre part, il y a les psammites (b), qui sont des grès contenant beaucoup de micas. Leur couleur est plus foncée, à savoir grise ou brun. La composition en éléments traces et majeurs (Figure 5.13) montre qu'ils contiennent peu d'éléments traces, les plus abondants étant Zn, Zr, V, Mn et Ba (entre 20 et 100 ppm). Du coté des éléments majeurs, les galets de fond de Meuse sont principalement composés de Si (environ 300 000 ppm).



(a) (b)

FIGURE 5.12 – Deux types de galets de fond de Meuse : (a) les cherts/galets de quartz et (b) les psammites

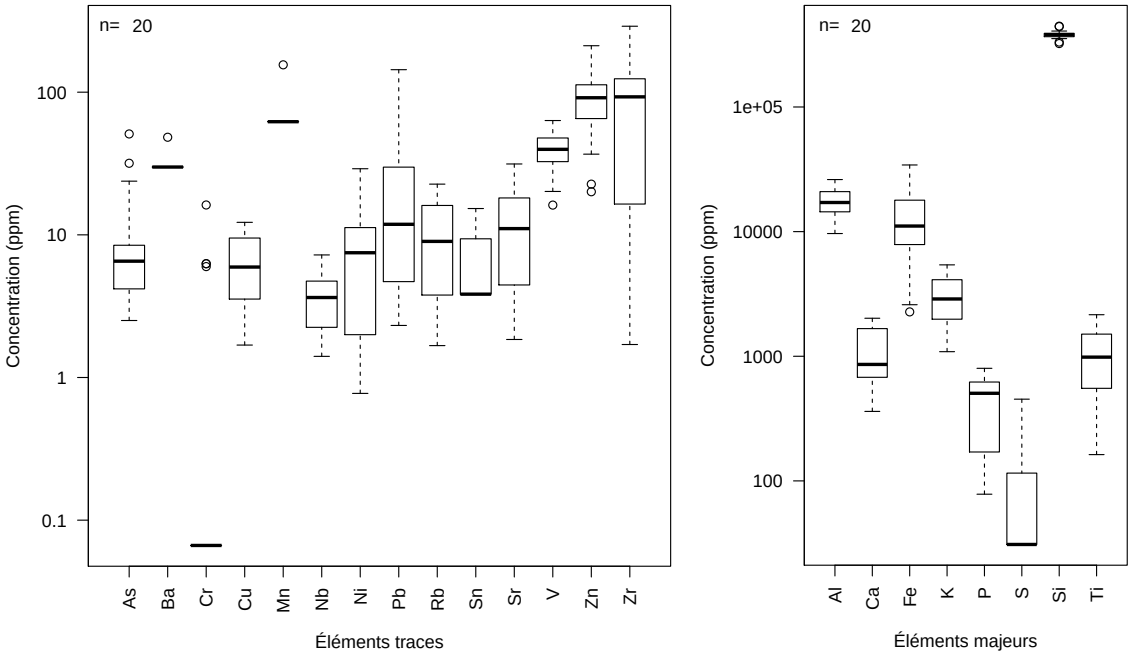
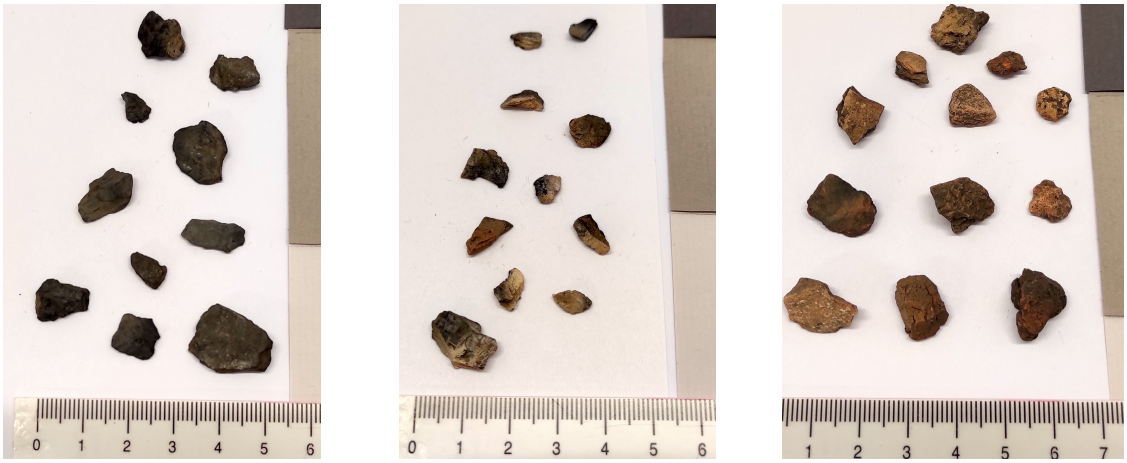


FIGURE 5.13 – Composition élémentaire des cherts/galets de quartz

5.2.7 Schistes et phyllades

Les phyllades et les schistes sont des pierres plates et de couleur foncée (voir Figure 5.14). Il s'agit de roches à structures planaires pénétratives, c'est à dire qu'elles sont constituées d'une ensemble de couches pouvant se débiter en feuillets et cette caractéristique permet de les reconnaître facilement. Trois groupes ont été distingués : les phyllades (a), les phyllades partiellement brûlées dont la partie brûlée est de couleur claire (b) et les schistes

oranges et rouges (c), qui présentent des marques de combustion. Dans ces phyllades, les éléments traces atteignant les plus hautes concentrations sont Ba (500 ppm) et Zn (300 ppm). En ce qui concerne les éléments majeurs, il s'agit de Si et Al avec des teneurs d'environ 200 000 et 100 000 ppm, respectivement (voir Figure 5.15).



(a) (b) (c)

FIGURE 5.14 – Phyllades (a), phyllades partiellement brûlées (b) et schistes oranges/rouges

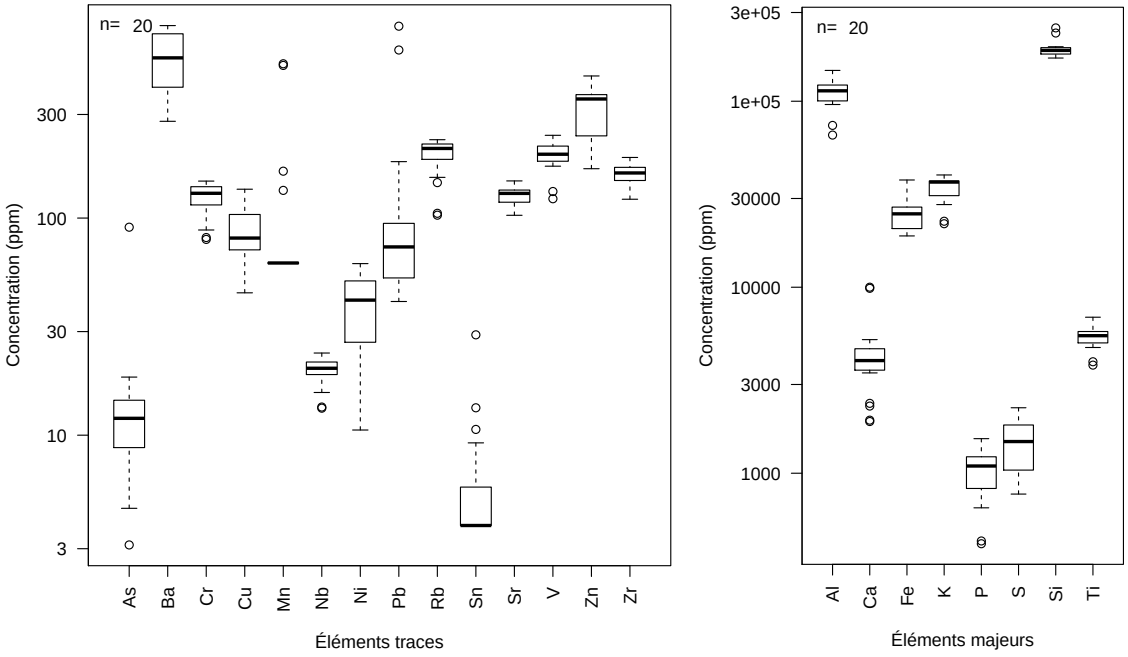


FIGURE 5.15 – Composition élémentaire des phyllades (illustrées en Figure 5.14 a)

5.2.8 Ferrailles

Les morceaux de ferrailles sont lourds, de texture rugueuse, de couleur brun/rouille et fortement magnétique (Figure 5.16). Leur composition en éléments traces est dominée par Mn et Zn (entre 2000 et 1000 ppm). Beaucoup d'éléments traces sont également présents à des concentrations variant entre 100 et 1000 ppm comme As, Cu, Ni et Pb. Le fer est l'élément le plus présent parmi les majeurs avec une concentration d'environ 400 000 ppm (Figure 5.17).

FIGURE 5.16 – Morceaux de ferrailles

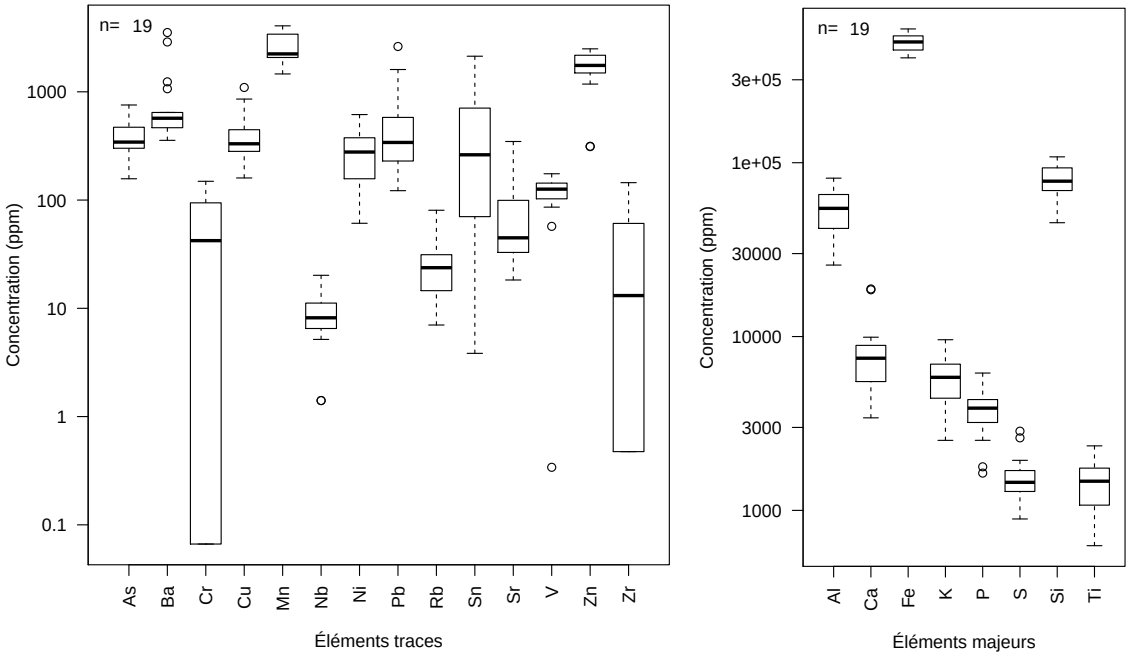


FIGURE 5.17 – Composition élémentaire des morceaux de ferrailles (illustrés dans la Figure 5.8)

5.2.9 Autres : os, morceaux de verre et débris plastiques

Enfin, trois types d'EG ont été classés comme « *autres* », dû à leur faible présence dans les échantillons (inférieure à 1%). Ces trois types d'EG, illustrés dans la Figure 5.18, sont les os (a), les morceaux de verre (b) et les débris plastiques (c). Leur composition est décrite en annexe, mais précisons ce qui ressort de leur composition : les os sont particulièrement riche en Ca (300 000 ppm) et en P (100 000 ppm) ; les morceaux de verres sont riches en As (entre 240 et 800 ppm) et en Pb (entre 500 et 3000 ppm) ; les plastiques sont assez hétérogènes et n'ont été retrouvés que dans peu d'échantillons. Par ailleurs, dans un échantillon, un débris ressemblant à du plastique dur à été retrouvé et celui-ci est composé de 80 000 ppm de As et 320 000 ppm de plomb. En raison de la présence de ce débris « outlier »et étant donné le faible nombre de mesures pour les débris plastiques (n=5), la composition de ce type d'EG présentée en Annexe C est à considérer avec précaution.

(a) (b) (c)

FIGURE 5.18 – Types *autres* : (a) os, (b) morceaux de verre et (c) débris plastiques

5.2.10 Éléments grossiers résiduels

Comme expliqué précédemment dans la section 4.3, les EG ont été triés jusqu'à ce qu'il ne reste que ceux d'une taille inférieure à 3 mm, qui constituent donc les « éléments grossiers résiduels ». Leur composition élémentaire est décrite par la Figure 5.19. Notons que dans ce cas-ci, n=60 car trois sous-échantillons ont été prélevés pour chaque échantillon et deux mesures pXRF ont été réalisées sur chaque sous-échantillon. Les principaux éléments traces sont Mn et Zn, avec des teneurs comprises entre 600 et 1000 ppm. Du coté des éléments majeurs, c'est Si qui est principalement retrouvé (environ 100 000 ppm), suivi de Al et Fe avec des teneurs légèrement supérieures à 30 000 ppm.

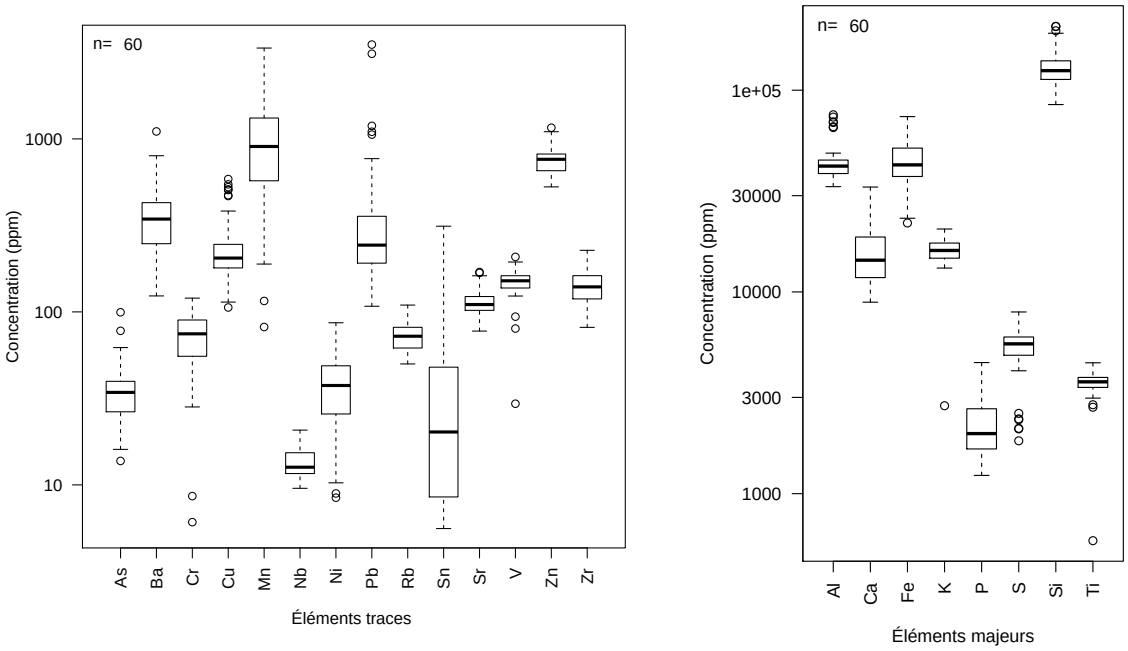
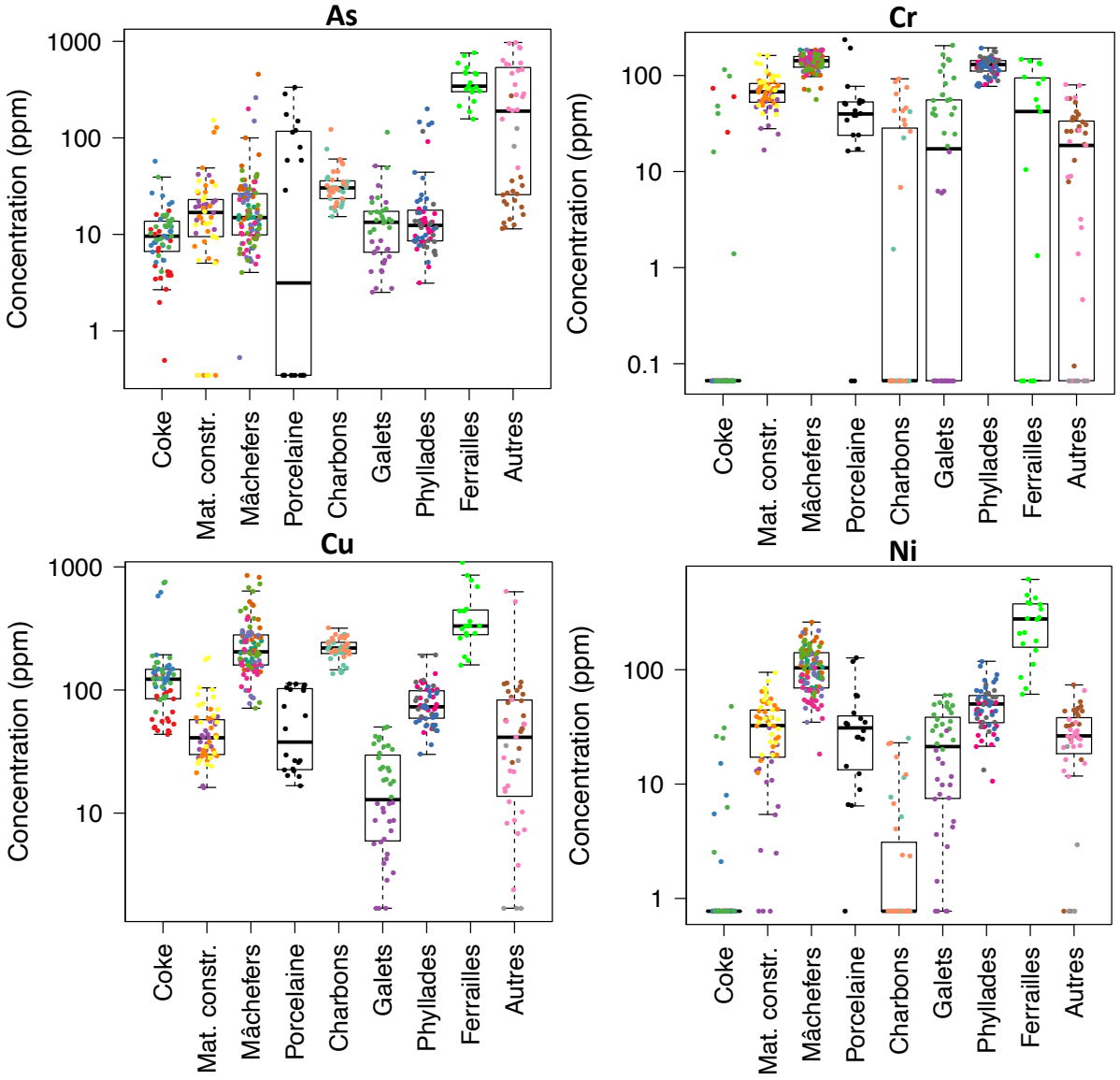


FIGURE 5.19 – Composition élémentaire des éléments grossiers résiduels.

5.2.11 Comparaison des teneurs de certains ETM au sein des éléments grossiers

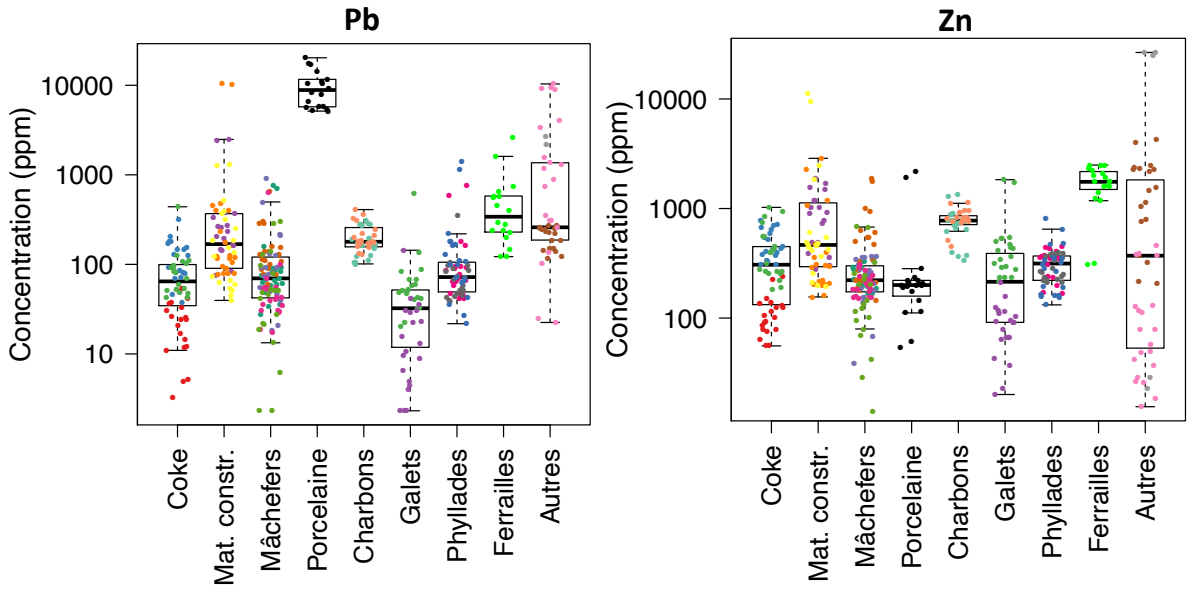
Les Figures 5.20 et 5.21 comparent les teneurs en As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn dans les différents groupes d'éléments grossiers retrouvés. Les différents types d'EG qui composent chaque groupe sont également représentés par des points de couleurs.

Pour As, on observe que les groupes *autres* et ferrailles sont ceux comprenant les plus hautes teneurs. Notons également que dans les *autres*, les deux types d'EG (verre et os) se distinguent facilement, le verre (en rose) présentant des teneur nettement supérieures (entre 100 et 1000 ppm). Pour ce qui est de Cr, les matériaux de construction, les mâchefers ainsi que les schistes et phyllades sont les groupes ayant les teneurs les plus élevées (environ 100 ppm). Dans le cas de Cu, les teneurs les plus hautes sont observées dans les ferrailles, les charbons et les mâchefers. Pour ce qui est de Ni, ce sont les ferrailles et les matériaux de construction qui présentent les plus hautes concentrations. Enfin, pour Pb, ce sont les porcelaines qui présentent clairement les teneurs les plus élevées. Notons cependant que certains verres (en rose dans le groupe *autres*) ont également des teneurs élevées. Pour Zn, ce sont les ferrailles qui ont les plus hautes concentrations. De manière générale, on peut remarquer que ce sont les EG de nature anthropique (ferrailles, porcelaines, matériaux de construction,...) qui ont les plus hautes teneurs en ETM. Parmi ceux-ci, notons que les ferrailles ont les teneurs les plus élevées pour une bonne partie des éléments présentés ci-dessus (As, Cu Ni et Zn).



