

THESE  
PRESENTEE A  
L'UNIVERSITE DE LIMOGES

**ECOLE DOCTORALE 523**

« Gay Lussac, Sciences pour l'Environnement »

POUR OBTENIR LE GRADE DE **DOCTEUR**

DISCIPLINE : Eau, Sol, Environnement

par **Angélique BOSSY**

Origines de l'arsenic dans les eaux, sols et sédiments du district aurifère de S<sup>t</sup>-Yrieix-la-Perche (Limousin, France) : contribution du lessivage des phases porteuses d'arsenic



*Thèse dirigée par Cécile GROSBOIS et Hubert BRIL*

Soutenue le 04 octobre 2010 devant le jury composé de :

G. Morin	Chercheur CNRS, Université Paris 6	Rapporteur
E. Viollier	Maître de Conférences, Université Paris 7	Rapporteur
S. Beauchemin	Chercheur CANMET, Ottawa	Examineur
M. Davranche	Maître de Conférences, Université Rennes 1	Examineur
H. Bril	Professeur, Université de Limoges	Directeur de thèse
C. Grosbois	Maître de Conférences, Université de Tours	Co-directeur de thèse
C. Joulian	Ingénieur de recherche BRGM, Orléans	Invité



## Remerciements

Je tiens à remercier le Professeur Hubert Bril pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe de Géologie du laboratoire GRESE mais aussi pour son soutien et ses conseils très pratiques. Pour résumer en quelques mots : « Hubert = la force scientifique tranquille ».

Je remercie particulièrement Cécile Grosbois pour m'avoir encadrée et dirigée tout au long de ces années de thèse. Je t'adresse un très grand merci pour ta disponibilité, tes précieux conseils et surtout pour tes réponses à mes multiples questions m'ayant permis d'acquérir des connaissances scientifiques dans le domaine de la géochimie des eaux et des sédiments. Et enfin, outre tes qualités scientifiques, je tiens à te remercier pour ta confiance.

Je suis également très reconnaissante envers Suzanne Beauchemin de m'avoir accueillie au sein de CANMET au cours des mois d'été et initiée à la spéciation de l'arsenic lors de courtes excursions à New York comblées par de longues journées d'analyses et tout ça toujours dans la bonne humeur. En effet, je tiens à souligner tes grandes qualités humaines telles que ta sympathie ou encore ta présence malgré la distance.

Merci à Alexandra Courtin-Nomade de bien avoir voulu participer à cette aventure et d'avoir partagé ses connaissances concernant la minéralogie et l'identification des phases porteuses suite à de longues heures de Raman avec des spectres parfois de qualité moyenne.

Merci à Jean-François Lenain pour ses conseils avisés sur les analyses statistiques qui représentent pour moi un monde obscur et énigmatique. Et oui, tu as réussi à me réconcilier avec ce domaine en le clarifiant par tes explications.

Mes remerciements vont aussi au Professeur William Hendershot pour cette super opportunité d'effectuer des expériences de lessivage ainsi que des extractions sur les solides.

Je tiens également à remercier fortement Catherine Jouliau et Fabienne Battaglia-Brunet pour m'avoir donné la chance de développer une composante biologique très importante à mes yeux ainsi que pour leurs encadrements et leurs nombreux conseils.

Je remercie sincèrement Catherine Néel et Marilyne Soubrand pour m'avoir aidé à exploiter au mieux les diverses données recueillies au niveau pédologique avec tous ces bilans et autres paramètres...

Je tiens à dire un grand merci à Stéphane Chevrel qui s'est retrouvé propriétaire de ce bébé du côté BRGM du jour au lendemain ne correspondant pas tout à fait à son domaine et malgré cela, tu as effectué avec toute l'attention que tu pouvais le suivi de cette thèse.

J'exprime ma gratitude au personnel technique qui m'ont épaulée au niveau des analyses chimiques (Martine Casteignau, Catherine Crouzet et Hélène Lalande) et la synthèse de standards minéralogiques (Ted MacKinnon).