Coke	• laisse une trace sur papier ; • à éclat peu vitreux ; • à éclat vitreux
Matériaux de construction	• béton ; • briques ; • matériau blanchâtre non identifié
Mâchefers	• surface vitreuse et rougeâtre ; • tons bruns/noirs ; • inclusions blanches/rouges ; • aplaties ; • sphériques
Porcelaine	• porcelaine
Charbons	• ne laisse pas de trace sur papier ; • laisse une trace sur papier
Galets	• psammites ; • cherts/galets de quartz
Phyllades	• phyllades ; • phyllades partiellement brûlées ; • schistes oranges/rouges
Ferrailles	• ferrailles
Autres	• os ; • verre ; • plastiques

FIGURE 5.20 – As, Cr, Cu et Ni : Teneurs dans les différents groupes d'EG. Chaque couleur représente un type d'EG.



Coke	● laisse une trace sur papier ; ● à éclat peu vitreux ; ● à éclat vitreux
Matériaux de construction	● béton ; ● briques ; ● matériau blanchâtre non identifié
Mâchefers	● surface vitreuse et rougeâtre ; ● tons bruns/noirs ; ● inclusions blanches/rouges ; ● aplaties ; ● sphériques
Porcelaine	● porcelaine
Charbons	● ne laisse pas de trace sur papier ; ● laisse une trace sur papier
Galets	● psammites ; ● cherts/galets de quartz
Phyllades	● phyllades ; ● phyllades partiellement brûlées ; ● schistes oranges/rouges
Ferrailles	● ferrailles
Autres	● os ; ● verre ; ● plastiques

FIGURE 5.21 – Pb et Zn : Teneurs dans les différents groupes d'EG. Chaque couleur représente un type d'EG.

5.2.12 Corrélations entre éléments dans les différents groupes d'éléments grossiers

Pour chaque groupe d'élément grossier, une matrice de corrélations entre éléments (As, Ca, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Si et Zn) [1] a été calculée. Il s'agit de corrélations de « Pearson », celles-ci ont été réalisées sur base de 10 observations (une pour chaque échantillon) et chaque observation est la moyenne de deux mesures pXRF.

1. les éléments repris dans cette analyse sont les six éléments normés du décret sol et les éléments majeurs Si, Fe et Ca, principaux éléments intervenant dans la composition des EG.

TABLE 5.1 – Matrice de corrélations du groupe des cokes

	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Si
Ca	/							
Cr	/	-0.45						
Cu	/	-0.33	/					
Fe	0.48	-0.42	0.60	/				
Ni	/	-0.45	0.96	/	0.75			
Pb	0.97	/	/	/	0.46	/		
Si	0.48	-0.40	0.65	/	0.69	0.62	0.36	
Zn	/	0.37	-0.49	0.55	/	-0.42	/	-0.34

TABLE 5.2 – Matrice de corrélations du groupe des matériaux de construction

	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Si
Ca	/							
Cr	/	0.64						
Cu	/	0.41	0.74					
Fe	/	-0.4	-0.31	/				
Ni	/	0.48	0.64	0.55	0.3			
Pb	/	/	/	0.46	0.39	0.55		
Si	/	-0.86	-0.65	-0.67	/	-0.56	/	
Zn	/	0.9	0.8	0.51	/	0.75	/	-0.79

TABLE 5.3 – Matrice de corrélations du groupe des faïences/porcelaines

	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Si
Ca	/							
Cr	/	0.76						
Cu	/	0.43	0.61					
Fe	-0.36	/	0.49	0.55				
Ni	/	0.79	0.95	0.73	0.51			
Pb	/	-0.34	/	/	0.47	/		
Si	/	/	/	0.31	0.49	/	0.66	
Zn	/	0.87	0.95	0.57	0.31	0.93	/	/

TABLE 5.4 – Matrice de corrélations du groupe des mâchefers

	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Si
Ca	0.36							
Cr	-0.48	/						
Cu	/	0.55	0.48					
Fe	0.39	0.51	/	0.42				
Ni	/	0.45	0.43	0.72	0.75			
Pb	0.75	0.53	/	/	0.45	0.49		
Si	/	/	-0.31	-0.40	-0.32	-0.35	-0.43	
Zn	0.51	/	-0.39	/	/	0.31	0.55	/

TABLE 5.5 – Matrice de corrélations du groupe des charbons

	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Si
Ca	/							
Cr	/	-0.72						
Cu	/	/	/					
Fe	/	-0.31	0.43	0.59				
Ni	-0.37	-0.66	0.86	0.41	0.62			
Pb	0.81	0.36	/	/	/	-0.48		
Si	/	-0.60	0.74	0.56	0.55	0.70	/	
Zn	/	0.88	-0.42	/	/	-0.36	/	-0.48

TABLE 5.6 – Matrice de corrélations du groupe des galets de fond de Meuse

	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Si
Ca	/							
Cr	0.39	/						
Cu	/	0.40	/					
Fe	/	0.31	/	0.54				
Ni	0.56	/	/	0.53	0.63			
Pb	0.99	/	0.50	/	/	0.49		
Si	-0.41	-0.42	-0.45	-0.38	-0.62	-0.37	-0.41	
Zn	/	/	0.81	/	/	/	/	-0.41

TABLE 5.7 – Matrice de corrélations du groupe des schistes/phyllades

	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Si
Ca	/							
Cr	/	/						
Cu	/	/	0.68					
Fe	/	/	/	/				
Ni	/	0.32	0.40	0.49	0.48			
Pb	0.71	0.33	/	/	0.51	0.54		
Si	/	/	-0.71	-0.68	/	/	/	
Zn	/	/	0.45	/	0.39	0.70	0.63	-0.45

TABLE 5.8 – Matrice de corrélations du groupe des ferrailles

	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Si
Ca	/							
Cr	/	/						
Cu	0.64	/	/					
Fe	0.65	0.44	/	0.60				
Ni	/	/	0.57	0.63	0.60			
Pb	0.75	/	/	/	/	/		
Si	0.55	0.54	/	/	0.60	/	0.48	
Zn	0.41	0.42	/	0.40	0.67	/	/	0.48

De manière générale, on remarque que les corrélations les plus hautes sont observées entre As~Pb, Cu~Ni et Fe~Ni. À l'inverse, on remarque que la plupart des éléments ont des mauvaises corrélations (parfois négatives) avec As (excepté Pb), Si et parfois Ca. Les nuages de points des teneurs en As~Pb et Cu~Ni (les deux plus hautes, de manière générale) sont représentés en Figure 5.22. Sur celle-ci, on peut voir que pour As~Pb, quasi tous les groupes d'EG sont assez bien corrélés sauf les ferrailles, certains *autres* et quelques matériaux de construction. Pour Cu~Ni, on remarque que la corrélation est bonne sauf pour les EG faiblement concentrés en Ni (pour la plupart sous le seuil de détection), qui sont les cokes et les charbons.

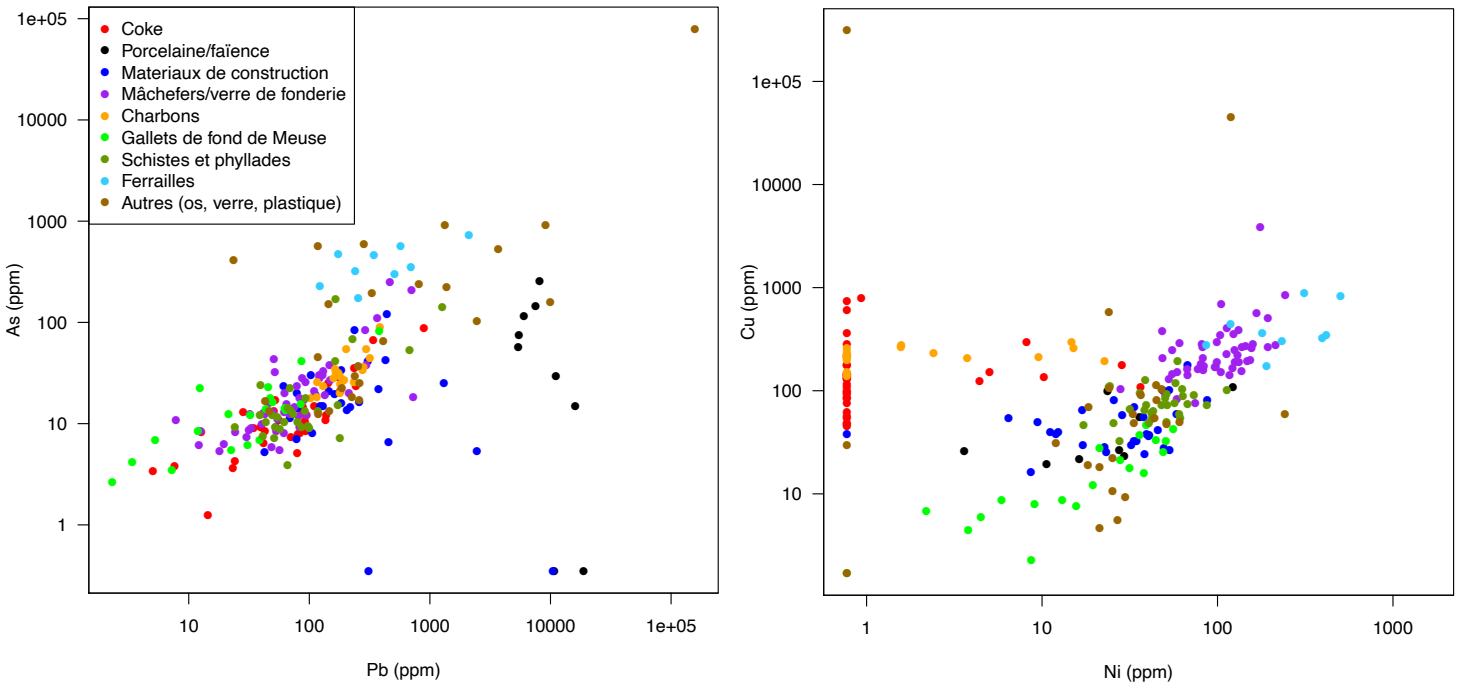


FIGURE 5.22 – Nuages de points As~Pb et Cu~Ni pour l'ensemble des groupes d'EG

5.2.13 Proportions massiques des différents groupes d'éléments grossiers

La Figure 5.23 décrit pour chaque échantillon la proportion des différents groupes d'EG décrits dans la section précédente. On peut voir sur cette figure que les 10 échantillons peuvent être rassemblés en deux grands groupes : d'une part les quatre potagers et la prairie dont la fraction grossière est dominée par les mâchefers et charbons, et d'autre part les terrains agricoles et le jardin dont la fraction majoritaire sont les galets de fond de Meuse.

De façon générale, ce sont les galets de fond de Meuse, les mâchefers et les charbons qui sont les groupes d'EG les plus fréquents dans les échantillons. À eux trois, ces groupes d'EG représentent entre 50 et 90% de la fraction grossière. Cela est surtout marqué dans les sols agricoles et le jardin de l'abbaye, dans lesquels ceux-ci représentent entre 80 et 90% de la fraction grossière. Ensuite, dans l'ordre décroissant, ce sont les schistes et phyllades, suivis des matériaux de construction, des ferrailles, des *autres* et des débris de porcelaines/faïences.

De façon plus générale, on remarque que les éléments ayant une origine anthropique soupçonnée (mâchefers, matériaux de construction, porcelaines, ferrailles et les *autres*) représentent une fraction minoritaire mais non négligeable (entre 15 et 50 % de la masse)

des éléments grossiers (EG).

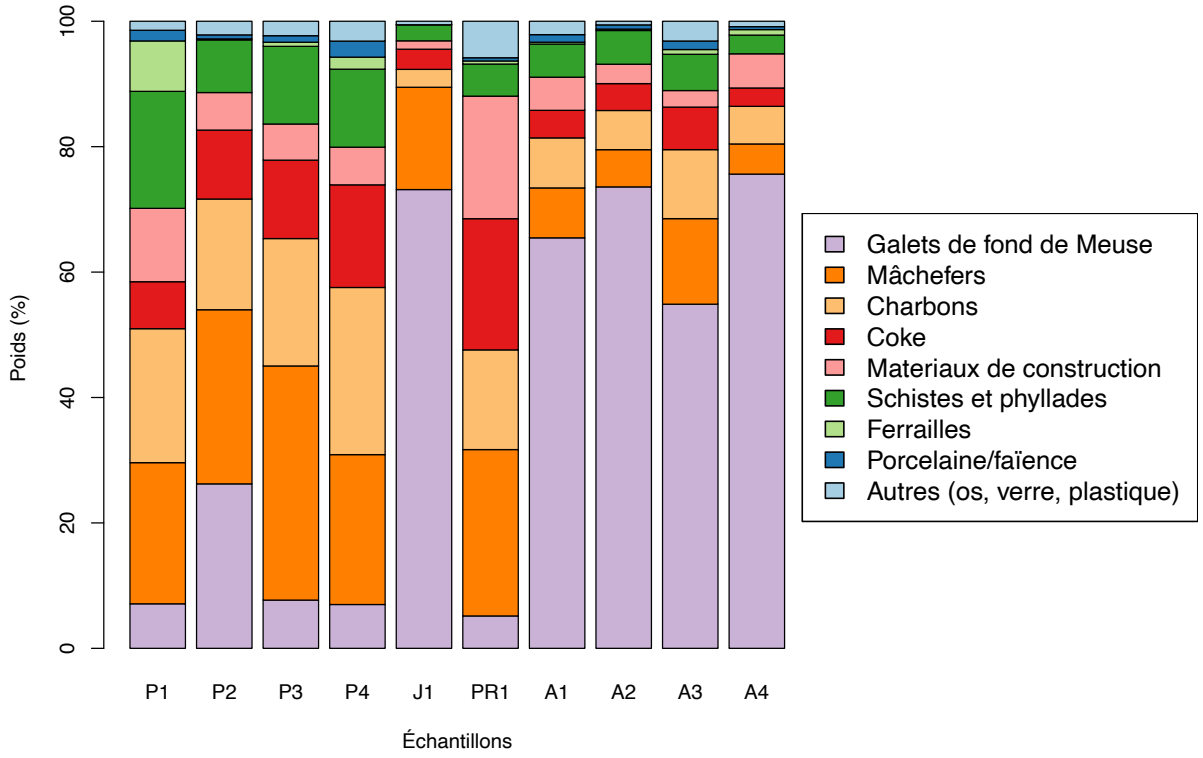


FIGURE 5.23 – Proportions des différents groupes d'éléments trouvés dans la fraction grossière

5.2.14 Dureté associée à chaque groupe d'éléments grossiers

Les duretés des différents groupes d'éléments grossiers présentés ci-dessus sont illustrées dans la Figure 5.24. Celles-ci se présentent sous la forme d'intervalles sur l'échelle de Mohs, tout d'abord de par la méthode utilisée (voir section 4.6), mais également car certains groupes d'EG regroupent plusieurs types d'EG, pouvant avoir des duretés différentes.

On peut observer que certains groupes d'EG sont bien plus durs que d'autres. C'est notamment le cas pour les galets de fond de Meuse, les ferrailles et une partie des schistes et phyllades. Pour ce dernier groupe d'EG, ce sont les schistes oranges/rouges (avec des marques de combustions) qui étendent l'intervalle de dureté jusque 7, tandis que les phyllades ont des duretés de 3-4. Ensuite, la majorité des groupes d'EG sont moyennement durs (dureté comprise entre 4 et 6). Ces EG sont les mâchefers, la porcelaine/faïence, les « *autres* », une partie des cokes (ceux laissant une trace sur papier) et également une partie des matériaux de construction (les briques). Enfin, les charbons, les deux types de coke ne laissant pas de traces, les matériaux de construction à l'exception des briques et les phyllades ont des duretés plus faibles, comprises entre 2 et 4.

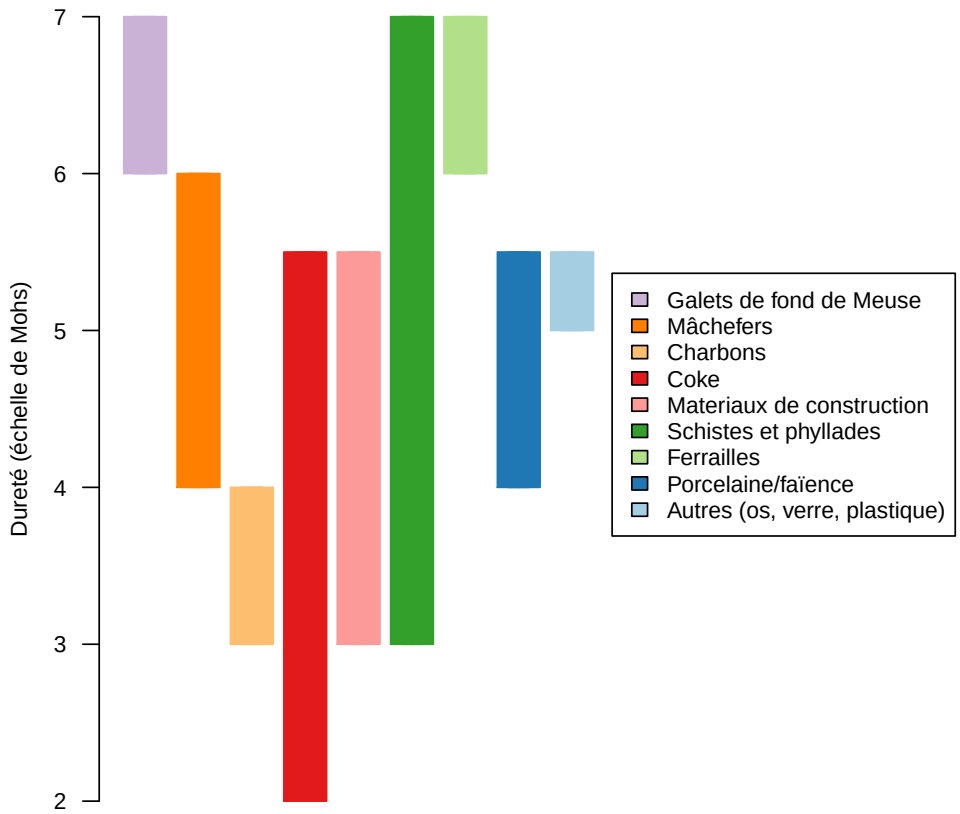


FIGURE 5.24 – Intervalle de dureté associée à chaque groupe d'éléments grossiers

5.3 Composition de la fraction sableuse

Dans le but de caractériser les différents grains composant la fraction sableuse, les fractions fines (inférieures à 2000 µm) de trois échantillons de sol (J1, A1 et P3) ont été tamisées à 500 µm. Pour ces échantillons, la fraction sableuse obtenue (2000 - 500 µm), refusée au tamis a ensuite été nettoyée suivant les manipulations décrites dans la section 4.4. En outre, cette fraction a été mesurée par fluorescence de rayon X avant et après ce nettoyage, les résultats sont présentés en Figure 5.25. Nous pouvons observer que, pour la plupart des éléments représentés dans cette figure, les teneurs sont plus faibles après le nettoyage.

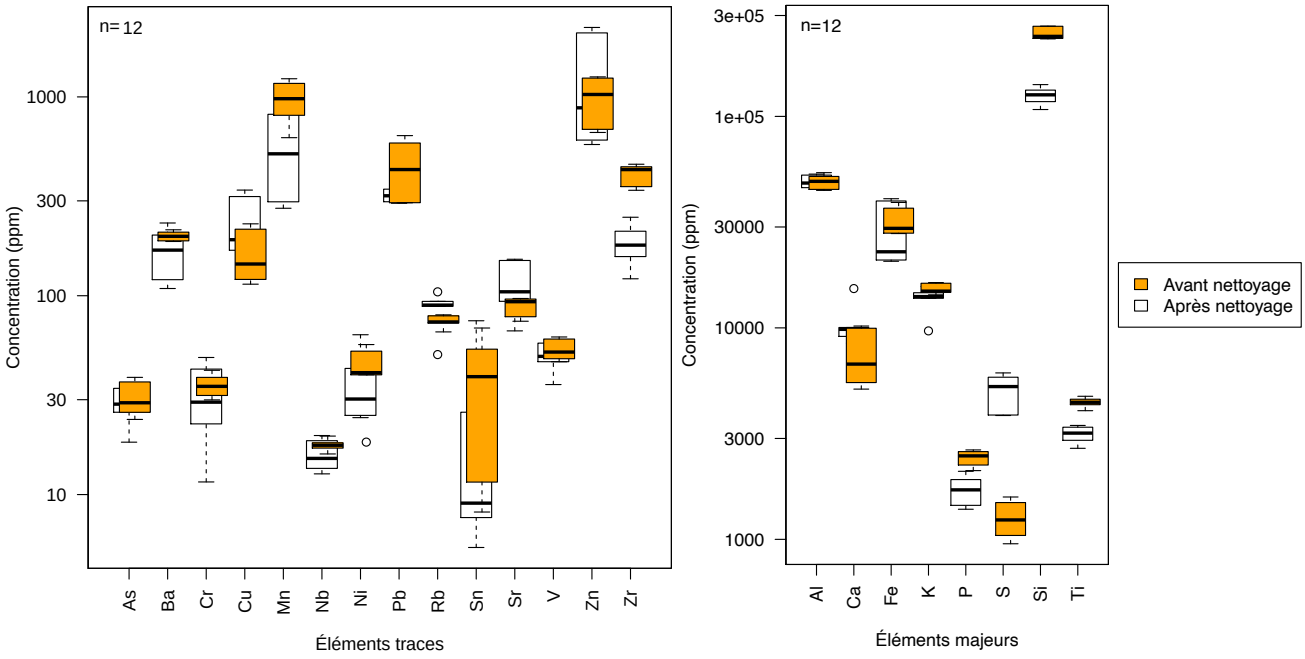


FIGURE 5.25 – Composition élémentaire des fractions sableuses avant et après nettoyage

Les fractions sableuses obtenues pour les échantillons J1, A1 et P3 ont ensuite été triées au binoculaire. La méthode du tri magnétique a également été testée sur un échantillon (J1), les résultats de celle-ci ne sont pas présentés dans cette section mais dans l'Annexe D.

5.3.1 Tri au binoculaire

Cette méthode se base sur des critères visuels et a été réalisée à la main à l'aide d'un binoculaire, ce qui a permis de distinguer cinq catégories de grains. Les caractéristiques visuelles et les compositions chimiques de chacune de ces catégories sont décrites ci-dessous. Pour chaque composition, le nombre d'observations est de six (deux mesures dans trois échantillons). Afin de pouvoir se représenter la taille de ces particules photographiées, l'arrière plan des images contient, sur le coté bas et droit, des graduations de 1 mm et la grille centrale correspond à des carrés de 2 mm de côté. Notons également qu'une de ces cinq catégories de particules composant les fractions sableuses rassemble les morceaux de végétaux retrouvés (débris de racines et de feuilles) et n'a pas été analysée, étant donnée leur présence quasi nulle. Cette catégorie n'est donc pas présentée ci-dessous.

5.3.1.1 Grains foncés à éclat mat

Ces grains sont foncés et à éclat mat, comme on peut le voir sur la Figure 5.26. Parmi ceux-ci, on retrouve notamment des sphères à aspect métallique et certains grains ont des surfaces ressemblant à celles des mâchefers décrites dans la Figure 5.8 (a), ceux qui

présentent une couche externe rouge foncée. La composition élémentaire de ces grains est décrite par la Figure 5.27. Pour ce qui est de la composition en éléments traces, on remarque que les éléments les plus présents sont Mn et Zn avec des teneurs comprises entre 1 100 et 500 ppm. En ce qui concerne les éléments majeurs, c'est Si qui domine avec des teneurs entre 100 000 et 200 000 ppm, suivi de Al et Fe.

FIGURE 5.26 – Grains foncés à éclat mat. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm.

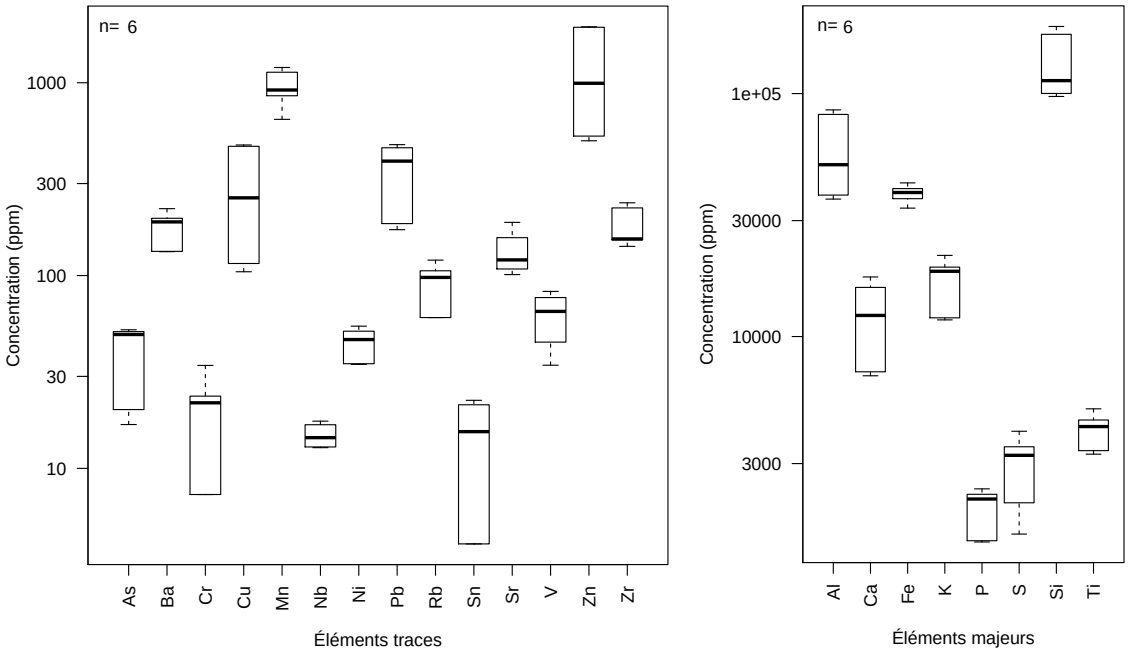


FIGURE 5.27 – Composition élémentaire des grains foncés à éclat mat, illustrés par la Figure 5.26.

5.3.1.2 Grains de quartz

Les grains de quartz (Figure 5.28), ont été trouvés en plus faible quantité. Ils sont facilement reconnaissables par leur couleur claire et leur légère transparence. La Figure 5.29

en montre la composition élémentaire. On peut voir qu'ils contiennent peu d'éléments traces, les plus abondants étant Ba, Mn et Zn, avec des teneurs entre 30 et 100 ppm. Les éléments majeurs sont largement dominés par Si avec une teneur d'environ 300 000 ppm.

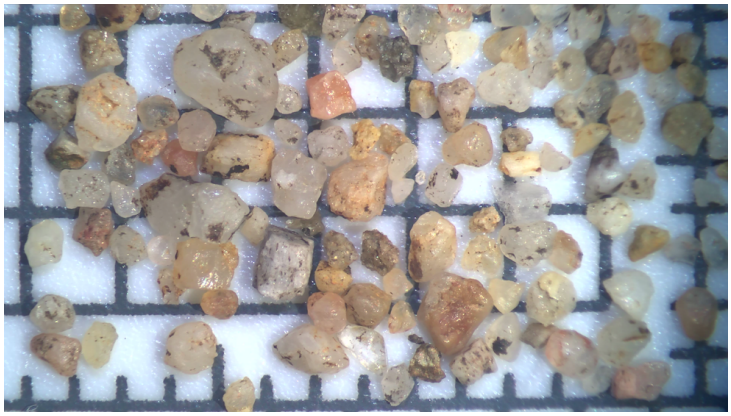


FIGURE 5.28 – Grains de quartz. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm.

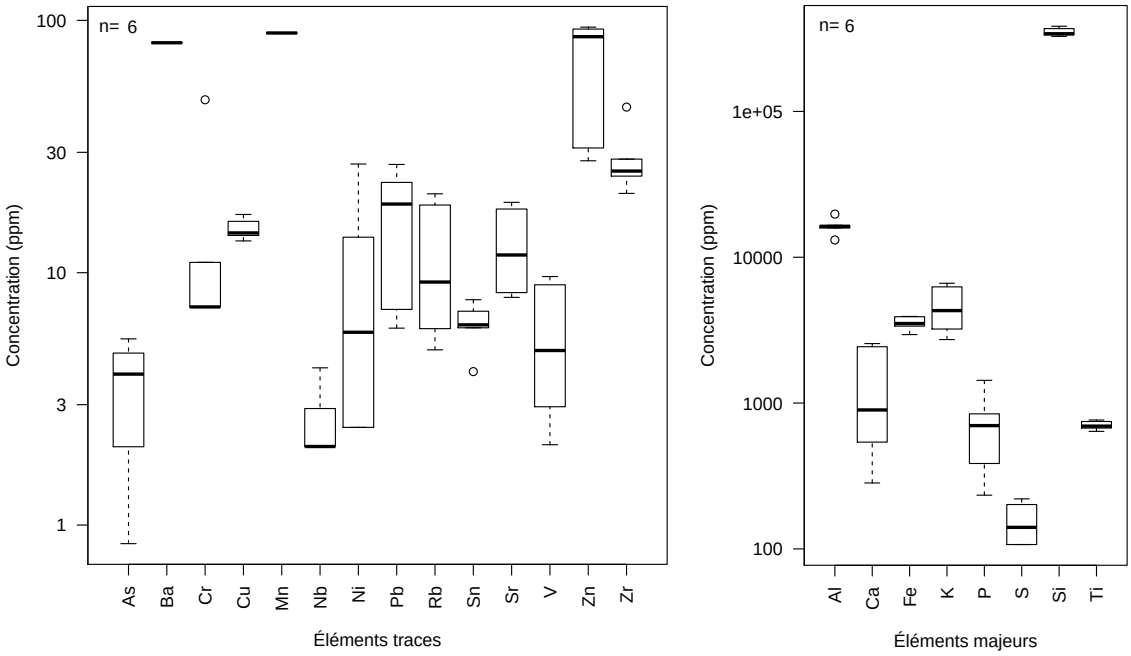


FIGURE 5.29 – Composition élémentaire des grains de quartz, illustrés par la Figure 5.28.

5.3.1.3 Grains de couleur claire (autres que le quartz)

Ces grains de ton clair et brun sont illustrés par la Figure 5.30. Ils contiennent principalement des particules s'apparentant à des cherts/psammites et des morceaux de brique. La composition élémentaire (Figure 5.31) montre que les éléments traces les plus présents sont Mn et Zn avec des teneurs comprises entre 900 et 1100 ppm, ainsi que Pb (entre 100

et 900 ppm). Du côté des éléments majeurs, on peut voir que ces grains contiennent principalement du Si (environ 150 000 ppm), du Fe et Al, concentrés à hauteur de 50 000 ppm.

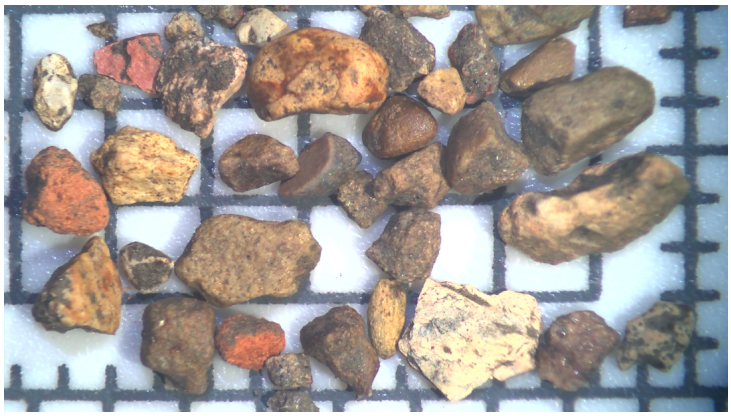


FIGURE 5.30 – Grains de couleur claire, comprenant principalement des cherts et psammites. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm.

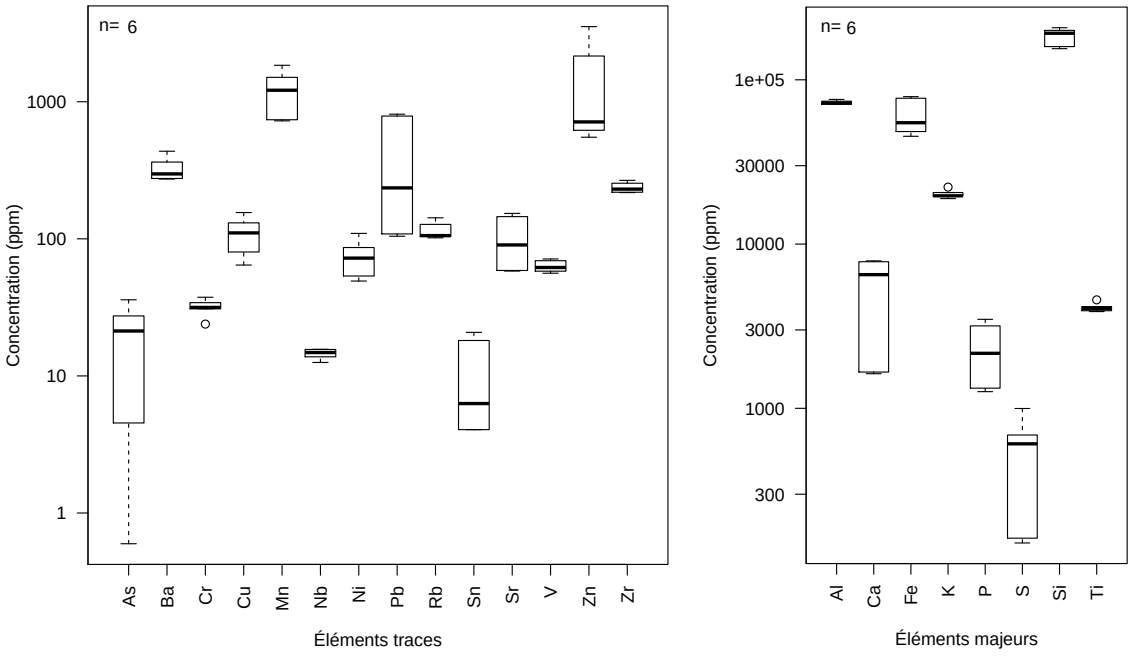


FIGURE 5.31 – Composition élémentaire des grains de couleur claire, illustrés par la Figure 5.30.

5.3.1.4 Grains noir à éclat vitreux

Ces grains sont noirs et présentant un éclat vitreux, comme le montre la Figure 5.32. Ceux-ci s'apparentent à des morceaux de coke à éclat vitreux, présentés précédemment dans la section décrivant les différents groupes d'EG retrouvés. La composition élémentaire de ces grains noirs à éclat vitreux (Figure 5.33) indique que l'élément trace le plus retrouvé

est Zn (entre 500 et 1000 ppm), suivi Pb et Cu (tous les deux entre 200 et 450 ppm). L'élément majeur le plus concentré est Si (entre 30 000 et 80 000 ppm)

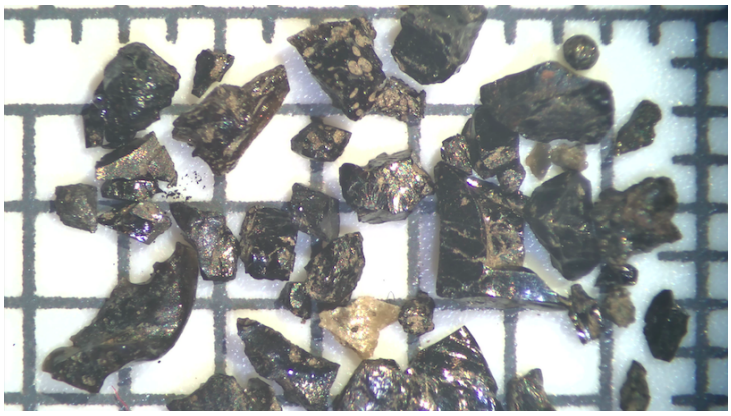


FIGURE 5.32 – Grains noirs à éclat vitreux. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm.

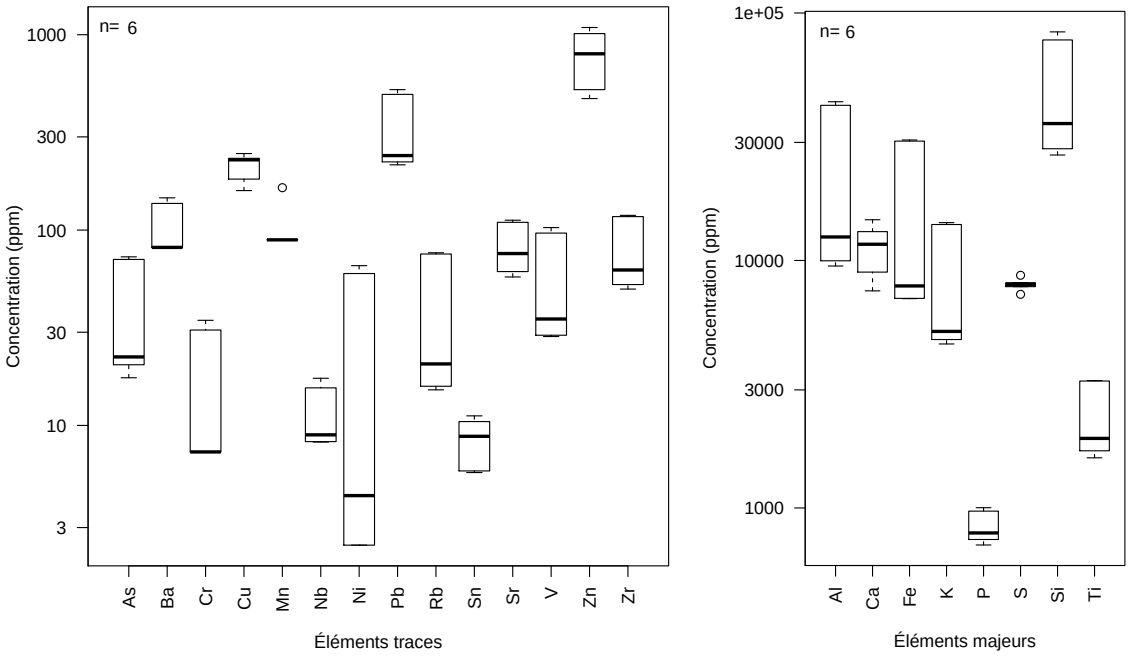


FIGURE 5.33 – Composition élémentaire des grains noirs à éclat vitreux, illustrés par la Figure 5.32.

5.3.2 Proportion des différentes catégories de grains dans la fraction sableuse

Les proportions des catégories de grains décrits dans la section qui précède sont représentées par la Figure 5.34. Tout d'abord, on peut remarquer que ces différentes catégories

sont réparties de façon relativement homogène entre les échantillons J1, A1 et P3. Ensuite, parmi les fractions distinguées via le binoculaire, la plus présente est celle des grains foncés à éclat mat, suivie des grains noirs à éclat vitreux, des grains de couleurs claires et de quartz.

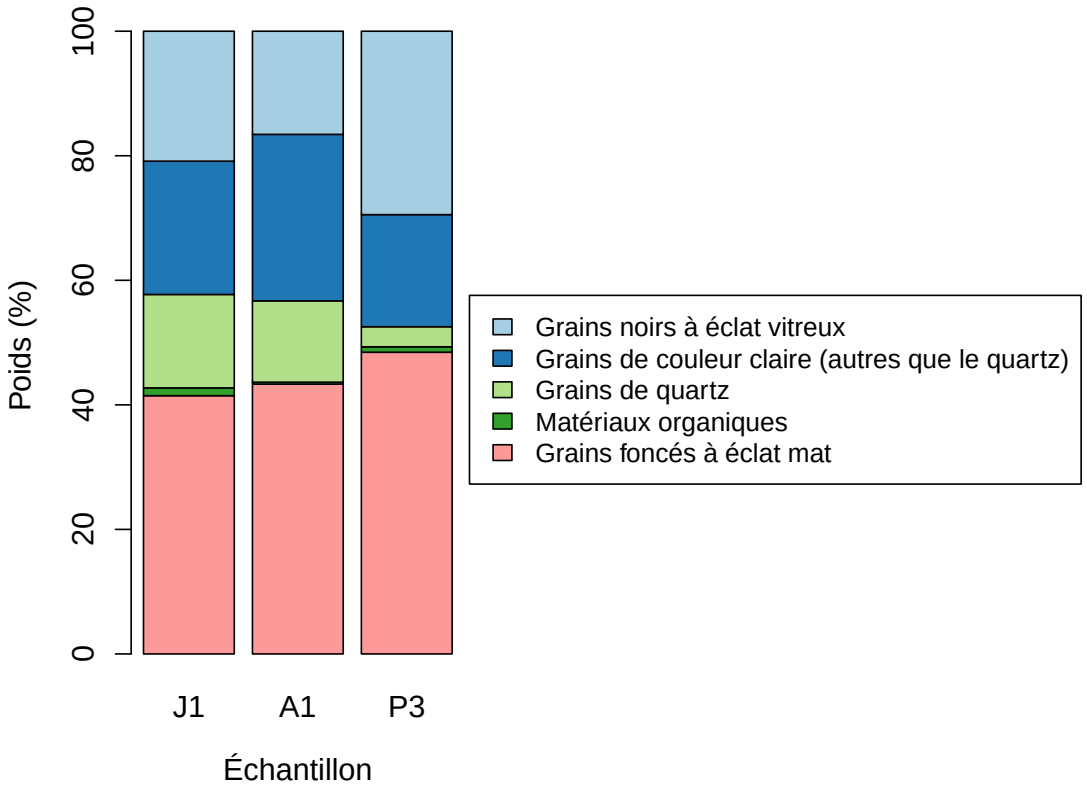


FIGURE 5.34 – Proportions massiques des différentes catégories de grains trouvés dans les fractions fines

5.4 Corrélations entre certains ETM dans la fraction fine

Une matrice de corrélations à été calculée sur base des analyses pXRF réalisées sur la fraction inférieure à 2000 µm. Il s'agit de corrélations de « Pearson ». Elles ont été réalisées sur base de 10 observations (une pour chaque échantillon) et chaque observation est la moyenne de deux mesures pXRF.

On peut observer qu'il y a plusieurs éléments ayant des corrélations assez élevées au sein de la fraction fine. Parmi ceux-ci, on peut notamment citer Zn~Cu ($r_p = 0{,}97$), Pb~Zn ($r_p = 0{,}94$), Pb~Cu ($r_p = 0{,}92$), Ca~Zn et Ca~Cu ($r_p = 0{,}91$) et Pb~Ca ($r_p = 0{,}90$). En

revanche, pour Si, les corrélations avec les autres éléments sont pour la plupart négatives.

TABLE 5.9 – Matrice de corrélations dans la fraction fine

	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Si
Ca	0.8							
Cr	/	/						
Cu	0.76	0.91	/					
Fe	/	/	0.71	/				
Ni	0.62	0.62	0.46	0.49	0.72			
Pb	0.63	0.9	/	0.92	/	0.49		
Si	-0.65	-0.77	/	-0.74	/	-0.67	-0.8	
Zn	0.74	0.91	/	0.97	/	0.43	0.94	-0.81

5.5 Concentration en ETM dans les différentes fractions granulométriques

Les Figures 5.35 à 5.43 décrivent les concentrations dans les différentes fractions granulométriques pour les six ETM étudiés et trois éléments majeurs (Ca, Fe et Si) [2]. Elles sont subdivisées en trois : à gauche les potagers, au milieu les sols agricoles et à droite le jardin et la prairie. Dans ces graphiques, chaque couleur représente un échantillon, les croix représentent les concentrations mesurées dans chaque fraction granulométrique et les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble, obtenue par une préparation standard pour analyse (< 2000 µm). Notons que les concentrations de la fraction grossière (> 2000 µm) a été calculée comme étant la moyenne des concentrations de chaque type d'EG pondérée par leur contribution massique, tandis que pour les autres fractions il s'agit de mesures directes.

2. Ces éléments ont été choisis car il s'agit des six éléments normés du décret sol et les éléments majeurs Si, Fe et Ca sont les principaux éléments intervenant dans la composition des EG

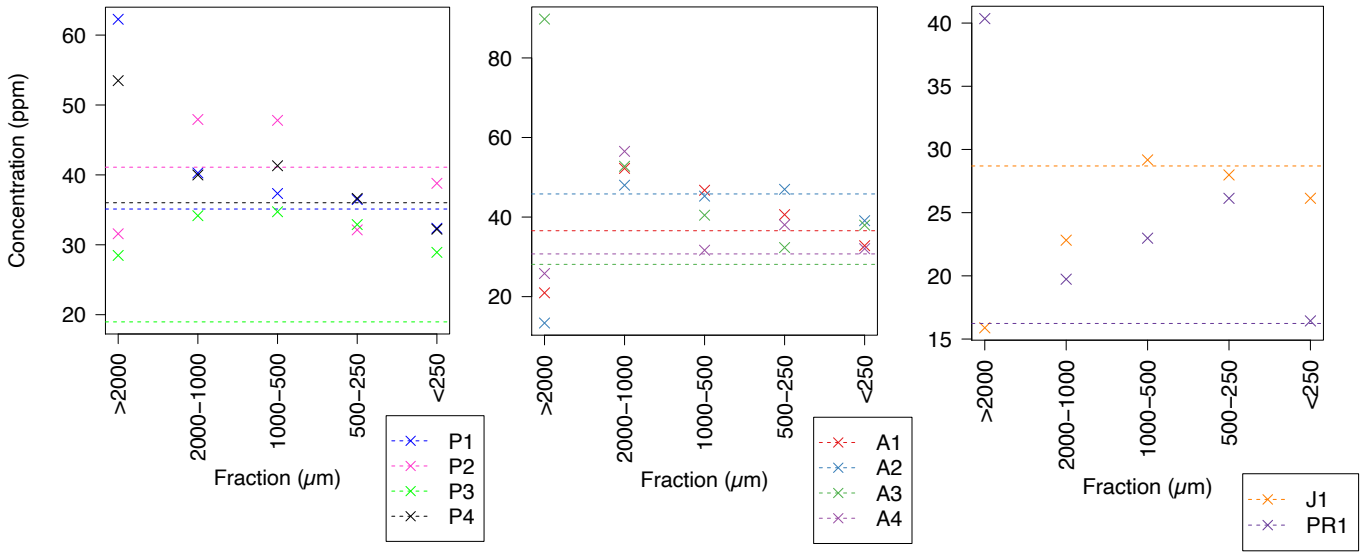


FIGURE 5.35 – As : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble.

Dans le cas de As, on observe que les concentrations diminuent dans les fractions plus fines, sauf pour le jardin et la prairie. Aussi, les fractions 2000-1000 et 1000-500 µm présentent systématiquement (excepté pour J1) des teneurs supérieures à ce qui est mesuré dans la fraction fine selon la préparation standard (pour rappel : tamisage à 2 mm). Les potagers et les sols agricoles ont les plus hautes concentrations en As, avec des teneurs variant principalement entre 30 et 60 ppm. Pour certains échantillons (P1, P3, P4, PR1, A3) on peut voir que les éléments grossiers ont des concentrations nettement supérieures à celles des autres fractions granulométriques.