Je fais un clin d'œil spécial à Emmanuel Joussein (alias Manu) pour son aide régulière au cours de cette thèse pour passer outre ces moments de stress qui surgissent malgré la motivation.

Merci beaucoup au personnel du laboratoire GRESE mais surtout à tous les doctorants ayant partagé ou partageant ce même challenge pour les moments de délire nécessaires au bien être d'une bonne ambiance : maître Jakub (pour moi tu es un exemple en tant que thésard et bonne humeur), chti Maxime (en qui j'ai confiance et à qui je souhaite que du bonheur), miss Nastasia (souviens-toi, tu es la meilleure), Salma (ta gentillesse est remarquable), cocotte Ony (qui soit rigole ou bien est nase), Bo (petit dernier arrivé dans ce challenge)...

Je tiens également à remercier très sincèrement ma famille et en particulier ma maman pour le soutien et cette incroyable capacité à croire en moi m'apportant du courage et cette impression que tout est possible.

Et enfin, un énorme merci à toi mon trésor pour ta présence permanente, ton affection débordante et ton réconfort en toute circonstance, cela malgré la distance, le peu de vacances et le stress ne me rendant pas toujours commode.



# SOMMAIRE

## I. PROBLEMATIQUE

I.1. Ecotoxicité de l'arsenic	p. 2
I.2. Cycle biogéochimique de l'arsenic : sources et répartition	p. 4
I.3. Spéciation chimique de l'arsenic dans les différents réservoirs	p. 8
I.4. Rôle des bactéries dans la disponibilité de l'arsenic	p. 14
I.5. Objectifs de l'étude	p. 18

## II. DEMARCHE METHODOLOGIQUE

II.1. Travail de terrain	p. 22
II.1.1. Site d'étude	p. 22
II.1.2. Prélèvement des réservoirs solides	p. 26
II.1.3. Suivi spatio-temporel des réservoirs aqueux	p. 28
II.2. Méthodes analytiques	p. 31
II.2.1. Détermination des paramètres pédologiques	p. 31
II.2.2. Composition chimique des réservoirs solides et aqueux	p. 32
II.2.3. Caractérisation minéralogique des réservoirs solides	p. 40
II.2.4. Dénombrement et identification des populations bactériennes	p. 46
II.3. Expériences de lessivage, d'extractions et d'oxydation bactérienne en laboratoire	p. 52
II.3.1. Test de lessivage en colonne sur les sols	p. 52
II.3.2. Evaluation de différentes fractions par des extractions chimiques	p. 54
II.3.3. Oxydation de l'As(III) et du Fe(II) dissous par les bactéries	p. 56

## III. CARACTERISATION DES RESERVOIRS SOLIDES : DU BASSIN VERSANT AUX PHASES PORTEUSES D'ARSENIC

III.1. Propriétés pédologiques et bilan géochimique des éléments majeurs et traces dans le profil de sol	p. 60
III.2. Caractérisation des phases porteuses d'arsenic	p. 74

## IV. CARACTERISATION DE LA FRACTION AQUEUSE : LE LESSIVAGE DES PHASES SOLIDES COMME SOURCE POTENTIELLE

IV.1. Variations spatio-temporelles de l'arsenic dans les différents réservoirs	p. 88
IV.2. Oxydation de l'arsenic et du fer par les populations bactériennes	p. 104
IV.3. Relargage potentiel de l'arsenic au cours du lessivage des réservoirs solides	p. 116