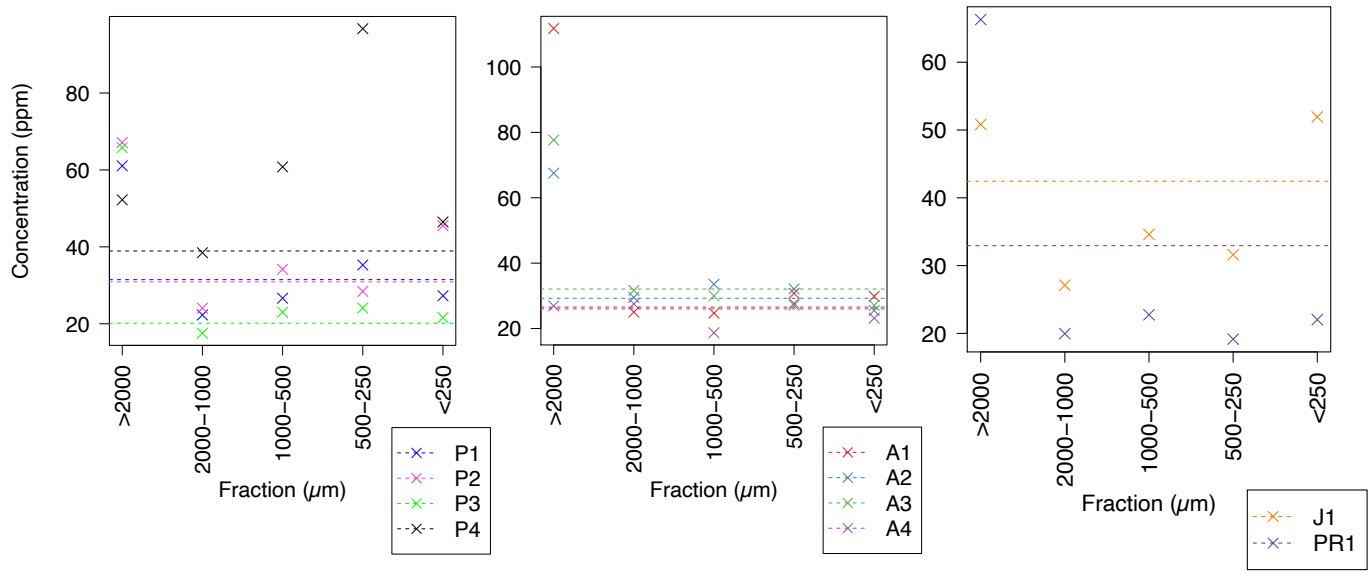


FIGURE 5.36 – Cr : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble.

Pour Cr, on voit qu'il n'y a pas de tendance nette à la hausse ni à la baisse des concentration retrouvées en fonction de la fraction granulométrique. Cependant, pour tous les échantillons, les éléments grossiers ont une concentration en Cr plus élevée que celles des fractions fines. De plus, tous les échantillons se trouvent dans la même gamme de concentration (entre 20 et 35 ppm), à l'exception de P4.

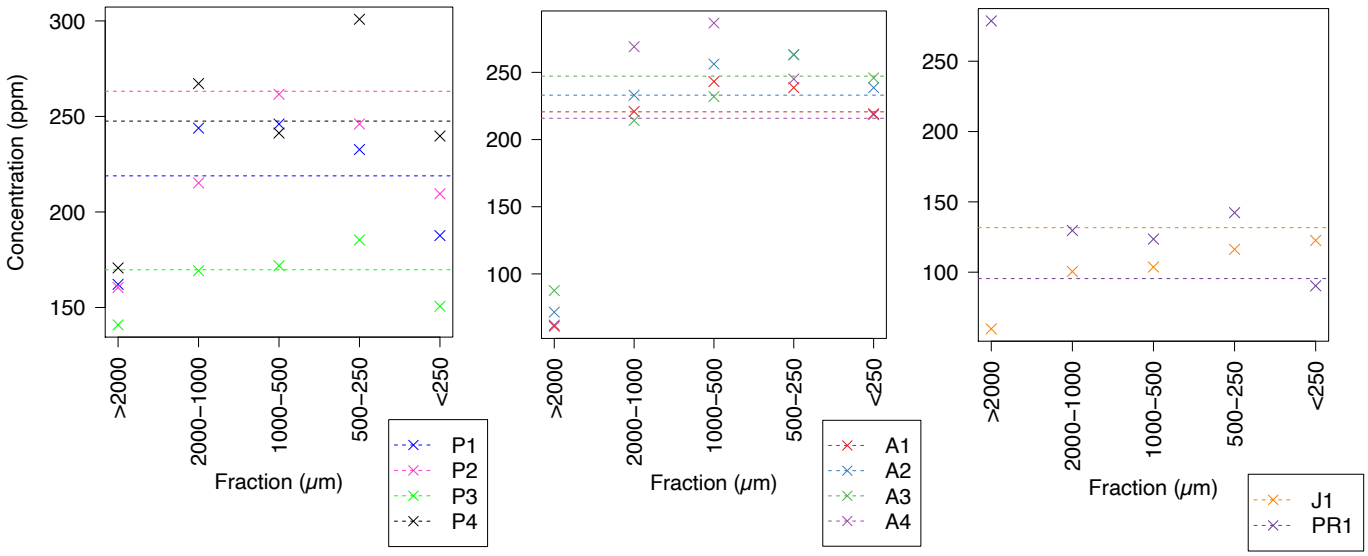


FIGURE 5.37 – Cu : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble.

En ce qui concerne Cu, on remarque une tendance qui se dégage dans la plupart des échantillons (P1, P2, P3, A1, A2, A3 et A4) : ceux-ci voient leurs concentrations augmenter dans les fractions sableuses les moins fines et puis rediminuer dans la ou les fractions les plus fines. Pour la plupart des échantillons (excepté pour J1 et P2), les fractions 1000-500 et/ou 500-250 µm présentent des teneurs supérieures à ce qui est mesuré dans la fraction fine selon la préparation standard (pour rappel : tamisage à 2 mm). Ce sont les échantillons agricoles et les potagers à l'exception de P3 qui ont les plus hautes concentrations, avec des teneurs entre 180 et 300 ppm. Dans ce cas-ci, les éléments grossiers sont pour la plupart des échantillons moins concentrés en cuivre que les fractions fines.

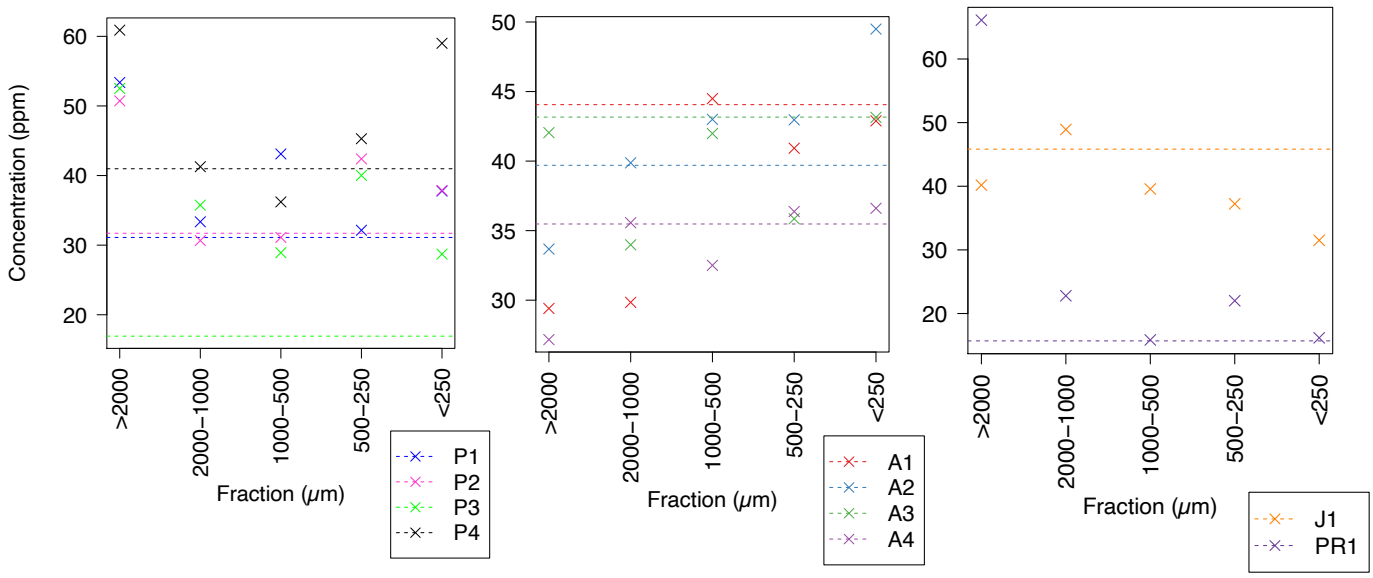


FIGURE 5.38 – Ni : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble.

Du côté du Ni, on remarque que tous les échantillons excepté PR1 sont dans les mêmes gammes de concentrations, situées principalement entre 30 et 50 ppm. Pour les potagers ainsi que la prairie et le jardin, les concentrations semblent diminuer vers les fractions les plus fines. À l'inverse, pour les sols à occupation agricole, les concentrations semblent augmenter dans les fractions plus fines. Du côté des éléments grossiers on voit que pour les sols potagers et la prairie, les concentrations sont plus élevées que dans le sol.

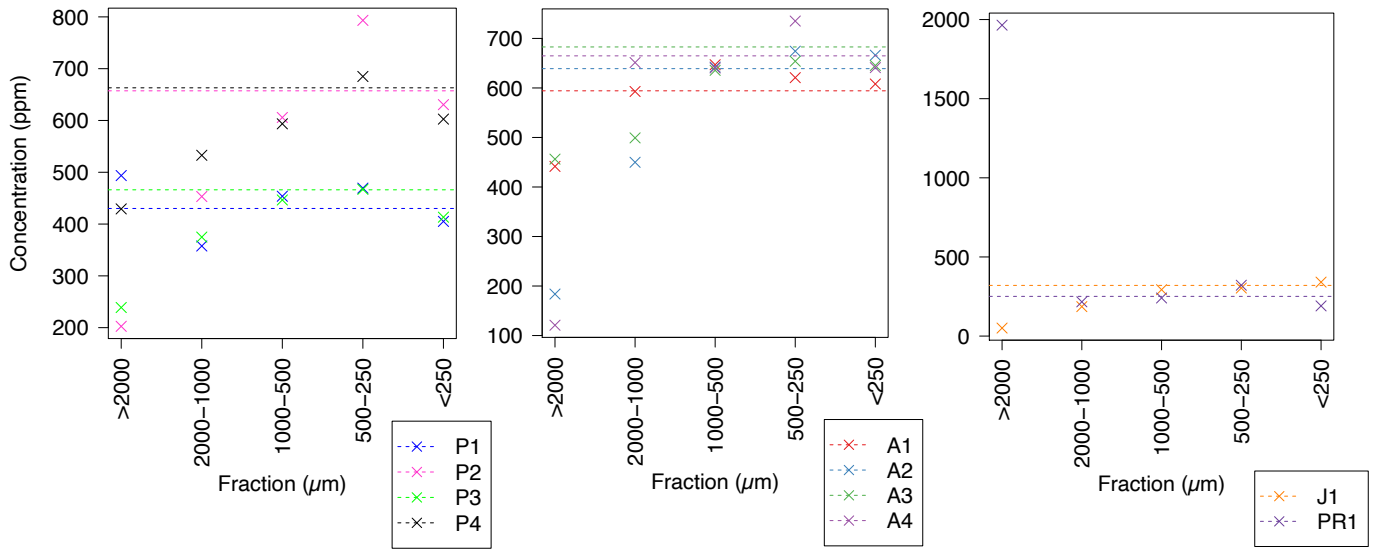


FIGURE 5.39 – Pb : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble.

Dans le cas de Pb, on voit que de façon générale les concentrations ont tendance à augmenter vers les fractions les plus fines, puis à diminuer légèrement dans la fraction <250 µm. Il semblerait que la fraction porteuse soit, 500-250 µm, qui présente des concentrations plus élevées que ce qui est retrouvé dans la fraction <2000 µm, sauf pour A3. À l'inverse, pour l'ensemble des échantillons excepté la prairie, les éléments grossiers ont des teneurs en Pb plus faibles que ce qui est retrouvé dans les fractions fines. En outre, on remarque également que l'ensemble des fractions fines des sols agricoles et des potagers ont des concentrations en Pb comprises entre 350 et 750 ppm. La prairie et le jardin ont eux des concentrations plus faibles (environ 250 ppm).

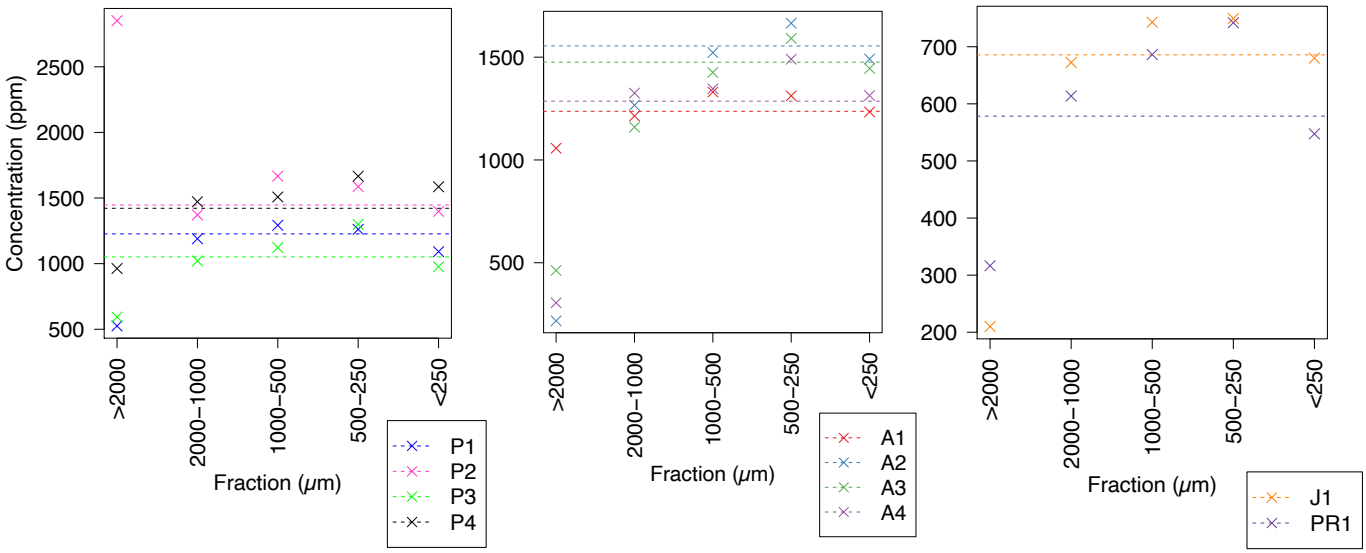


FIGURE 5.40 – Zn : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble.

Ensuite, Zn est en général retrouvé aux plus hautes concentrations dans les fractions 1000-500 et 500-250 µm dans tous les échantillons. L'ensemble des fractions fines des sols agricoles et des potagers ont des concentrations équivalentes, entre 1000 et 1600 ppm. PR1 et J1 sont eux moins contaminés, avec des concentrations valant entre 500 et 750 ppm. Dans la plupart des échantillons, les éléments grossiers ont des concentrations en zinc plus faibles que celles retrouvées dans les fractions fines.

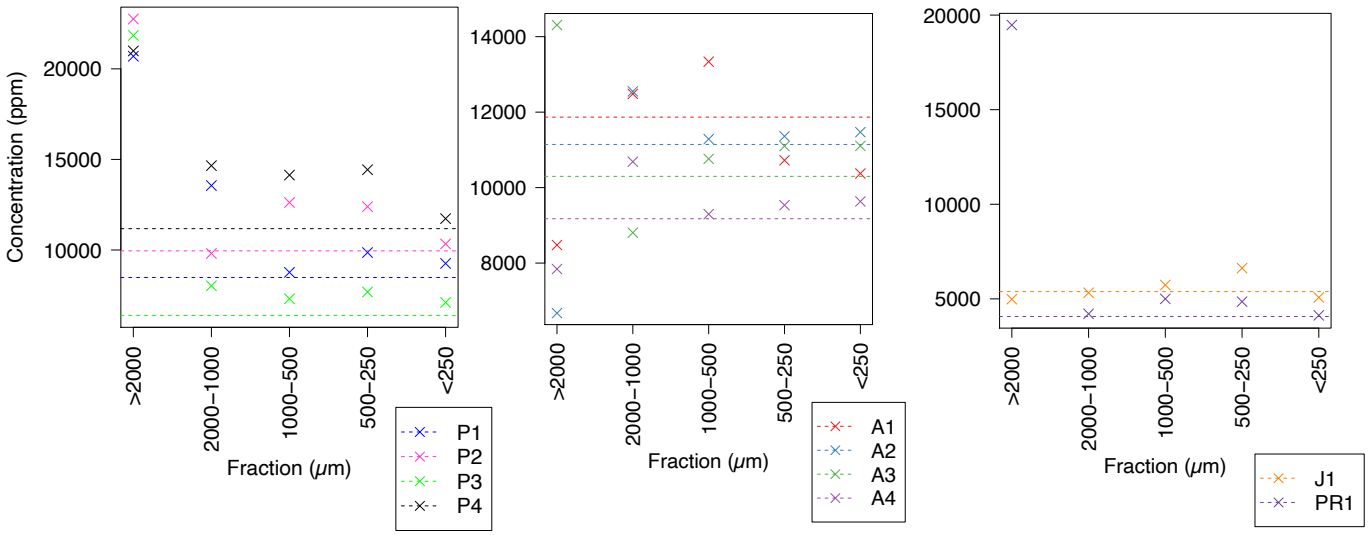


FIGURE 5.41 – Ca : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble.

Il peut être observé que les teneurs en calcium sont en général plus faibles dans les fractions les plus fines. La fraction ayant les teneurs les plus élevées est souvent 1000-500 µm ou 500-250 µm. Du côté des éléments grossiers, les teneurs sont en général plus élevées que dans les fractions fines pour les potagers, A3 ainsi que la prairie et plus faibles que dans les fractions fines pour les sols à occupation agricole (excepté A3) et le jardin.

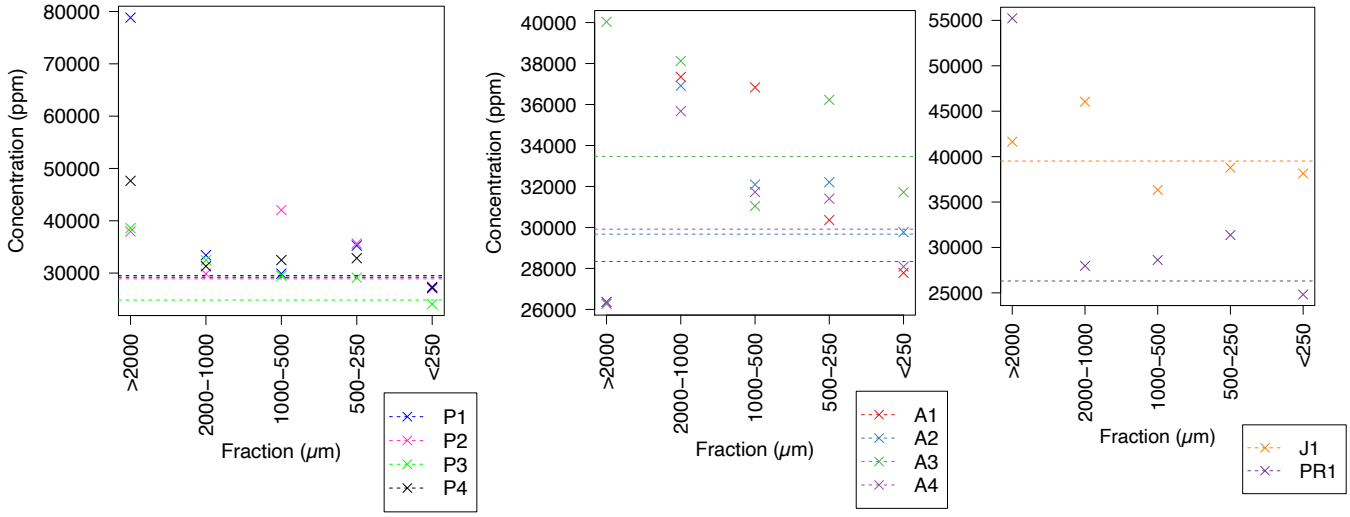


FIGURE 5.42 – Fe : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble.

Dans le cas du fer, on remarque facilement que les concentrations sont de manière générale plus faibles dans les fractions les plus fines. Dans la plupart des cas (tous les potagers, A3, la prairie et le jardin) la fraction grossière a des teneurs en Fe plus élevées que ce qui est retrouvé dans les fractions fines.

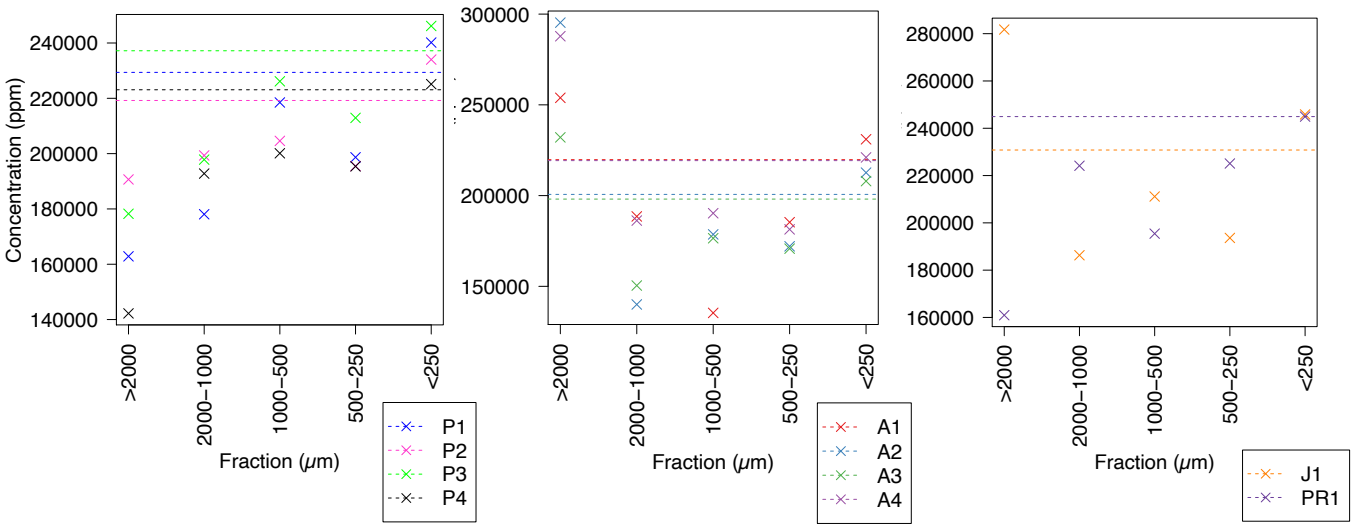


FIGURE 5.43 – Si : concentration dans les différentes fractions granulométriques. Les lignes en pointillés correspondent à la fraction fine dans son ensemble.

Enfin, pour le silicium et dans le cas des potagers, on observe que les concentrations augmentent dans les fractions plus fines et la fraction grossière est la moins concentrée. Pour les sols à occupation agricole, cette fraction grossière est celle ayant les plus hautes concentrations et dans les autres fractions, les teneurs augmentent vers les fractions les plus fines. Dans le jardin, la fraction grossière est la plus riche en Si, et c'est l'inverse pour la prairie. Cependant, dans les deux cas, les teneurs plus faibles dans les fractions sableuses ont tendance à augmenter dans les fractions les plus fines.

5.6 Facteurs d'enrichissement pour certains ETM dans les sols agricoles et les potagers

Sur base d'analyses des teneurs en ETM dans les horizons profonds (60-80 cm) réalisées dans le cadre de SANISOL et des résultats obtenus dans ce travail, des facteurs d'enrichissement (FE) ont été calculés (Tableau 5.10). Ceux-ci valent le ratio des teneurs en surface sur les teneurs en profondeur. Ils n'ont été calculés que pour les sols agricoles et les potagers, car ce sont les seuls usages pour lesquels il y avait à disposition des données sur les horizons profonds. Spécifions également que les horizons profonds n'ont pas été mesurés exactement au même endroit que les échantillons de surfaces, mais nous faisons l'hypothèse que le matériau parental du sol peut être considéré comme identique.

Pour la plupart des éléments, les FE sont situés entre 0,8 et 9. Cependant, certains montrent des FE plus élevés, c'est notamment le cas de Pb (FE moyen de 14,6 pour les potagers et 54 pour les sols agricoles), Zn (13,3 et 34,4) et Cu (8,35 et 14,02).

TABLE 5.10 – Facteurs d'enrichissement des sols agricoles et des potagers

	Al	As	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K
P1	0.87	4.33	1.29	2.3	1.37	8.13	1.66	0.91
P2	0.89	5.07	1.17	2.7	1.34	9.77	1.64	0.91
P3	0.77	2.34	1.17	1.73	0.87	6.3	1.41	0.87
P4	0.91	4.44	1.03	3.04	1.69	9.19	1.68	0.92
Moyenne potagers	**0.86**	**4.05**	**1.16**	**2.44**	**1.32**	**8.35**	**1.6**	**0.9**
A1	0.98	4.1	0.89	3.1	0.95	13.49	1.24	0.82
A2	0.84	5.13	0.87	2.91	1.04	14.25	1.3	0.79
A3	0.85	3.15	0.98	2.69	1.15	15.12	1.47	0.88
A4	0.84	3.44	0.92	2.39	0.93	13.2	1.31	0.82
Moyenne agricoles	**0.88**	**3.96**	**0.91**	**2.77**	**1.02**	**14.02**	**1.33**	**0.83**

	Mn	Nb	Ni	P	Pb	Rb	S	Si
P1	1.69	0.94	1.36	0.56	11.31	1.02	3.39	0.68
P2	1.82	0.97	1.39	0.84	17.29	0.96	9.91	0.65
P3	1.55	0.96	0.74	0.59	12.26	1.01	2.77	0.7
P4	1.6	0.91	1.79	0.98	17.44	0.98	4.69	0.66
Moyenne potagers	**1.67**	**0.95**	**1.32**	**0.74**	**14.57**	**0.99**	**5.19**	**0.68**
A1	2.98	0.8	1.72	0.79	49.67	0.95	7.59	0.7
A2	3.38	0.76	1.55	0.84	53.42	0.96	8.02	0.64
A3	2.47	0.81	1.69	0.62	57.08	1	7.99	0.63
A4	2.35	0.74	1.39	0.72	55.58	0.9	7.54	0.7
Moyenne agricoles	**2.8**	**0.78**	**1.59**	**0.74**	**53.94**	**0.95**	**7.79**	**0.67**

	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
P1	2.32	1.31	0.84	1.24	12.65	0.69
P2	2.62	1.44	0.89	1.59	14.92	0.56
P3	2.69	1.28	0.86	1.26	10.84	0.74
P4	6.56	1.63	0.82	1.49	14.66	0.59
Moyenne potagers	**3.55**	**1.42**	**0.85**	**1.39**	**13.27**	**0.65**
A1	10.56	1.19	0.9	1.43	30.65	0.53
A2	6.92	1.33	0.83	1.34	38.52	0.46
A3	7.38	1.29	0.79	1.34	36.57	0.48
A4	9.91	1.12	0.78	1,3	31.87	0.55
Moyenne agricoles	**8.69**	**1.23**	**0.82**	**1.35**	**34.4**	**0.5**

Chapitre 6

Discussion

Dans cette section, les éléments As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn feront l'objet d'une attention plus particulière. Ces éléments traces, au nombre de six, sont As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn. Ils ont été choisis car ce sont les éléments traces métalliques normés dans le Décret sol.

6.1 Fraction grossière : teneurs en ETM, origine, quantité et potentiel de transfert dans les particules fines

Pour répondre à la question : « Les éléments grossiers (EG) sont-ils une source d'ETM pour les fractions fines ? », deux approches ont été suivies. La première consiste à identifier les EG présentant des concentrations importantes en ETM. La deuxième méthode consiste à déterminer l'influence potentielle de l'ensemble de la fraction grossière sur les teneurs en ETM mesurées dans les fractions fines.

6.1.1 Première approche : quels EG peuvent enrichir les fractions fines ?

Au regard de l'ensemble des analyses réalisées sur les éléments grossiers trouvés au sein des 10 échantillons, plusieurs observations peuvent être faites. Tout d'abord, la Figure 5.23 nous montre que les EG d'origine anthropique soupçonnée (que l'on nommera EG anthropiques) représentent une fraction minoritaire mais non négligeable des EG (entre 15 et 50%). Ces EG anthropiques sont les groupes identifiés comme étant des mâchefers, des ferrailles, des porcelaines et des matériaux de construction. L'analyse de leur composition respective semble montrer que ceux-ci ont des teneurs plus élevées pour les six éléments traces étudiés que les EG d'origine naturelle soupçonnée (que l'on nommera EG naturels).

Par exemple, les EG naturels contiennent entre 10 et 50 ppm d'arsenic, alors que les EG anthropiques en contiennent entre 10 et 700 ppm. Cette tendance à retrouver des concentrations en ETM plus élevées dans les EG anthropiques que dans les EG naturels est assez nette pour As, Ni, Cr, Pb et moins marquée pour Cu et Zn.

Dans les EG anthropiques identifiés, les débris de porcelaine/faïence méritent une attention particulière car il présentent des teneurs en plomb dépassant de loin celles de tous les autres EG (9000 ppm). Les autres EG anthropiques présentent des teneurs entre 100 et 700 ppm (EG anthropiques) et entre 10 et 100 ppm (EG naturels). Ce type d'EG semble être la principale source potentielle de Pb parmi les éléments grossiers. L'origine du plomb dans les porcelaines et faïences pourrait être la peinture et/ou la glaçure de celles-ci (Henzi, 1991). Cependant, ces débris de porcelaine/faïence sont retrouvés en faibles quantités (entre 0 et 2,5%), ce qui limite donc leur contribution aux teneurs élevées en plomb mesurées dans les sols.

Pour les échantillons prélevés sur la parcelle agricole (A1, A2, A3 et A4) et dans le jardin de l'abbaye (J1), le groupe d'EG le plus présent est de loin celui des galets de fond de Meuse (60-75% de la masse totale d'EG). Leur teneurs pour les six ETM étudiés sont très faibles (environ 10 ppm de As, Cu, Ni, Pb, 100 ppm de Zn et présence de Cr quasi nulle). On peut donc raisonnablement en conclure que ces EG ne contribuent pas à l'augmentation des concentrations dans le sol et qu'à l'inverse, lorsqu'ils vont s'altérer avec le temps, ils auront plutôt un effet de dilution sur les fractions fines, ayant des concentrations en ETM plus élevées. Ensuite, le second groupe d'EG retrouvé avec la plus grande proportion est celui des mâchefers. Ces EG contiennent des teneurs en ETM plus élevées que le groupe précédent (approximativement 200 ppm de Cr, Cu, Zn, 100 ppm de Ni et Pb, ainsi que 20 ppm d'As). Avec ces concentrations, l'altération des mâchefers en particules fines aurait aussi un effet de dilution, mais seulement pour certains éléments et seulement pour une partie des échantillons. Pour As, Pb et Zn, il y aura un effet de dilution, car toutes les fractions fines analysées ont des teneurs supérieures à celles des mâchefers pour ces éléments. Pour Cr et Ni, ces EG auraient plutôt tendance à augmenter les teneurs du sol, tandis que pour Cu cela dépend de l'échantillon (dilution pour le jardin, la prairie et P3, mais augmentation de la concentration pour le reste). En comparant de la sorte la composition de chaque EG avec les teneurs en As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn retrouvées dans les fractions fines, on remarque que celles-ci pourraient potentiellement être enrichies :

— en plomb par les porcelaines/faïences (d'un facteur [1] entre x13 et x20, selon l'échan-

1. On parle ici d'un *facteur d'enrichissement potentiel*, il s'agit en fait du ratio de la teneur de l'élément dans l'EG sur la teneur de ce même élément dans la fraction fine.

tillon), les verres (x1-3) et certains échantillons (J1, PR1, P1 et P3) sont également enrichis par les ferrailles (x1-1,6) et les matériaux de construction (x1-1,3) ;
— en nickel par tous les EG anthropiques et les phyllades. Ce sont les ferrailles qui ont le facteur d'enrichissement potentiel le plus élevé (environ x3), les autres ont entre x1-2,5 ;
— en cuivre par les ferrailles (x1-3) et certains échantillons (J1, PR1 et P3) sont également enrichis par les mâchefers et les charbons (x1-1,5) ;
— en chrome par tous les EG anthropiques (x1-4,5 selon l'échantillon) ainsi que les schistes/phyllades (x2,2-4,5 selon l'échantillon) ;
— en arsenic par les ferrailles (x10-20), les verres (x6-20) et les charbons (x1-1,5) pour les échantillons P1 et J1.

On peut remarquer que la plupart des EG présentant des concentrations en ETM plus élevées que dans les fractions fines sont des EG anthropiques et sont retrouvés dans des proportions relativement faibles.

6.1.2 Deuxième approche : déterminer l'influence potentielle de l'ensemble de la fraction grossière sur les teneurs en ETM mesurées dans les fractions fines ?

L'objectif de cette deuxième approche est d'estimer la contribution de la fraction grossière sur les teneurs en ETM mesurées dans les fractions fines en pondérant les proportions de chaque type d'EG avec sa composition. Le résultat de ce calcul a été présenté dans les Figures 5.35 à 5.43.

Sur celles-ci, on remarque que dans certains cas les EG peuvent effectivement enrichir les fractions fines et que dans d'autres cas (en majorité), les EG ont des concentrations plus faibles en ETM que le sol et auraient donc plutôt tendance à faire diminuer les teneurs de celui-ci. Pour le plomb (excepté pour PR1), le zinc (excepté pour P2), le cuivre (excepté pour PR1) et de certains échantillons pour As (P2, A1, A2, A4 et J1) et Ni (A1, A2, A4 et J1), la fraction grossière a des concentrations plus faibles que ce qui est trouvé dans les fractions fines du sol.

Dès lors, on pourrait estimer que la fraction grossière ne contribue pas à l'augmentation des concentrations dans le sol pour ces ETM. À l'inverse, lorsqu'elle va s'altérer avec le temps, il y aura plutôt un effet de dilution sur les fractions fines, qui ont des concentrations en ETM plus élevées.

Cependant, le fait que la fraction grossière dans son ensemble a des teneurs en ETM plus faibles que ce qui est retrouvé dans les fractions fines ne signifie pas forcément qu'elle ne contribue pas à l'augmentation des concentrations dans les fractions fines. En effet, dans les paragraphes précédents nous avons vu que parmi les EG, certains types présentent des teneurs en ETM plus élevées que d'autres et qu'ils peuvent enrichir les fractions fines même s'ils sont souvent retrouvés dans des proportions assez faibles.

6.1.3 Influence de la dureté

Comme on peut le voir sur la Figure 5.24, la dureté est une caractéristique qui varie beaucoup en fonction du type d'EG. La dureté est par définition ce qui caractérise la résistance à la rayure. Nous émettons l'hypothèse que la dureté des EG est un paramètre qui va influencer la vitesse avec laquelle ils vont s'altérer physiquement. Les EG ayant une dureté plus faible auront tendance à s'altérer plus vite et donc à se retrouver avec une plus grande proportion dans les fractions fines.

On remarque que les EG ayant la dureté la plus élevée sont les galets de fond de Meuse et les ferrailles (dureté de 6-7 sur l'échelle de Mohs). À l'inverse, les EG les moins durs sont les cokes (2-5,5) suivis des charbons (3-4) et des matériaux de construction (4-6). Parallèlement à cela, si l'on regarde ce qui compose les fractions sableuses (2000-500 µm) dans la Figure 5.34, on remarque que les grains qui semblent être issus de l'altération des galets de fond de Meuse (compris dans la catégorie *Grains de couleur claire (autres que le quartz)*) ne représentent que entre 20 et 25 % de la masse de cette fraction. Pourtant, il s'agit des EG retrouvés avec le plus grande proportion dans la fraction grossière (entre 65 et 75% pour J1 et A1). Cela est peut-être une conséquence de la dureté élevée de ces EG qui est la plus haute mesurée (entre 6 et 7).

À l'inverse, les EG ayant les duretés les plus faibles (les cokes ou les charbons par exemple) sont retrouvés avec des proportions assez importantes dans les fractions sableuses (dans lesquelles ils sont compris dans la catégorie *Grains noirs à éclats vitreux* et quelques éléments de la catégorie *Grains foncés à éclat mat*) malgré leurs faibles quantités dans la fraction grossière.

De cette façon, on remarque que les proportions des différents EG dans la fraction grossière ne sont pas nécessairement égales à celles de la fraction sableuse, et il se pourrait que la dureté en soit en partie responsable.

6.2 Fraction sableuse : quel lien avec la fraction grossière ?

L'observation de la fraction sableuse au binoculaire nous a permis de distinguer quatre catégories de grains. On peut observer que les *Grains foncés à éclat mat* (Figure 5.26) observés dans la fraction sableuse s'apparentent visuellement à un mélange de différents types d'EG, comme des morceaux de charbons (Figure 5.10), de cokes non-vitreux (Figure 5.2a,b) et des mâchefers (Figure 5.8). Enfin, les *grains de couleur claire* (Figure 5.30) semblent être composé de morceaux de cherts/psammites (Figure 5.12) et de matériaux de construction (Figure 5.4), en plus faible quantité. On peut également observer que les *Grains noirs à éclat vitreux* (Figure 5.32) s'apparentent visuellement à des fragments de coke à éclat vitreux (Figure 5.2c). Ceci est d'ailleurs confirmé par les teneurs en éléments majeurs. En effet, les cokes étant composés en grande partie de matière organique, ceux-ci présentent des teneurs assez faibles pour les éléments majeurs (approximativement 40 000 ppm de Si) ce qui permet de les distinguer facilement des autres EG. Cette distinction peut également être faite pour les *Grains noirs à éclats vitreux*. Cependant, on peut remarquer que ces *Grains noirs à éclats vitreux* ont des teneurs en ETM plus élevées que leurs semblables dans les EG, avec une concentration en As d'environ 30 ppm (contre <10 ppm pour les cokes) et d'environ 400 pour Pb (contre <50 ppm pour les cokes). Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cela :

— Tout d'abord, si on envisage que les cokes retrouvés dans la fraction sableuse sont les mêmes que ceux identifiés dans les EG. Dans ce cas, il se pourrait que la fraction sableuse ne soit pas suffisamment bien lavée et que les hautes teneurs en ETM retrouvées soient dues à des particules de fractions plus fines coincées dans les interstices des grains. De plus, les grains de cokes retrouvés dans la fraction sableuse ont une surface spécifique plus élevée que les EG de cokes dû à leur plus petite taille, ce qui pourrait contribuer à augmenter les teneur en ETM mesurées dans la fraction sableuse.

— Ensuite, une autre hypothèse serait que la plus petite taille des grains de cokes par rapport à la fraction grossière soit expliquée par un niveau d'altération physique plus avancé, et que ceux-ci proviennent donc de cokes plus anciens que ceux de plus grande taille retrouvés dans la fraction grossière. Ainsi, ceux-ci pourraient être issus d'un autre gisement plus riche en ETM ou encore d'un processus différents.

D'un constat général, on remarque que toutes les catégories de grains retrouvées dans la fraction sableuse (à l'exception des *grains de quartz*) ont des teneurs assez similaires, notamment environ 300-400 ppm pour Pb ou approximativement 1000 ppm pour Zn. Cette similarité entre les teneurs des différentes catégories de grains pourrait indiquer qu'il reste des particules fines coincées dans les interstices des grains, et que la nature de

ceux-ci ne semble pas influencer les teneurs retrouvées (sauf pour les *grains de quartz*).

6.3 As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn : Fraction porteuse et origine de leur présence dans le sol

En se basant sur les différents résultats obtenus lors de ce travail, quelques hypothèses peuvent être formulées afin de tenter d'identifier la fraction porteuse ainsi que l'origine de ces six ETM dans le sol.

6.3.1 As

La Figure 5.35 indique la répartition des teneurs en As dans les des différentes fractions granulométriques. Sur cette figure, il ressort que les fractions 2000-1000 et 1000-500 µm présentent systématiquement (excepté pour J1) des teneurs supérieures — d'un facteur variant entre x1 et x2 en fonction de l'échantillon — à ce qui est mesuré dans la fraction fine selon la préparation standard (pour rappel : tamisage à 2 mm). Ainsi, As semble donc davantage présent dans les grains de taille supérieure à 1 mm.

La matrice des corrélations au sein de la fraction fine (Tableau 5.9) nous indique que As est bien corrélé avec Ca, Cu, Ni, Pb et Zn ($0{,}62 < r_p < 0{,}8$) et une corrélation négative avec Si (r_p = -0,65). On peut donc émettre l'hypothèse que le processus enrichissant les fractions fines en As tend également à les enrichir en ces éléments. En revanche, pour tous les EG sauf les porcelaines et les matériaux de construction (voir Tableaux 5.1 à 5.8), As n'est bien corrélé qu'avec Pb ($0.71 < r_p < 0.99$). Cette différence de signature géochimique indique que la source majoritaire d'As dans la fraction fine est probablement autre que la fraction grossière.

6.3.2 Cu, Pb et Zn

On peut observer dans les Figures 5.37, 5.39 et 5.40) que pour ces trois ETM, la fraction 500-250 µm présente des teneurs supérieures (x1-1,5) à ce qui est mesuré dans la fraction fine (< 2000 µm).

Ensuite, les corrélations présentées dans le Tableau 5.9 montrent que les processus qui enrichissent la fraction fine en Cu, Pb et Zn semblent être liés. En effet, leurs corrélations sont particulièrement bonnes : Zn~Cu (r_p = 0,97), Zn~Pb (r_p = 0,94) et Pb~Cu (r_p = 0,92). En revanche, les corrélations entre ces mêmes éléments dans les groupes d'EG sont

nettement plus faibles, ce qui semble de nouveau indiquer que l'origine de ces éléments dans les fractions fines semble être autre que les EG. De plus, les Figures 5.37, 5.39 et 5.40 montrent que pour la grande majorité des échantillons, les EG ont des teneurs plus faibles que les fractions fines.

Cela nous permet d'émettre l'hypothèse que l'origine de Cu, Pb et Zn est autre que la fraction grossière et qu'il pourrait donc s'agir de dépôt atmosphériques. En effet, de hautes teneurs en Pb sont souvent trouvées à proximité des anciennes fonderies de zinc à cause des dépôts atmosphériques (Spaque, 2015a) et l'existence ancienne d'une telle fonderie à Bressoux est connue (SANISOL). Notons également que pour ces trois éléments, de hautes corrélations avec Ca sont observées ($r_p > 0{,}9$) et il se fait que certains gisements de carbonates de zinc (smithsonite) et de plomb (cérusite) sont généralement associés à de la calcite (Coppola et al., 2008), ce qui pourrait expliquer la corrélation élevée entre Ca, Pb et Zn. De plus, la corrélation entre Zn et Cu pourrait également être expliquée par la fabrication de laiton, un alliage de zinc et de cuivre (Spaque, 2015b).

6.3.3 Cr et Ni

Pour ces deux ETM, il ne semble pas y avoir de tendance nette qui indiquerait qu'une des fractions fines ait des teneurs plus élevées que les autres. Pour Cr, la fraction fine (voir Figure 5.36) est potentiellement enrichie par les EG, puisque ceux-ci ont des teneurs nettement supérieures (x1-3). Plus particulièrement, c'est dans les EG anthropiques (matériaux de construction, mâchefers ainsi que les porcelaines) et les phyllades que les teneurs en Cr sont les plus élevées (entre 20 et 110 ppm). Les duretés de ces groupes varient entre 3 et 6 et peuvent donc être considérées comme « intermédiaires ». Ainsi, si l'on se tient à l'hypothèse qu'une dureté peu élevée conduit à une altération physique plus rapide des EG, alors on peut considérer que les fractions fines sont enrichies en Cr par la fraction grossière. Pour Ni, les EG sont également une source de contamination potentielle mais dans une moindre mesure, puisque seuls certains échantillons (les potagers et la prairie) ont leur fraction fine enrichie par les EG. De plus, le groupe d'EG présentant les plus hautes teneurs en Ni sont les ferrailles, d'une dureté élevée (6-7), ce qui limite donc le passage de ces EG vers les fractions fines.

Les corrélations Cr~Ni au sein de différents groupes d'EG sont parfois assez élevées, notamment dans les cokes ($r_p = 0{,}96$), la porcelaine ($r_p = 0{,}95$) ainsi que les charbons ($r_p = 0{,}86$) et aux alentours de $r_p = 0{,}5$ dans quelques autres groupes (ferrailles, schistes, mâchefers et matériaux de construction). Notons que parmi ces derniers, les mâchefers et les matériaux de construction ont une dureté variant de faible à intermédiaire, ce qui peut favoriser leur passage vers la fraction fine. Dans la fraction fine, la corrélation Cr~Ni est

moyenne avec $r_p = 0{,}46$. Ainsi, l'hypothèse retenue est donc que les EG sont une source importante de Cr et Ni dans le sol, de part leur teneur élevée en Cr mais aussi de part leur friabilité.

6.4 Accumulation de Pb, Zn et Cu en surface

Les facteurs d'enrichissement (FE) présentés dans le Tableau 5.10 montrent que les teneurs en ETM sont considérablement plus élevées en surface pour Pb, surtout dans les sols agricoles (53,9) et dans une moindre mesure pour les potagers (14,6). C'est aussi le cas pour Zn (34,4 dans les sols agricoles et 13,3 dans les potagers) et Cu (14 et 8,3). Les valeurs élevées de ces facteurs montrent que ces ETM sont accumulés dans les horizons de surface et retrouvés à des teneurs beaucoup plus faibles en profondeur.

Au regard des deux principales hypothèses (les retombées atmosphériques ou d'un remblais contaminé) avancées pour tenter d'expliquer l'origine de ces hautes teneurs en ETM, les FE peuvent amener de nouvelles pistes de réflexion. Tout d'abord, cela semble exclure l'hypothèse d'un remblais contaminé en ETM comme origine de la contamination. En effet, si un tel remblais constituait le sous-sol, les FE seraient plus faibles. Cependant, le simple constat de ces FE élevés ne permet pas d'exclure la possibilité que ces EG anthropiques, disposés en surface pour le traçage des chemins ou comme fertilisants, contribuent à l'enrichissement en ETM du sol de surface. Les hypothèses retenues sont donc que (1) des dépôts atmosphériques ou que (2) des EG anthropiques ont enrichis les horizons de surface.

Enfin, au vu de la différence entre les FE des potagers et des sols agricoles, trois hypothèses supplémentaires peuvent être formulées : premièrement, les FE particulièrement élevés pour les sols agricoles pourraient indiquer que des pratiques agricoles (pesticides, fongicides, fertilisants) sont à l'origine des teneurs élevées en ETM. Deuxièmement, les sols agricoles étant situés plus haut sur le versant (Figure 4.1), ceux-ci ont peut-être été plus affectés par les dépôts atmosphériques que les potagers, si toutefois l'origine de la contamination est atmosphérique. Troisièmement, il se pourrait également que des éléments puissent migrer en profondeur dans le cas des potagers, mais pas pour la parcelle agricole.