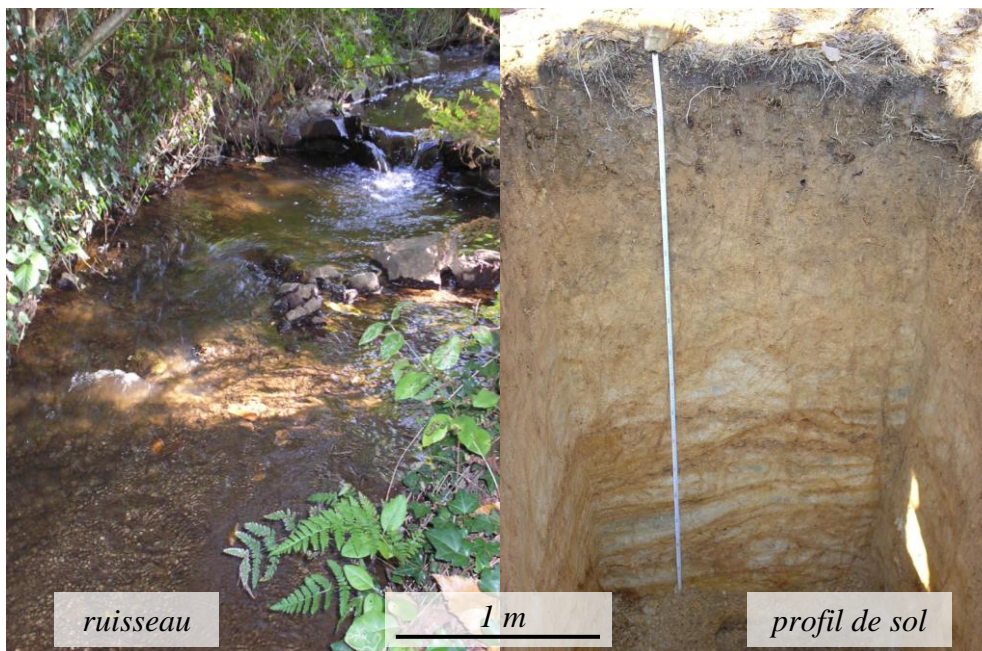
## V. SYNTHESE ET PERSPECTIVES **p. 129**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	p. 141
-----------------------------	--------