6.5 Composition chimique des fractions grossières identifiées à Bressoux : cohérence des résultats de la présente étude avec ceux de POLLUSOL2

Dans le cadre du projet POLLUSOL 2, des recherches sur les fractions grossières d'origine anthropique ont été menées. Celles-ci indiquent que les sols étudiés (repartis sur plusieurs zones péri-industrielles en Wallonie, voir section 3.2.2) contiennent divers EG anthropiques tels que ceux ayant été identifiés dans le présent travail (béton, brique, charbon, coke, plastique, porcelaine, mâchefers, verre, etc). Les teneurs élémentaires d'une série d'EG ont été mesurées, notamment pour les mâchefers et les cokes.

En comparant les teneurs mesurées dans ces EG avec ceux obtenus dans le présent travail, il s'observe que les cokes ont des concentrations comprises dans les mêmes ordres de grandeurs pour les éléments indiqués, tels que Zn (150 ppm dans POLLUSOL2 et 100 ppm dans ce présent travail), Zn (100 et 25 ppm) et Cu (16 et 70 ppm). Cependant, les valeurs divergent pour les éléments majeurs, les cokes présentant des teneurs plus faibles en Si par exemple (1300 ppm dans POLLUSOL 2 contre 20 000 ppm dans le présent travail).

Pour les mâchefers, celles-ci ont des teneurs comprises dans le même ordre de grandeur pour les éléments majeurs, tels que Si (approximativement 200 000 ppm dans les deux travaux), Al (environ 150 000 ppm dans POLLUSOL 2 et 100 000 ppm dans ce présent travail), de même que pour Fe (70 000 et 50 000 ppm). Cela est en revanche plus équivoque pour les éléments traces : dans POLLUSOL 2, les *mâchefers typiques* ont des valeurs parfois très faibles pour le Zn (quasi nulles), parfois très élevées (21 000 ppm) et d'autres sont dans le même ordre de grandeur que celles mesurées dans ce travail (500 ppm). Cette situation est également rencontrée pour le Ni. Pour Pb, Cu et Cr, les teneurs sont par contre dans le même ordre de grandeur dans une majorité des cas (environ 60, 200 et 120 ppm, respectivement).

Notons cependant que les méthodes de mesures sont différentes puisque dans le cas de POLLUSOL 2, il s'agit d'une attaque tri-acides tandis que dans notre cas, il s'agit de mesures pXRF, ce qui peut en partie expliquer les divergence observées.

Ainsi, de manière générale, les teneurs mesurées sont dans le même ordre de grandeur, avec toutefois quelques valeurs divergeantes. Il aurait été préférable d'avoir les compositions pour une plus large gamme d'EG afin de comparer au mieux les valeurs obtenues, mais cela permet tout de même d'avoir une première validation de la caractérisation des EG

réalisée.

6.6 L'identification et la quantification de la charge caillouteuse et de la fraction sableuse : une aide possible pour anticiper une pollution ?

Il a été montré que certains types d'éléments grossiers présentent des teneurs élevées en ETM. Ces éléments grossiers peuvent, en s'altérant, contaminer les fractions plus fines de sol. Ainsi, en identifiant et quantifiant la fraction grossière, il est possible de prédire l'enrichissement potentiel des fractions fines par les éléments grossiers. Par exemple, dans le cas d'un sol présentant une grande quantité de débris de faïence (très riches en Pb), il est possible de calculer les teneurs de Pb stockées dans ces éléments grossiers qui seront ensuite altérés, ce qui devrait permettre d'estimer les futures teneurs en Pb des fractions fines et d'anticiper une pollution en cet élément.

Chapitre 7

Conclusion

Ce mémoire a permis d'améliorer les connaissances concernant l'origine de la contamination des sols du quartier de Bressoux, en étudiant la composition élémentaire des fractions granulométriques de 10 échantillons de sols, en dressant une typologie des artéfacts retrouvés dans la fraction caillouteuse et en caractérisant leur composition.

Il a pu être observé que certains groupes d'éléments grossiers présentent des teneurs en As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn plus élevées que les fractions fines. Ces éléments grossiers sont le plus souvent d'origine anthropique. Certains d'entre eux, comme, c'est le cas des débris de porcelaine/faïence, contiennent des teneurs élevées en ETM (9000ppm de Pb). Cependant, la plupart des éléments grossiers anthropiques sont retrouvés dans des proportions minimes, surtout ceux présentant de telles concentrations.

Pour évaluer le potentiel de transfert de ces métaux contenu dans les artéfacts vers les fractions fines, leur dureté a été étudiée. Il a été constaté que celle-ci variait beaucoup selon le type d'éléments grossiers (de 3 à 4 pour les charbons, de 4 à 6 pour les mâchefers, de 2 à 5.5 pour les cokes, de 6 à 7 pour les ferrailles, etc). Cette propriété peut conditionner le transfert des métaux vers les fractions fines.

L'analyse des corrélations entre éléments traces au sein des différents types d'éléments grossiers et des fractions fines semblent indiquer que les associations d'éléments entre ces deux fractions ne sont pas les mêmes. Ceci indiquerait que les métaux présents dans la fraction fine ne trouvent pas leur origine principale dans la fraction grossière.

Une analyse de la fraction sableuse a révélé que seuls les grains de quartz semblent montrer des teneurs plus faibles en éléments traces, les autres catégories distinguées ayant toutes des teneurs similaires et plus élevées en ces éléments.

En conclusion, ce travail a permis de démontrer que la fraction grossière ne semble pas être la source principale des teneurs en éléments traces retrouvés dans les fractions fines des sols de Bressoux. Il est donc plus probable que la source principale de cette contamination soit autre, comme les contaminations atmosphériques provenant des fumées des industries du passé. Cette hypothèse pourrait être testé en procédant à une analyse par microscopie à balayage électronique des fractions les plus fines.

Bibliographie

ADEME. (2013). EPANDAGE : Fiche technique. Récupérée 29 décembre 2020, à partir de https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/fiche-technique-epandage-201608.pdf

Baize, D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (france).* Quae.

Baize, D. (2016). *Petit lexique de pédologie : nouvelle édition augmentée.* Quae.

Baize, D. & Daniau, C. (2007). Proposition de référentiels régionaux en éléments traces métalliques dans les sols : leur utilisation dans les évaluations des risques sanitaires.

Bismans, F. (1995). *Une odyssée économique, dans Wallonie. Atout et références d'une région. (sous la direction de Freddy Joris), Gouvernement wallon, Namur.*

Bourrelier, P.-H. & Jacques, B. (1998). *Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion.* TECDOC.

Brouwer, P. (2003). *Theory of XEF : getting acquainted with the principles.* PANalytical BV.

Christophe Lambert. (2015). Les ultrasons. *Thematiques de l'association francaise de Stérilisation.* Récupérée 20 avril 2021, à partir de http://www.sssh.ch/uploads/media/f0115_lambert_F.pdf

Colinet, G. (2003). *Eléments traces métalliques dans les sols. contribution à l'étude de leur déterminisme spatial en région limoneuse belge.* (thèse de doct.). FUSAGx.

Coppola, V., Boni, M., Gilg, H. A., Balassone, G. & Dejonghe, L. (2008). The "calamine" nonsulfide zn–pb deposits of belgium : petrographical, mineralogical and geochemical characterization. *Ore Geology Reviews*, *33*(2), 187-210.

Ganser, G. & Hewett, P. (2010). An Accurate Substitution Method for Analyzing Censored Data. *Journal of occupational and environmental hygiene*, *7*, 233-44. https://doi.org/10.1080/15459621003609713

Genot, V., COLINET, G. & BOCK, L. (2007). *La fertilité et la biodiversité dans les sols : partim fertilité* (rapp. tech.). SPW : RAPPORT ANALYTIQUE 2006-2007. Récupérée 17 décembre 2020, à partir de http://etat.environnement.wallonie.be/files/live/sites/eew/files/Publications/Rapport%20analytique%202006-2007/Chap11/2_FertiliteBiodiversiteSols/SOLS_01.pdf

Henzi, T. (1991). Les minéraux et pigments minéraux utilisés comme colorants. *Bulletin mensuel de la Société linnéenne de Lyon, 1991, 60 (2) : V-XVI .*, 13.

Houot, S., Pons, M.-N., Pradel, M., Caillaud, M. A., Savini, I. & Tibi, A. (2014). *Valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier* (report). Inra - DEPE. Récupérée 8 novembre 2020, à partir de https://hal.inrae.fr/hal-02801920

ISO 16198 :2015, Qualité du sol — Test végétal pour l'évaluation de la biodisponibilité environnementale des éléments traces pour les végétaux. (2025). Récupérée 20 juillet 2021, à partir de https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:16198:ed-1:v1:fr def element trace, biodisponibilité ?

ISSeP. (2014). Compendium Wallon des méthodes d'Echantillonnage et d'Analyses (CWEA). Récupérée 29 mars 2021, à partir de https://sol.environnement.wallonie.be/files/Document/CWEA/CWEA_2014-officiel.pdf

Kalnicky, D. J. & Singhvi, R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, *83*(1-2), 93-122. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00330-7

Laperche, V., Dictor, M., Clozel-Leloup, B. & Baranger, P. (2004). *Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués. BRGM/RP-52881-FR, 136 p., 40 ill.* (rapp. tech.). Récupérée 22 juillet 2021, à partir de http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-52881-FR.pdf

Lemière, B. (2018). A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, *188*, 350-363. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.02.006

Maggi, P., Remy, S. & Petit J. C., J. (2019). *BIOMONITORING CIBLÉ POUR LES USAGERS DU COIN DE TERRE DE BRESSOUX : RAPPORT FINAL. Rapport N°00447/2019, ISSeP.* (rapp. tech.).

Oris, M. & Jean-François, P. (1995). *Les Wallons hors de la Wallonie, dans Wallonie. Atouts et références d'une Région, (sous la direction de Freddy Joris), Gouvernement wallon, Namur* [Publisher : Institut Destrée - the Destree Institute, B 5000 Namur, Wallonie]. Récupérée 23 juillet 2021, à partir de http://www.wallonie-en-ligne.net/1995_Wallonie_Atouts-References/1995_ch18-2_Oris_Michel.htm

Pereira, B. (2016). *Homogenization of data : issues and methods in soil geochemical mapping* (thèse de doct.). UCL - Université Catholique de Louvain. Récupérée 28 décembre 2020, à partir de https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/fr/object/boreal%3A182142

Pereira, B., Bombaerts, V. & Sonnet, P. (2007). *Raport final de la convention de recherche "Outil cartographique de la capacité des sols de la Région wallonne à accepter l'épandage d'amendements organiques conforme à la réglementation.(acronyme :*

CAPASOL)" (rapp. tech.) [Number : UCL - Université Catholique de Louvain]. Récupérée 12 avril 2021, à partir de https://dial-uclouvain-be.proxy.bib.ucl.ac.be:2443/pr/boreal/object/boreal:73340

Pereira, B. & Sonnet, P. (2007). *Contamination diffuse des sols : partim éléments traces métalliques* (rapp. tech.). SPW : RAPPORT ANALYTIQUE 2006-2007. http://etat.environnement.wallonie.be/files/live/sites/eew/files/Publications/Rapport%20analytique%202006-2007/Chap11/2_FertiliteBiodiversiteSols/SOLS_01.pdf

Pereira, B., Sonnet, P., Vandeuren, A. & Xyrafis, S. (2016). *Rapport final de la convention de recherche intitulée : "Géochimie et écotoxicité des éléments traces métalliques dans les sols agricoles de Wallonie (acronyme : CAPASOL 4)."* (rapp. tech.) [Number : UCL - Université Catholique de Louvain]. Récupérée 12 avril 2021, à partir de https://dial-uclouvain-be.proxy.bib.ucl.ac.be:2443/pr/boreal/object/boreal:186163

Pereira, B., Titeux, H., Schneider, A. & Sonnet, P. (2012). *Rapport final du projet POLLUSOL 2 - partie "sols"* (rapp. tech.).

Pereira, B., Vandeuren, A., Bogaert, P., Petit, P. & Defoux, J. (2014). Cartographie des concentrations de fond en éléments traces dans les sols de wallonie (Belgique).3ème rencontres nationales de la recherche sur les sites pollués (Paris, du 18/11/2014 au 19/11/2014). Récupérée 26 décembre 2020, à partir de http://hdl.handle.net/2078.1/152413

Pereira, B., Vandeuren, A. & Delmelle, P. (2018). *Rapport final de la convention de recherche intitulée : "Gestion des concentrations de fond élevées à l'échelle régionale : mesure et diagnostic du risque adapté aux spécificités du contexte wallon" (acronyme : CAPASOL 6).* (rapp. tech.) [Number : UCL - Université Catholique de Louvain]. Récupérée 23 juillet 2021, à partir de https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/object/boreal:204050

Pereira, B. & Wolter, J. (2019). *Délivrable 4.2 (A/B/C/D) : Détermination des concentrations de fond du site des Coins de Terre de Bressoux et de ses alentours directs et mise à jour du guide de détermination des concentrations de fond. subvention sanisol 2019* (rapp. tech.).

Potts, P. J. & Webb, P. C. (1992). X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Geochemical Exploration*, *44*(1), 251-296. https://doi.org/10.1016/0375-6742(92)90052-A

Qasim, B. H. (2015). *Détermination, spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et technosols* (Theses). Université d'Orléans. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01371906

Scauflaire, P. & Tomsin, P. (2019). *SPAQuE Subvention SANISOL 2019 Délivrable Action 1 – Rapport final* (rapp. tech.).

Schneider, A., Titeux, H., Pereira, B. & Sonnet, P. (2009). *Rapport d'avancement sur l'établissement d'une typologie de remblais et des sols anthropiques (POLLUSOL 2)* (rapp. tech. Délivrable 9).

SPAQuE. (2012). Brochure de pollusol 2 : investigations des zones de pollution atmosphérique de proximité en wallonie. Récupérée 4 avril 2021, à partir de https://spaque.be/wp-content/uploads/2020/04/brochure-pollusol-2-20151112ld.pdf

SPAQuE. (2015). Pollusol 2 : continuez à cultiver votre potager ! | SPAQUE. Récupérée 1 avril 2021, à partir de https://spaque.be/pollusol-2-continuez-a-cultiver-votre-potager/

Spaque. (2015a). Fiche environnementale : PLOMB. Récupérée 11 août 2021, à partir de https://spaque.be/wp-content/uploads/2020/04/spaq-15-15617-fiche-plomb-cr-101215-ld.pdf

Spaque. (2015b). Fiche environnementale : ZINC. Récupérée 11 août 2021, à partir de https://spaque.be/wp-content/uploads/2020/04/spaq-15-15617-fiche-zinc-se-081215-ld.pdf

SPW. (2018). Législation/décret gestion et assainissement sols. Récupérée 26 décembre 2020, à partir de http://environnement.wallonie.be/legis/solsoussol/sol006.htm

Vandeuren, A., Pereira, B., Sonnet, P. & Delmelle, P. (2017). *Gestion du risque pour la santé humaine et les écosystèmes des contaminants métalliques présents dans les sols wallons (acronyme : CAPASOL 5)* (rapp. tech.) [Number : UCL - Université Catholique de Louvain]. Récupérée 12 avril 2021, à partir de https://dial-uclouvain-be.proxy.bib.ucl.ac.be:2443/pr/boreal/object/boreal:192264

Annexes

Annexe A

Décret relatif à la gestion et à l'assainissement des sols

Type d'usage		Sol (mg/kg$_{matière\ sèche}$) I naturel	II agricole	III résidentiel	IV récréatif ou commercial	V industriel	Eaux souterraines (µg/L)
Métaux/métalloïdes							
arsenic	VS	30	30	40	40	65	10
cadmium	VS	1.8	1.8	3	10	20	5
chrome total [1]	VS	57	57	78	140	288	50
chrome VI [2]	VS	4	4	4	13	13	9
cuivre	VS	53	53	156	490	600	100
mercure	VS	1.1	1.1	1.75	5	5	1
nickel	VS	87	87	146	350	350	20
plomb	VS	120	200	200	390	1840	10
zinc	VS	196	196	415	3000	3000	200

FIGURE A.1 – Annexe 1 du décret relatif à la gestion et à l'assainissement des sols, reprenant les valeurs seuils d'ETM en fonction du type d'usage du terrain (version mise à jour le 1 mars 2018)

Annexe B

Principe plus détaillé de la spectroscopie par fluorescence des rayons-X

Lorsqu'un rayon X est dirigé vers un matériau, une fraction est transmise, une est diffusée et une autre est absorbée en produisant un rayonnement fluorescent. C'est cette fluorescence qui est mesurée par le XRF et elle dépend de l'épaisseur, la densité, la composition du matériau et de l'énergie des rayons X. La production de ce rayon fluorescent est liée à la structure des atomes. Prenons le modèle classique d'un atome (voir Figure B.1) ; il possède un noyau constitué de protons chargés positivement et des neutrons non-chargés. Ce noyau est entouré d'électrons chargés négativement et regroupés sur des orbitales nommées K, L et M, de l'intérieur vers l'extérieur. Chaque électron est retenu avec une certaine énergie, qui dépend de l'orbitale sur laquelle il se situe mais également de l'élément auquel il appartient (Brouwer, 2003 ; Potts et Webb, 1992).

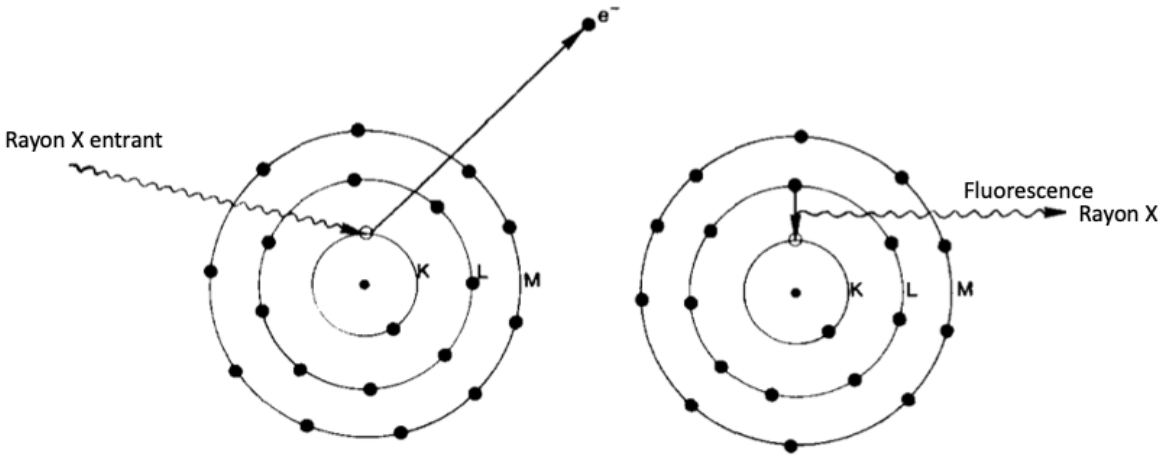


FIGURE B.1 – Mécanisme de production d'un rayonnement fluorescent caractéristique, traduit d'après Potts et Webb (1992)

Comme illustré sur la Figure B.1 ci-dessus, un rayon X peut expulser un électron hors de l'atome, produisant alors un "trou" dans l'orbitale et induisant alors l'atome dans un état excité et instable. Afin de restaurer la configuration originale, plus stable, l'atome transfère un électron vers ce "trou" depuis une orbitale plus éloignée du noyau. Dans le cas de l'exemple donné dans la Figure B.1 ci-dessus, un électron est expulsé de l'orbitale K et est remplacé par un électron venant d'une orbitale L plus éloignée. Puisque les électrons situés sur une orbitale plus éloignée du noyau ont une énergie plus élevée que ceux situés sur une orbitales plus proche, le transfert d'électron d'une orbitale à une autre induit une émission d'énergie sous forme de photons (fluorescence). L'énergie ainsi émise dépend de la différence d'énergie entre l'orbitale avec le trou initial et l'énergie de l'électron qui le remplit (Brouwer, 2003 ; Kalnicky et Singhvi, 2001 ; Potts et Webb, 1992). Chaque atome possède des niveaux spécifiques d'énergie, le photon émis est donc caractéristique à chaque atome. En réalité, la fluorescence émise est constituée non pas d'une seule énergie mais bien d'une série d'énergies discrètes, puisque plusieurs électrons sont éjectés et donc plusieurs photons sont émis. C'est alors l'ensemble des photons émis qui est spécifique à chaque atome (Brouwer, 2003).

Annexe C

Compositions élémentaire des autres types d'éléments grossiers

C.1 Cokes

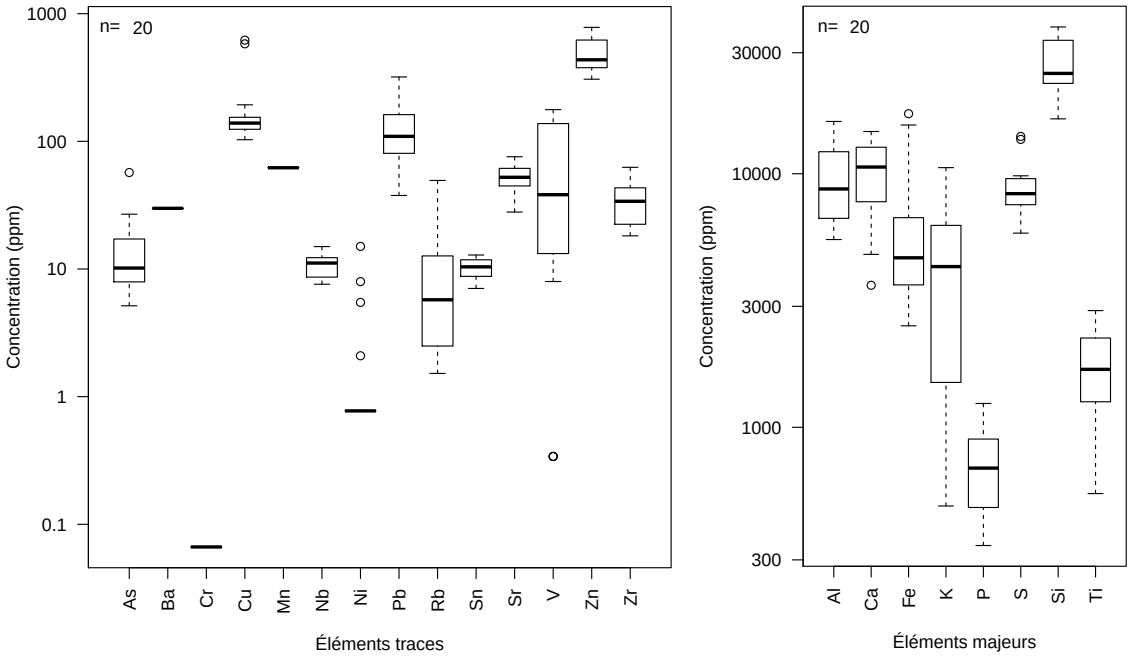


FIGURE C.1 – Composition en éléments traces et majeurs du type de coke à éclat peu vitreux, illustré en 5.2 (b)

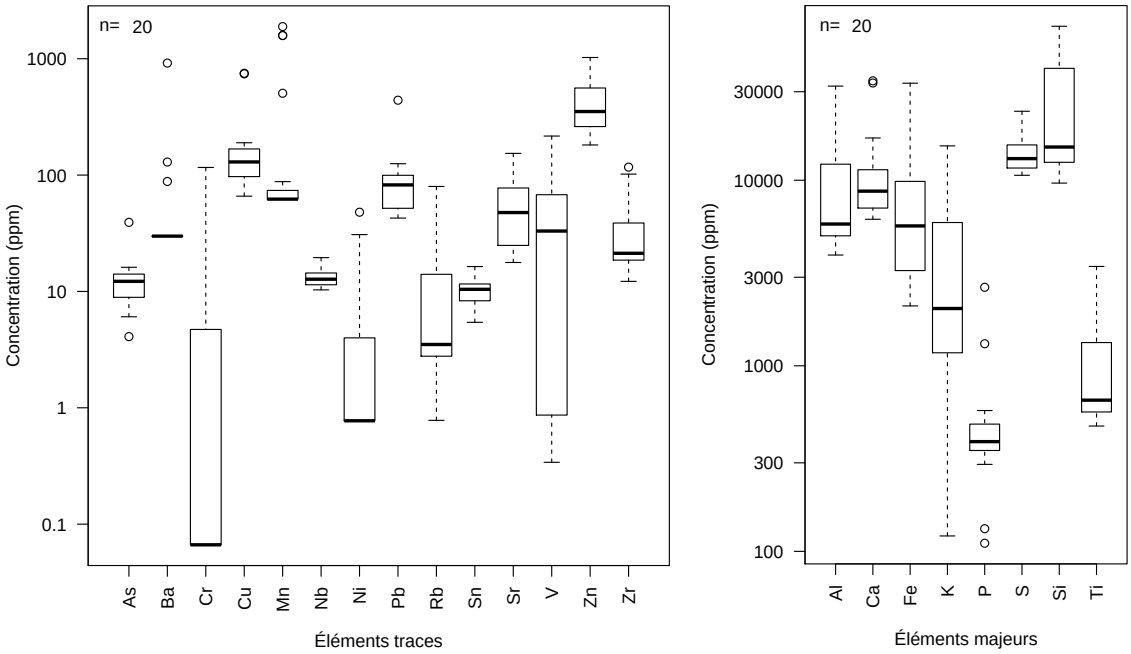


FIGURE C.2 – Composition en éléments traces et majeurs du type de coke à éclat vitreux, illustré en 5.2 (c)

C.2 Matériaux de constructions

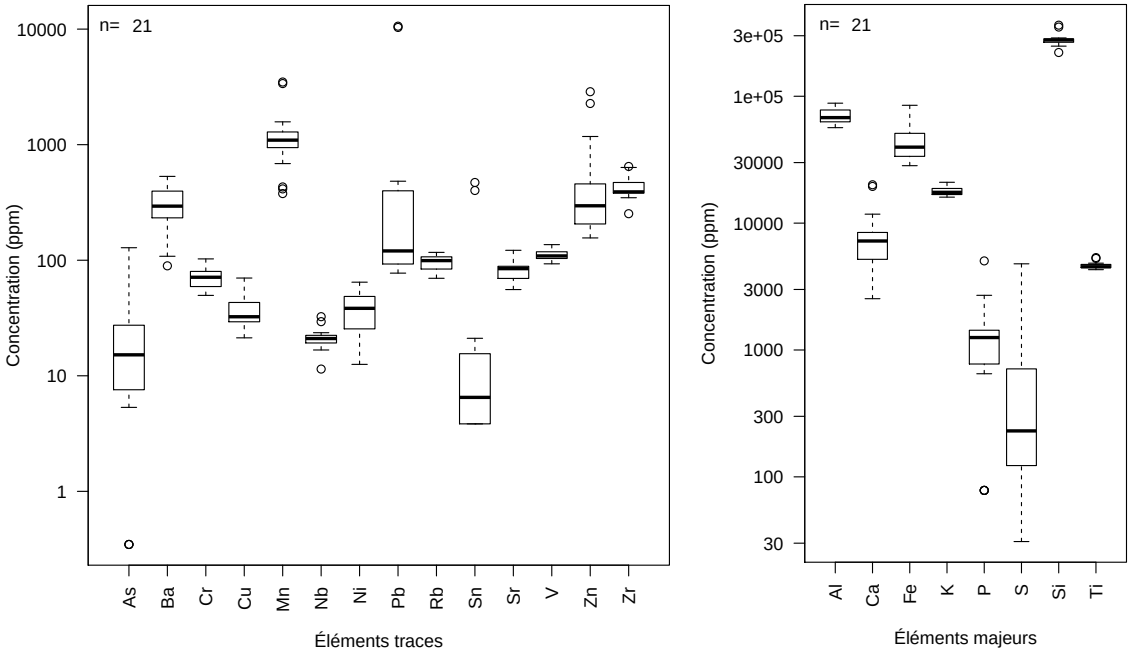


FIGURE C.3 – Composition en éléments traces et majeurs des morceaux de briques, illustrés en 5.4 (b)

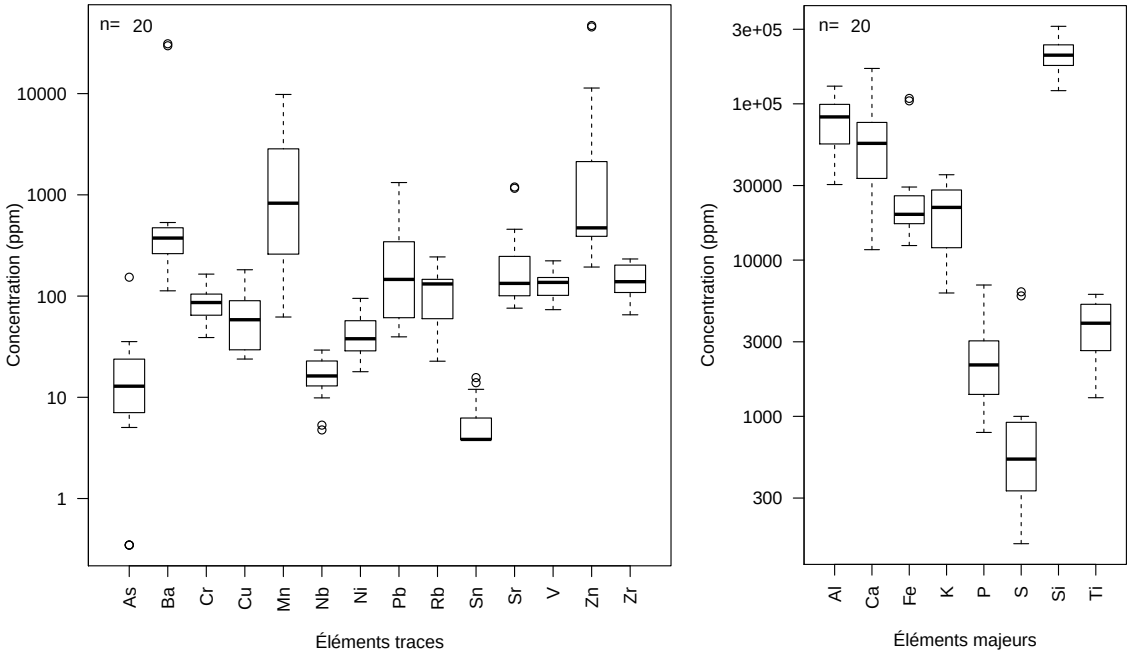


FIGURE C.4 – Composition en éléments traces et majeurs du matériau blanchâtre non-identifié, illustré en 5.4 (c)

C.3 Mâchefers

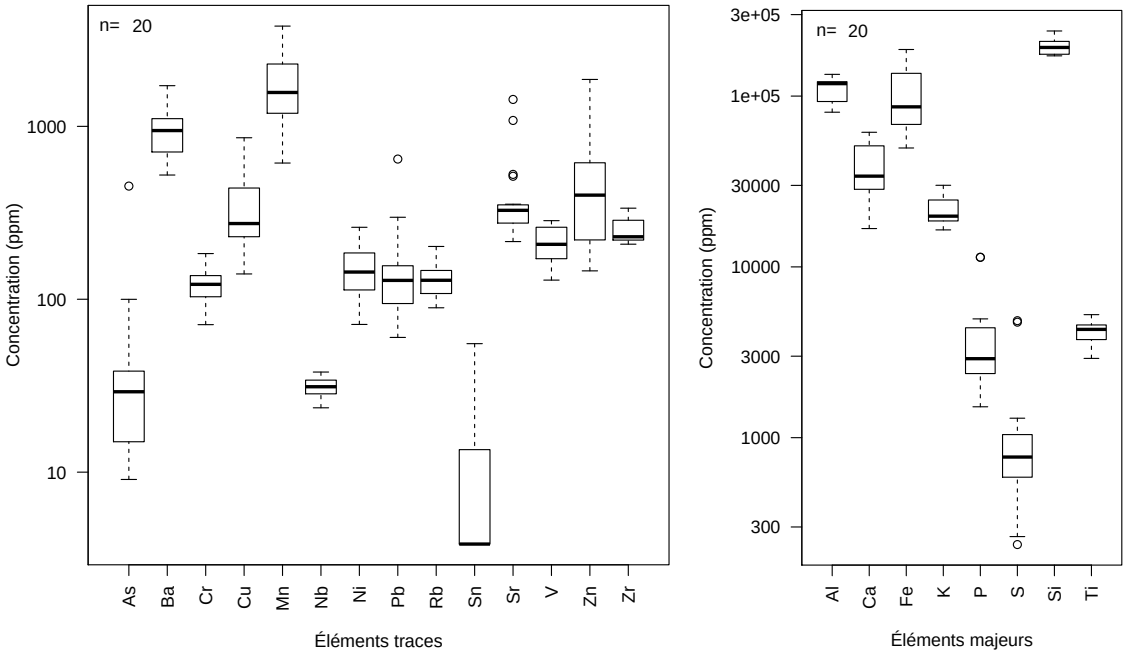


FIGURE C.5 – Composition en éléments traces et majeurs des mâchefers de tons noirs/bruns, illustrés en 5.8 (b)

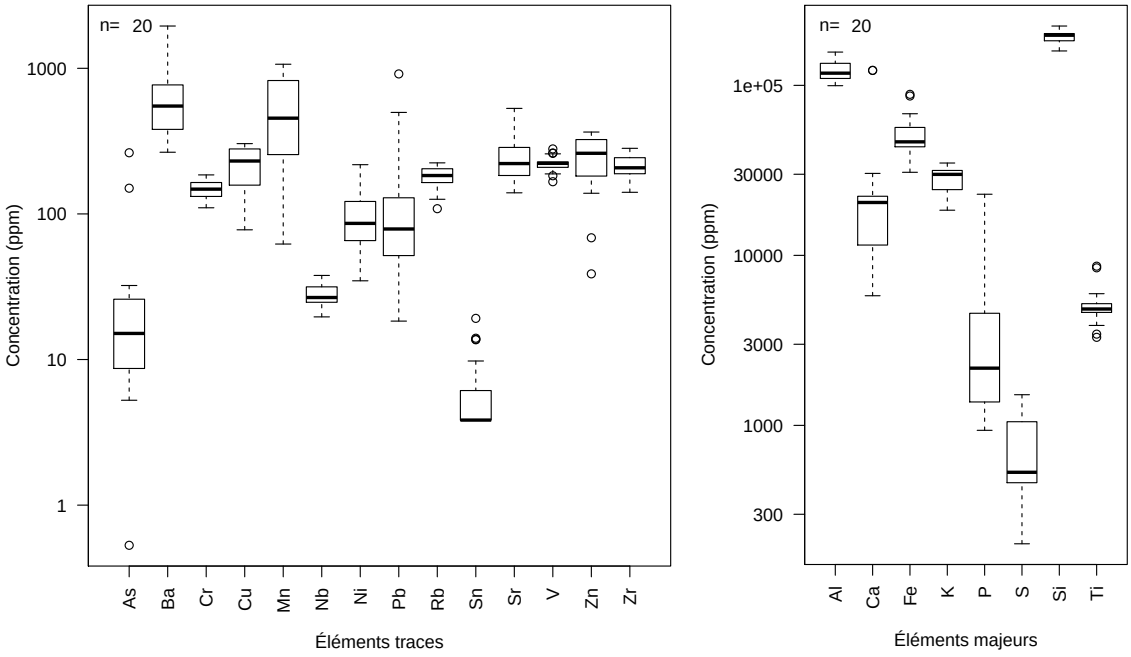


FIGURE C.6 – Composition en éléments traces et majeurs des mâchefers avec des inclusions blanches/rouges, illustrés en 5.8 (c)

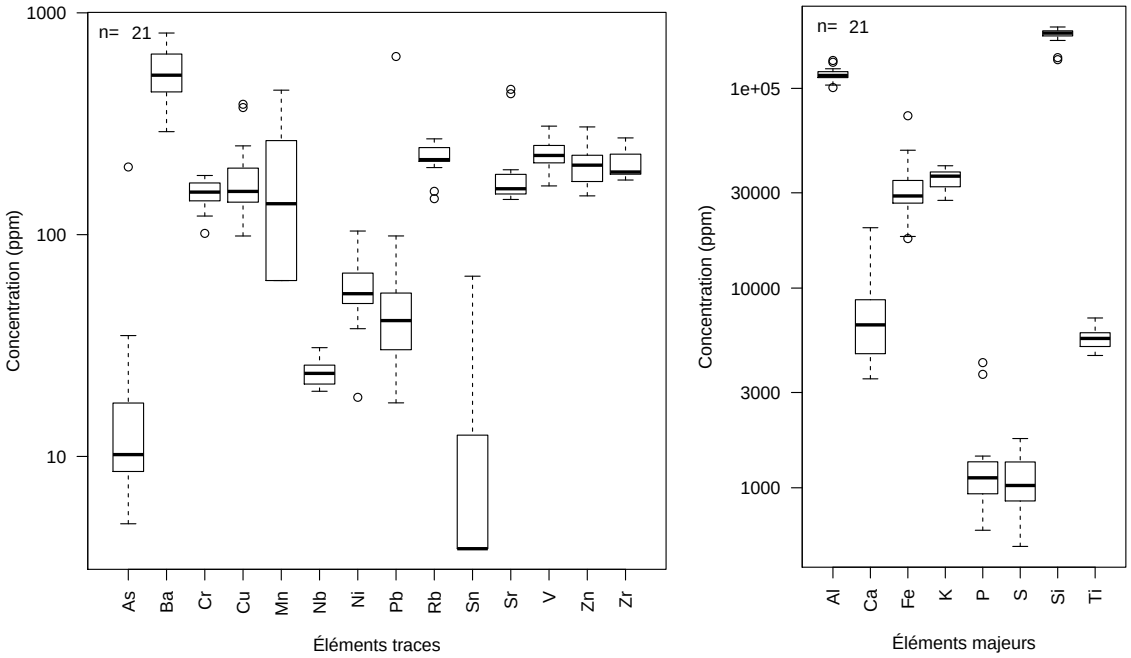


FIGURE C.7 – Composition en éléments traces et majeurs des mâchefers de forme aplatie, illustrés en 5.8 (d)

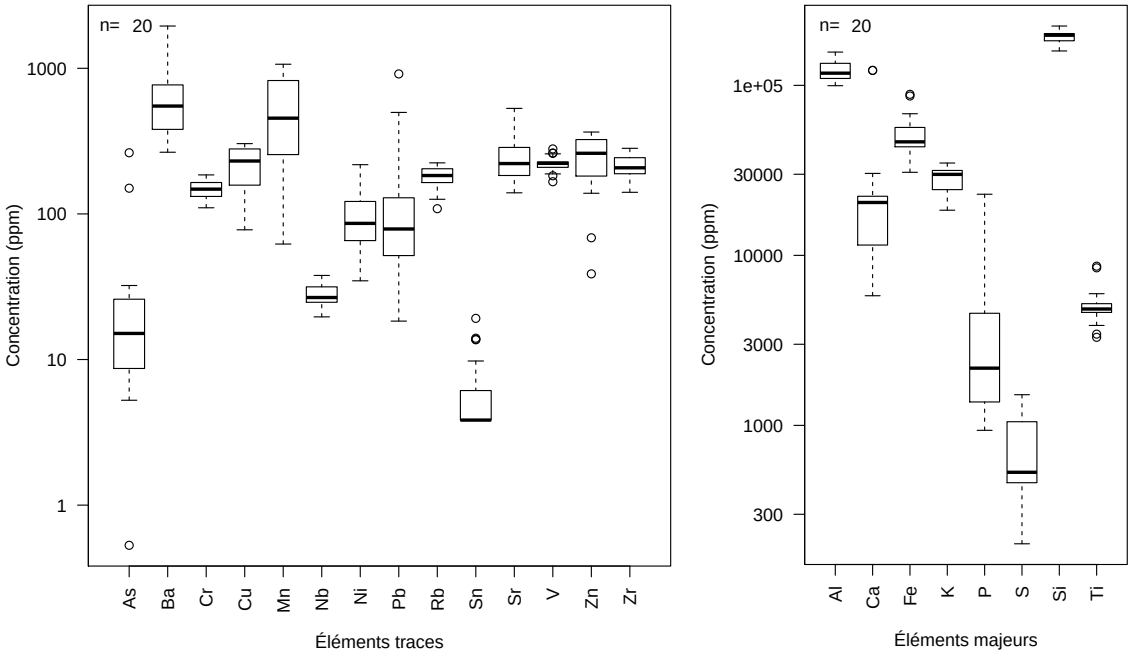


FIGURE C.8 – Composition en éléments traces et majeurs des mâchefers s'apparentant à des sphères métalliques, illustrés en 5.8 (e)

C.4 Charbons

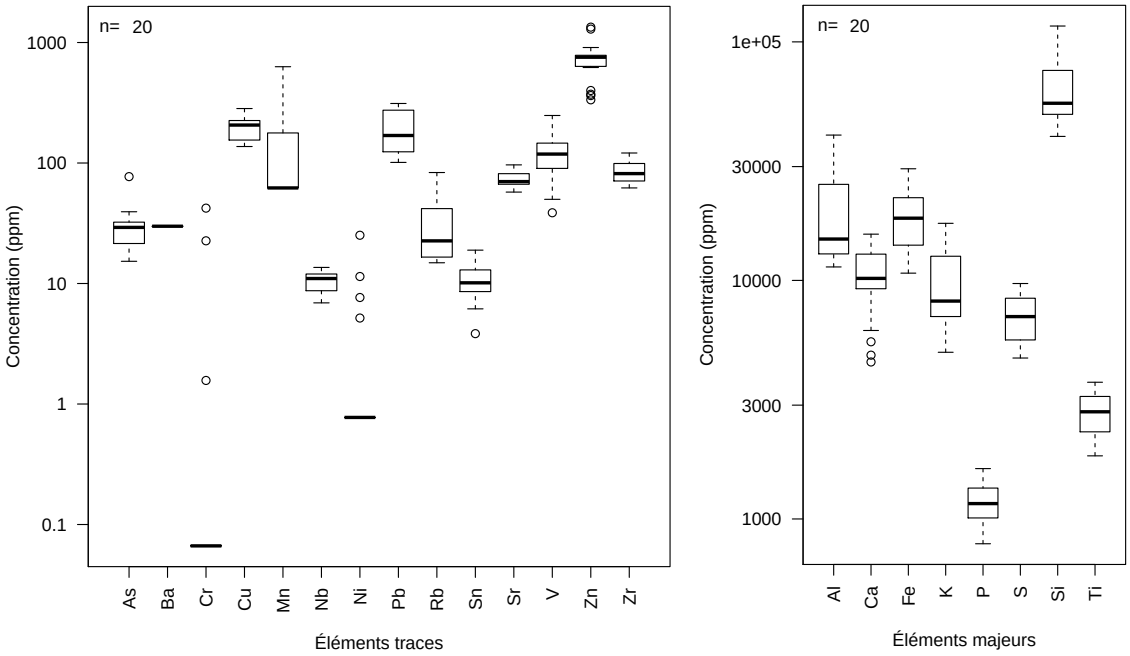


FIGURE C.9 – Composition en éléments traces et majeurs des charbons ne laissant pas de traces sur papier, illustrés en 5.10 (b)

C.5 Galets de fond de Meuse

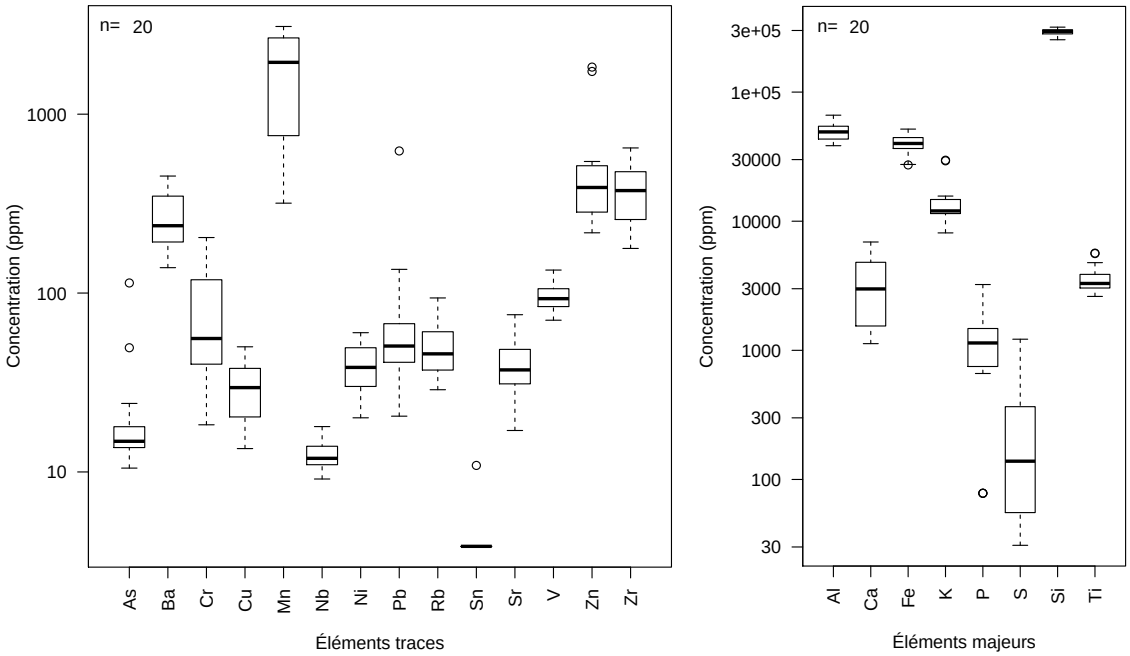


FIGURE C.10 – Composition en éléments traces et majeurs des psammites, illustrés en 5.12 (b)

C.6 Schistes et phyllades

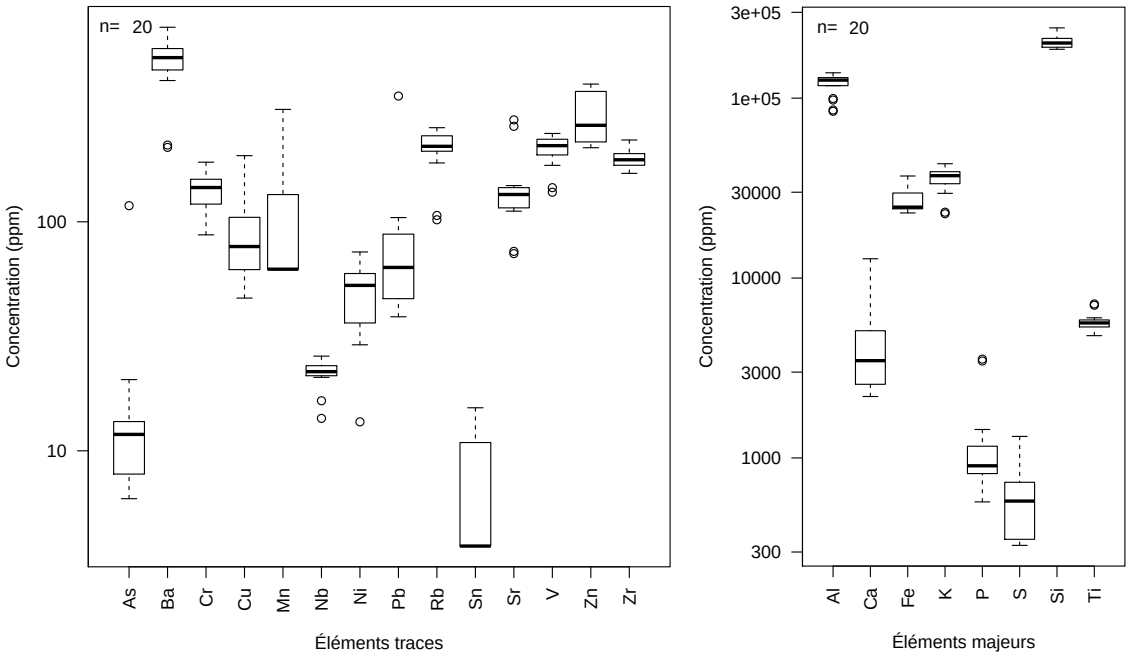


FIGURE C.11 – Composition en éléments traces et majeurs des phyllades partiellement brûlées, illustrées en 5.14 (b)