ANNEXES	p. 161
---------	--------



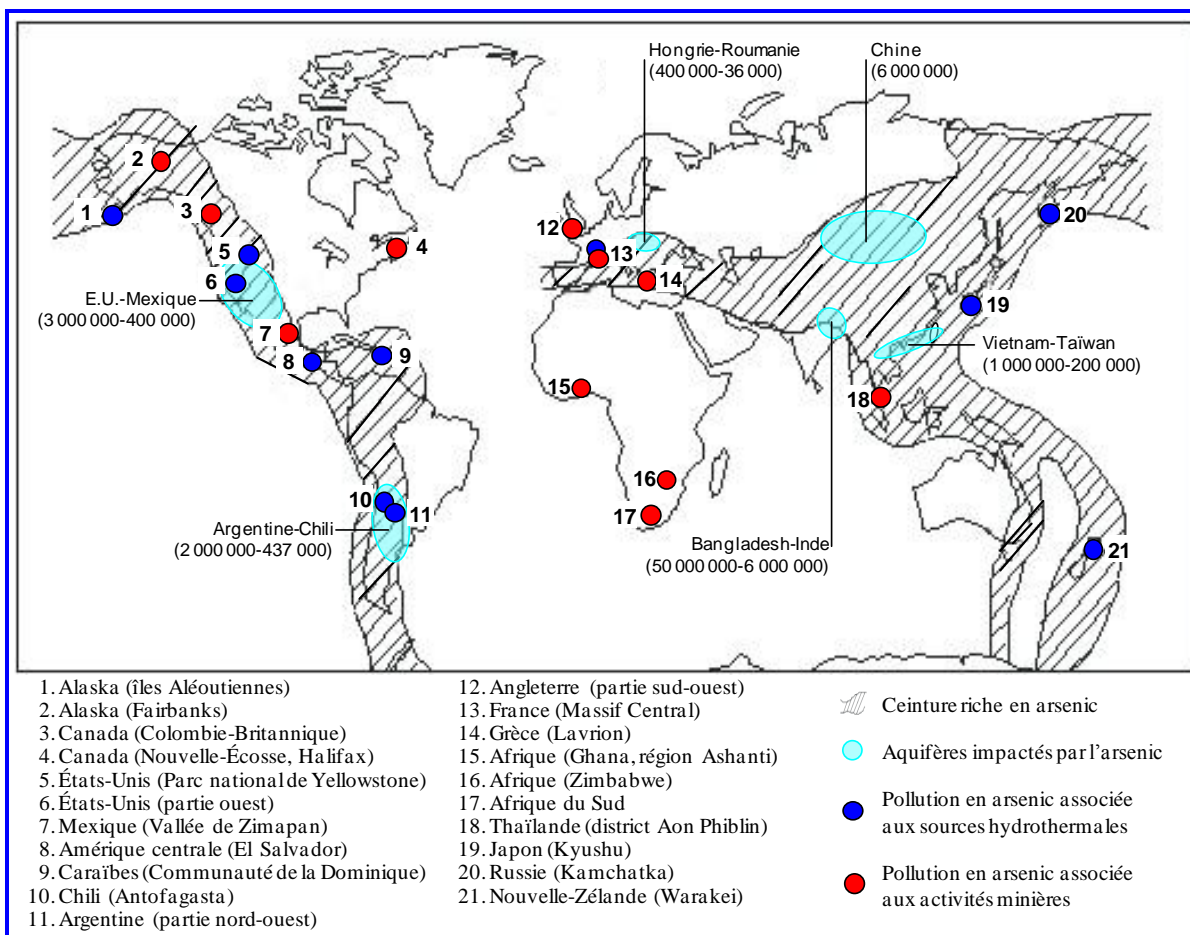
# Chapitre I



*Illustration des compartiments aqueux (exemple : ruisseau) et solide (exemple : profil de sol) du bassin versant étudié.*

## PROBLEMATIQUE

*L'arsenic est un élément plus ou moins toxique en fonction de sa concentration et de sa spéciation. En effet, l'exposition chronique à ce métalloïde présent dans les eaux est à l'origine de graves problèmes de santé publique. Afin de comprendre la pollution en arsenic, il est important de connaître les processus biogéochimiques impliqués dans le transfert de l'arsenic du réservoir solide vers les eaux. Sa mobilité dans les différents réservoirs est conditionnée par la stabilité des phases porteuses et par l'activité bactérienne.*



**Figure 1.** Localisation des zones riches en arsenic et des principaux lieux présentant (i) des problèmes de pollution environnementale généralement associés aux sources hydrothermales et activités minières et (ii) des problèmes de contamination de la population utilisant les aquifères riches en arsenic pour l'agriculture ou la consommation d'eau de boisson. Le nombre indiqué entre parenthèses donne une estimation du nombre de personnes consommant quotidiennement des eaux dont la concentration en arsenic est supérieure à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  (modifié d'après Chakraborti *et al.*, 2002 ; Smedley and Kinniburgh, 2002).



## I.1. Ecotoxicité de l'arsenic

L'As(III) est la forme d'arsenic la plus toxique (Webb, 1966 ; Apte *et al.*, 1986 ; Pokrovski, 1996 ; Hirano *et al.*, 2004). La toxicité des arsénites, considérée comme 10 à 60 fois plus élevée que celle des arsénates, est due à leur forte affinité pour les groupes hydrogéné-sulfurés constitutifs de nombreuses protéines et enzymes. Ces composés arséniés vont alors inhiber les activités enzymatiques engendrant des symptômes plus ou moins immédiats selon le mode et l'intensité d'exposition.