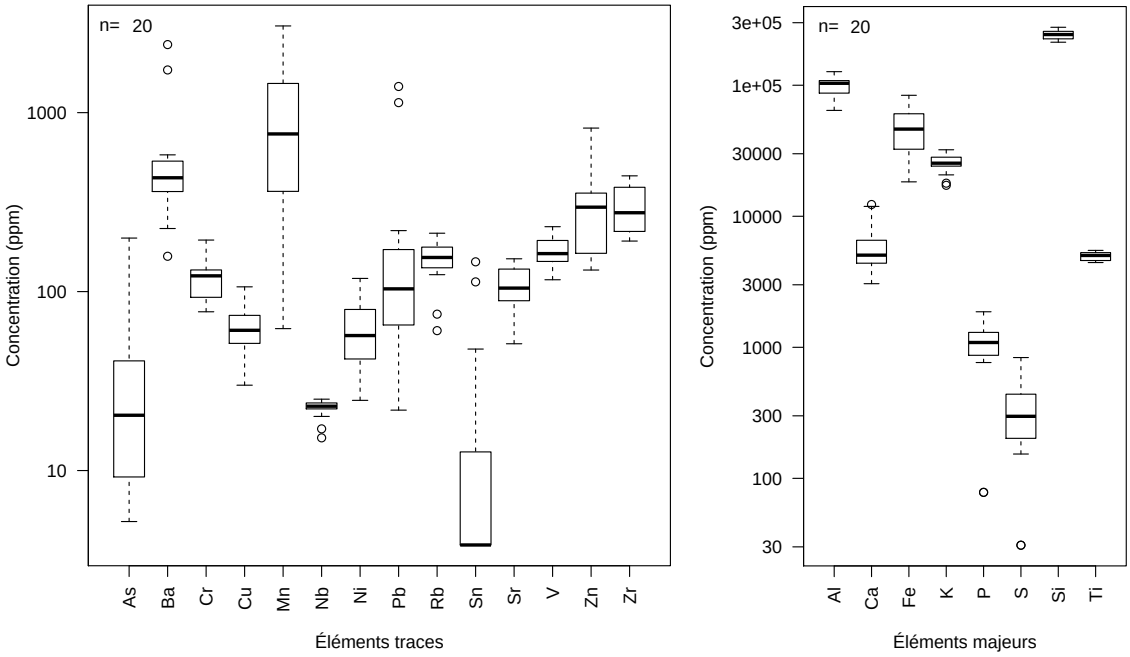


FIGURE C.12 – Composition en éléments traces et majeurs des schistes oranges/rouges, illustrées en 5.14 (c)

C.7 Autres

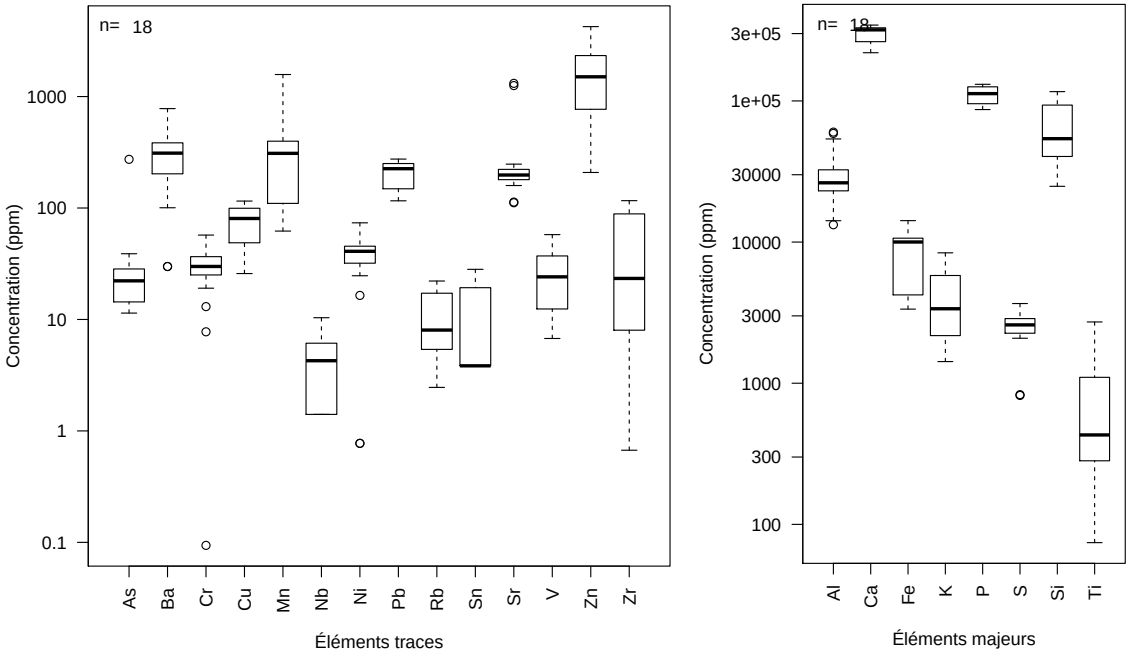


FIGURE C.13 – Composition en éléments traces et majeurs des morceaux d'os, illustrés en 5.18 (a)

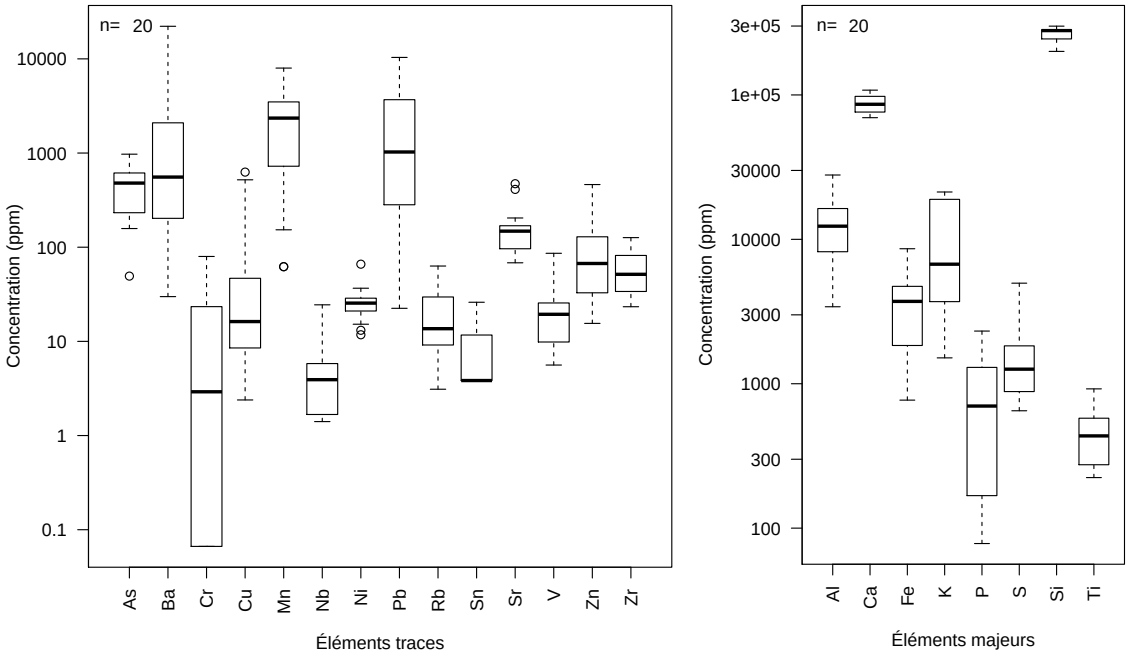


FIGURE C.14 – Composition en éléments traces et majeurs des de verre, illustrés en 5.18 (b)

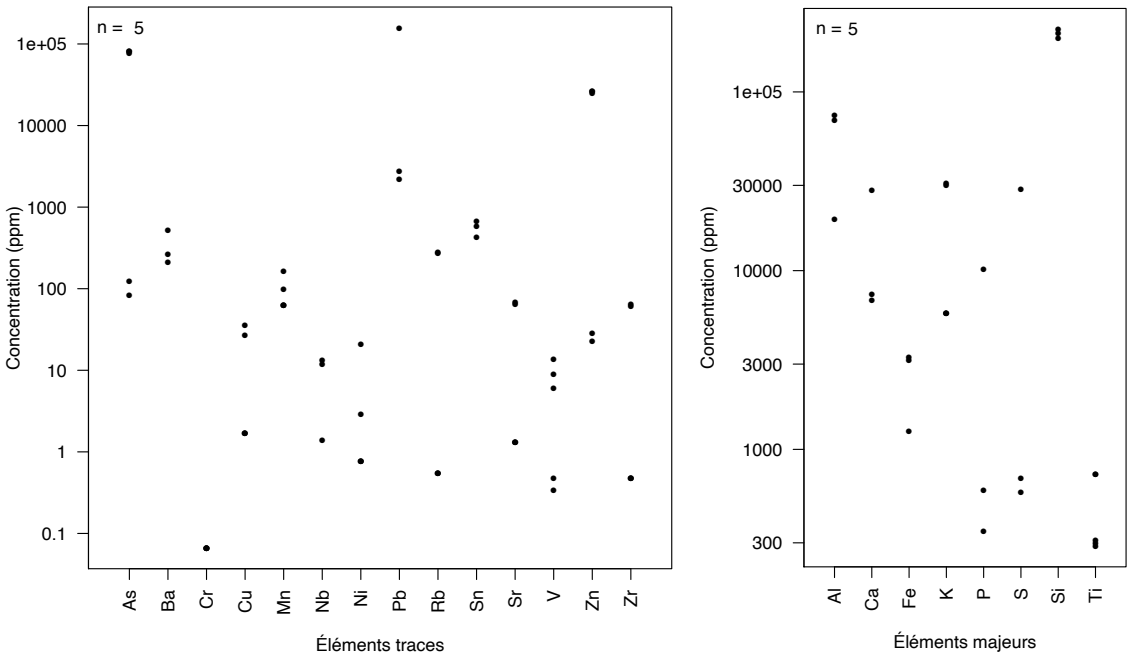


FIGURE C.15 – Composition en éléments traces et majeurs des morceaux de plastiques, illustrés en 5.18 (c)

Annexe D

Résultat du tri magnétique de la fraction sableuse du jardin (J1)

Cette technique a été réalisée à l'aide de 2 aimants de puissances différentes, ce qui a permis de distinguer 3 catégories de grains, qui sont décrites ci-dessous.

D.1 Grains les plus magnétiques

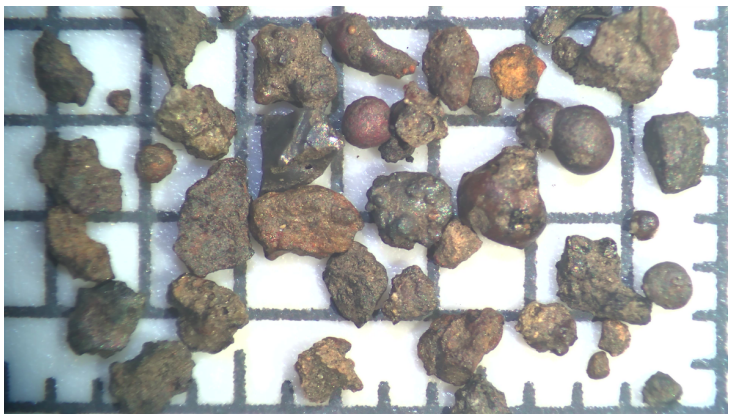


FIGURE D.1 – Grains les plus magnétiques. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm.

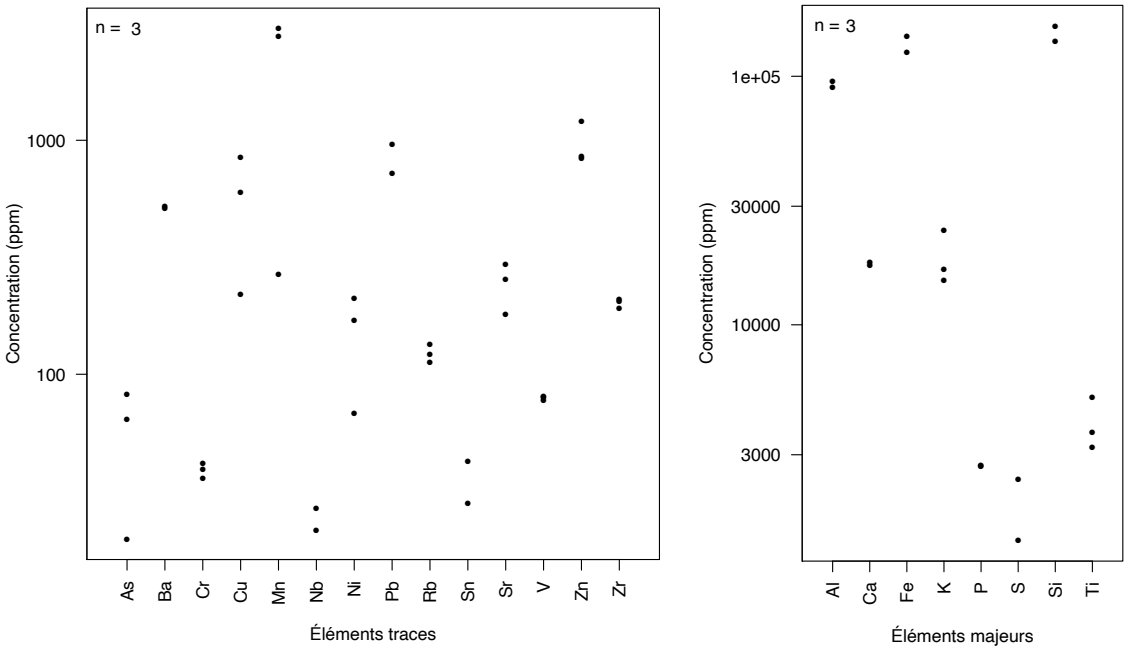


FIGURE D.2 – Composition en éléments traces et majeurs des grains les plus magnétiques (illustrés par la Figure D.1).

D.2 Grains faiblement magnétiques

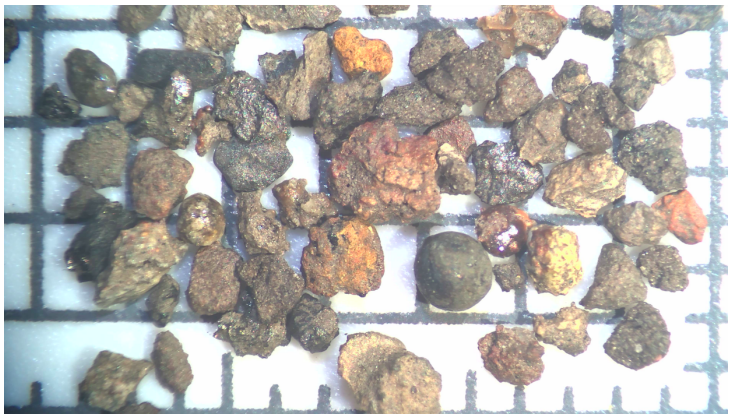


FIGURE D.3 – Grains faiblement magnétiques. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm.

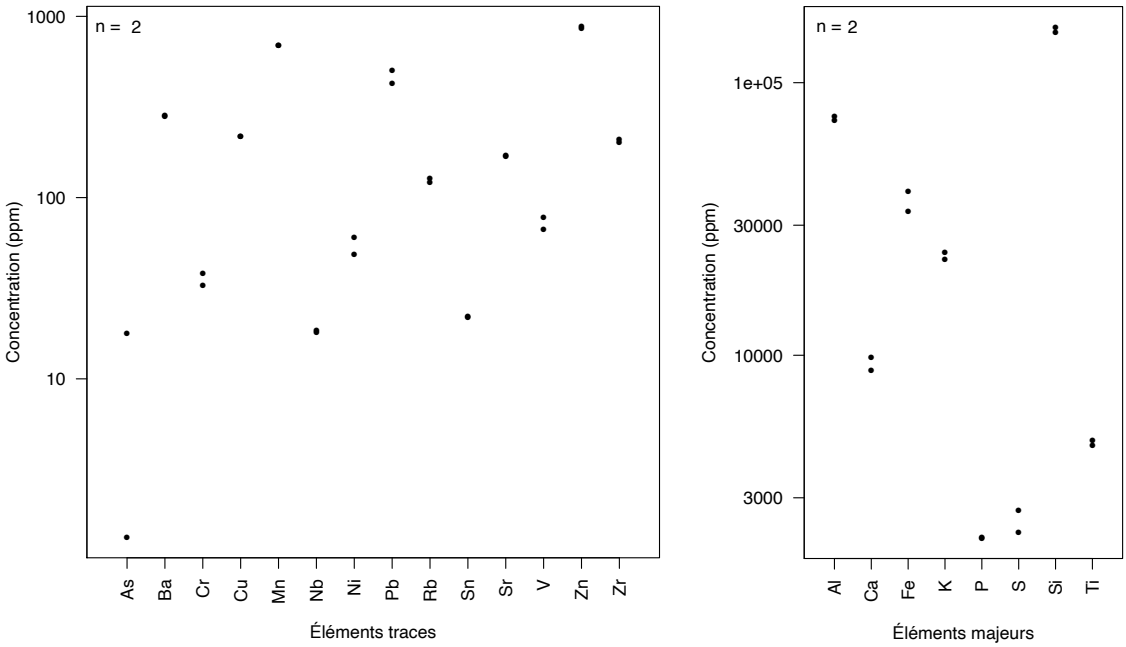


FIGURE D.4 – Composition en éléments traces et majeurs des grains faiblement magnétiques (illustrés par la Figure D.3).

D.3 Grains non-magnétiques

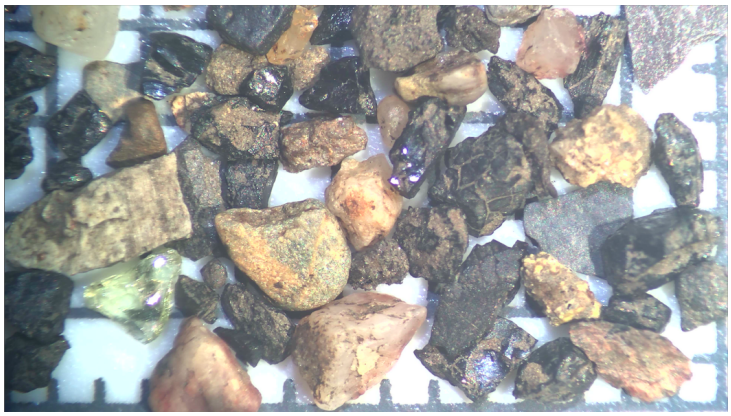


FIGURE D.5 – Grains non-magnétiques. Les graduations latérales sont distantes de 1 mm.

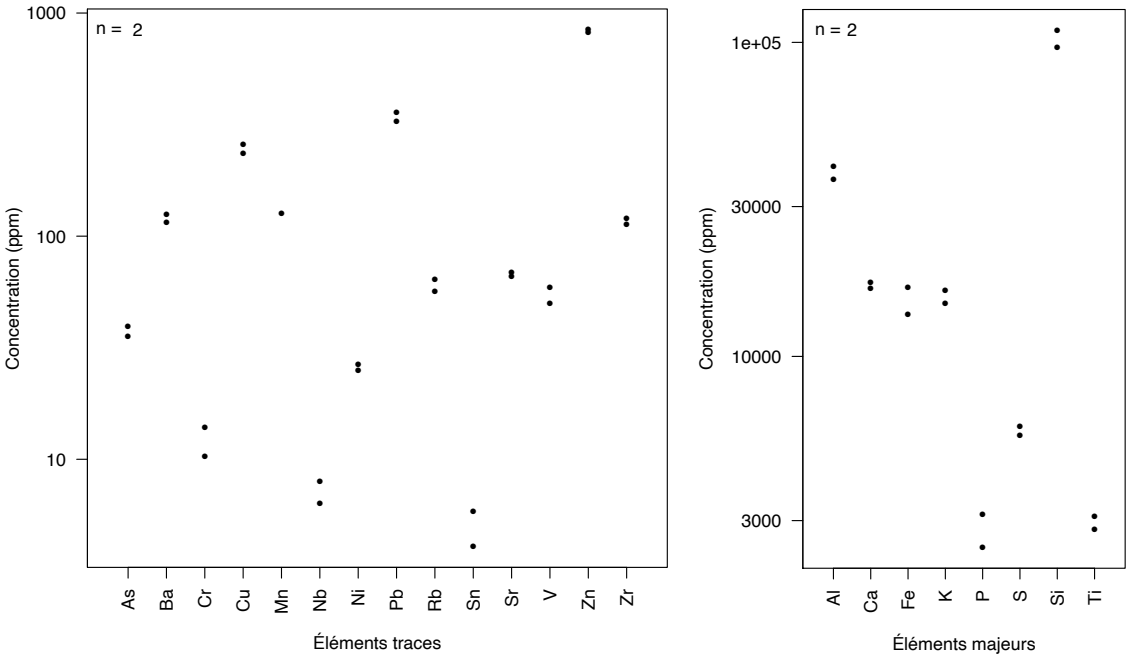


FIGURE D.6 – Composition en éléments traces et majeurs des grains non-magnétiques (illustrés par la Figure D.5).

Étude d'une contamination en éléments traces métalliques à Bressoux (Liège) par la caractérisation des artéfacts et des différentes fractions granulométriques

Quentin Parizel

Des concentrations élevées en éléments traces métalliques (ETM) dans les sols peuvent présenter une toxicité envers les organismes qui y sont exposés. En Wallonie, région au glorieux passé industriel, de nombreuses activités ont contribué à enrichir les horizons de surfaces en éléments traces métalliques. Situé au cœur du bassin industriel de la ville de Liège, le quartier de Bressoux est un exemple de ces zone particulièrement impactée par ces activités. En dehors de celle-ci, l'activité de jardinage ainsi que l'activité agricole peut amener la présence d'un grand nombre d'artéfacts susceptibles d'augmenter les teneurs en ETM des sols. Déterminer les processus à l'origine de la contamination des sols est une étape importante pour déterminer l'étendue des zones impactées par la contamination et d'autre part, pour anticiper le potentiel de transfert de ces métaux vers les organismes. Dans le cadre de ce mémoire, dix échantillons de sols ont été prélevés dans le quartier de Bressoux. Ces échantillons ont servi de base pour étudier les fractions granulométriques et les artéfacts porteurs de métaux. Dans ce travail, nous montrons que certains groupes d'artéfacts retrouvés à Bressoux présentent des teneurs en As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn plus élevées que les fractions fines. Ces éléments grossiers sont le plus souvent d'origine anthropique. Certains d'entre eux, comme, c'est le cas des débris de porcelaine/faïence, contiennent des teneurs élevées en ETM (9000ppm de Pb). Cependant, la fraction grossière ne semble pas être la source principale des teneurs en éléments traces retrouvés dans les fractions fines des sols de Bressoux. Il est donc plus probable que la source principale de cette contamination soit autre, comme les contaminations atmosphériques provenant des fumées des industries du passé. Cette hypothèse pourrait être testé en procédant à une analyse par microscopie à balayage électronique des fractions les plus fines.

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN
Faculté des bioingénieurs
Croix du Sud, 2 bte L7.05.01, 1348 Louvain-La-Neuve, Belgique | www.uclouvain.be/agro