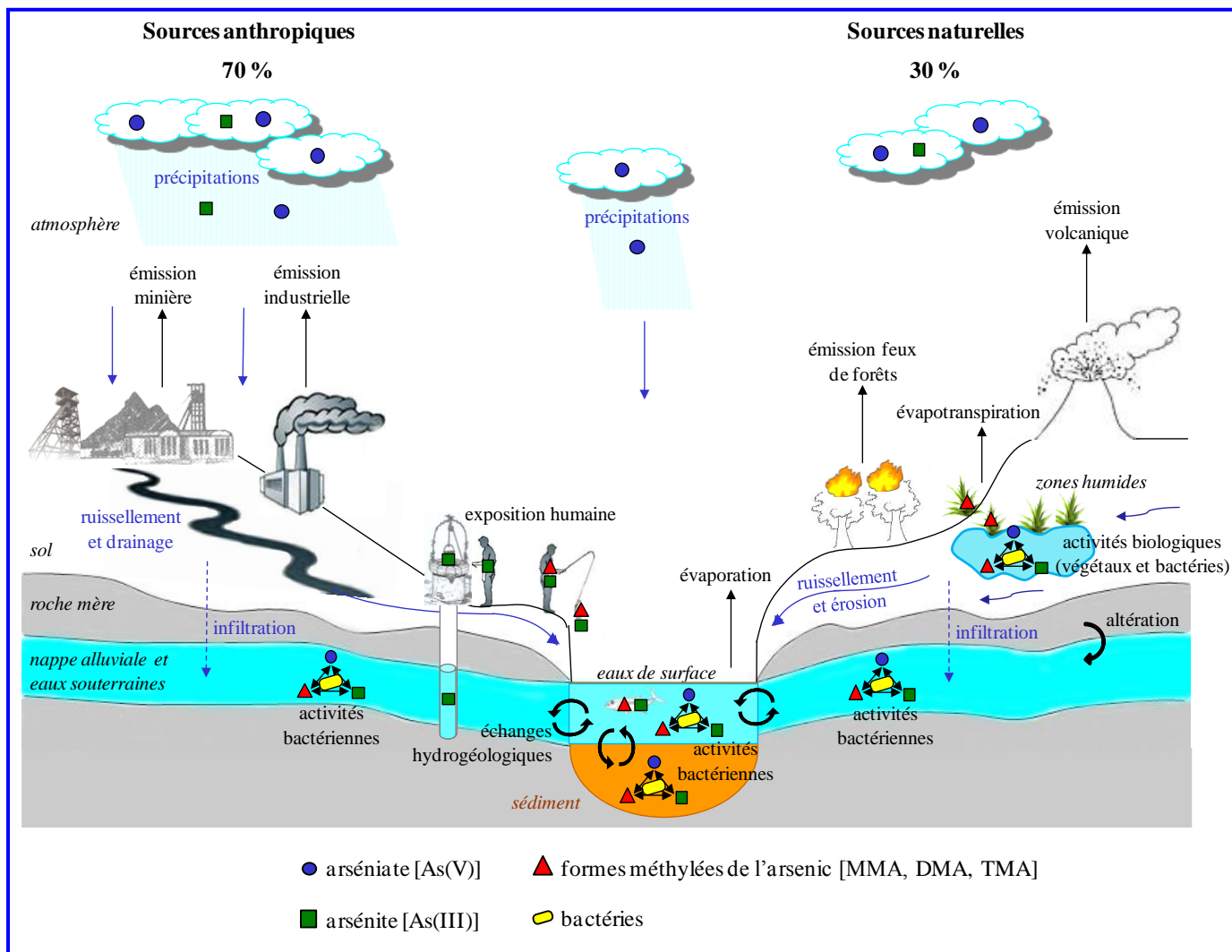
Des divers exemples d'intoxication par l'arsenic chez l'homme, il en ressort des atteintes cancérigènes principalement au niveau de la peau ainsi que des déficits au niveau de l'organisme, ce qui semble montrer une certaine sensibilité des tissus en général face à ce métalloïde. Suite à une contamination par ingestion d'eau contaminée en arsenic, les personnes peuvent développer des symptômes tels que des problèmes de circulation sanguine pouvant engendrer la Black Foot Disease (BFD) ou bien la maladie de Raynaud (Guha-Mazumder *et al.*, 2000), des anémies et leucopénies (Armstrong *et al.*, 1984 ; Franzblau and Lilis, 1989), de l'hypertension (Chen *et al.*, 1995 ; Rahman *et al.*, 1999), des perturbations au niveau cutané comme une hyperpigmentation ou la maladie de Bowen (Smith *et al.*, 2000) et des fatigues musculaires avec perte de réflexes (Morton and Caron, 1989 ; Basu *et al.*, 1996). Ces symptômes ont été déclarés comme étant la conséquence de l'intoxication à l'arsenic au cours de ces 20 dernières années avec la publication de nombreuses études épidémiologiques (National Research Council, 1999 ; International Program on Chemical Safety, 2001). D'autres cas d'exposition différents de la contamination par les eaux peuvent être également considérés. En effet, l'arsenic est capable d'entrer dans l'organisme par sorption cutanée (Wester *et al.*, 1993 ; World Health Organization, 2001), par inhalation (Ding *et al.*, 2001) et par ingestion de nourriture contaminée (Al Rmalli *et al.*, 2005 ; Williams *et al.*, 2005). Par conséquent, la contamination des milieux par l'arsenic est un problème de santé publique à l'échelle mondiale (Hopenhayn, 2006), résultant principalement de la lixiviation des stériles miniers (Webster *et al.*, 1994 ; Hudson-Edwards *et al.*, 1999) et de l'utilisation des aquifères pour l'eau potable (Lièvreumont *et al.*, 2009). Les événements les plus importants sont situés en Argentine, Bangladesh, Chili, Chine, Hongrie, Inde, Mexique, Roumanie, Taiwan, Vietnam et au sud-ouest des Etats-Unis (Figure 1) (Chakraborti *et al.*, 2002 ; Smedley and Kinniburgh, 2002). En terme de population exposée, le Bangladesh et l'Inde représentent les cas les plus importants avec une estimation de plus de 30 à 35 millions de personnes



consommant des eaux riches en arsenic (10 à 5000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) pour le Bangladesh et plus de 6 millions de personnes pour l'Inde (British Geological Survey and Department of Public Health Engineering, 2001 ; Charlet and Polya, 2006). En plus des impacts sur l'être humain, l'arsenic représente un sérieux problème de qualité environnementale pour les végétaux et les animaux qui le bioaccumulent (Sheppard, 1992 ; Duxbury *et al.*, 2003 ; Das *et al.*, 2004 ; Goursolle *et al.*, 2008). Par exemple, des études sur des poissons pêchés sur des sites miniers (Foley *et al.*, 1978 ; Orsini *et al.*, 1994 ; Casiot *et al.*, 2009 ; Vicente-Martorell *et al.*, 2009) ont montré que les concentrations en arsenic étaient plus élevées que dans les poissons de référence dont la concentration maximum en arsenic dans les organismes entiers est  $<1 \text{ mg.kg}^{-1}$  (teneur exprimée en poids sec ; World Health Organization, 2001). Cette constatation de la baisse de la qualité environnementale montre qu'il est important de comprendre le comportement de l'arsenic dans le milieu naturel. Ce métalloïde est le plus souvent associé aux réservoirs solides (sols, sédiments et matières en suspension) et sa mobilité dépend de la stabilité des phases porteuses mais aussi des conditions environnementales susceptibles d'influencer la rétention de l'arsenic et donc de libérer et/ou de remobiliser cet élément. Par conséquent, les processus impliqués dans le piégeage/relargage de l'arsenic doivent être déterminés de manière plus précise afin de pouvoir estimer les sources et le devenir de l'arsenic présent dans un milieu naturellement pollué et donc d'évaluer le danger induit par cette pollution.

## I.2. Cycle biogéochimique de l'arsenic : sources et répartition

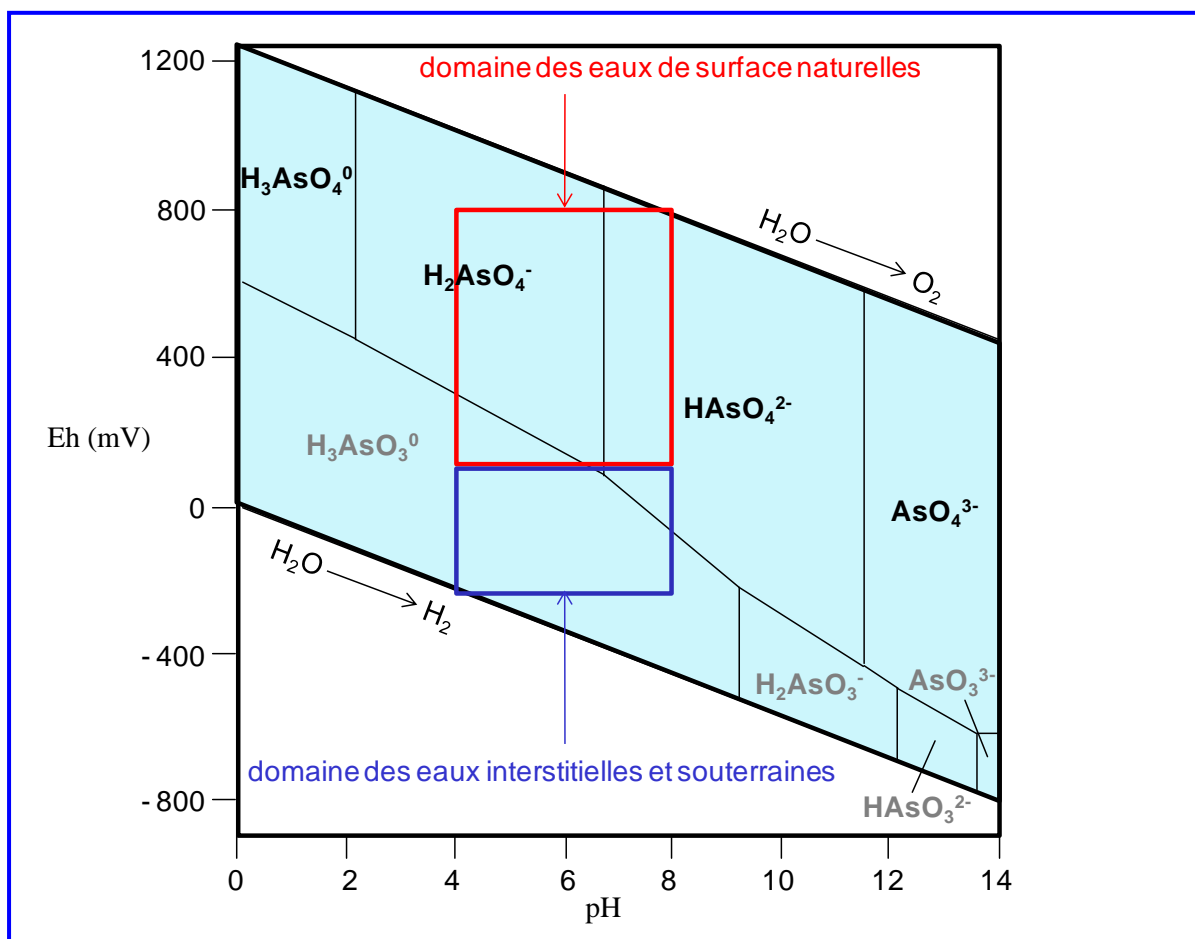
L'arsenic est un métalloïde naturellement peu abondant dans l'environnement occupant le 20<sup>ème</sup> rang avec des concentrations dans la croûte continentale variant de 1 à 5  $\text{mg.kg}^{-1}$  (Wedepohl, 1995 ; Matschullat, 2000 ; Mandal and Suzuki, 2002 ; Smedley and Kinniburgh, 2002). Cependant, celui-ci n'est pas réparti de façon homogène dans la croûte terrestre et se trouve naturellement concentré au niveau de certaines zones géologiques constituant des anomalies géochimiques (Figure 1). Les fortes concentrations en arsenic retrouvées dans certains milieux sont liées aux apports issus de sources naturelles (érosion des sols, activités volcaniques, feux de forêts, sources hydrothermales...) et anthropiques (industries chimiques et agricoles, activités minières...). Ces dernières sont l'agent principal (Smedley and Kinniburgh, 2002 ; Morin and Calas, 2006) de pollution des milieux (sédiments, sols, eaux et atmosphère) dans lesquels l'arsenic est originellement peu concentré (Savary, 1997).



**Figure 2.** Cycle biogéochimique de l'arsenic (établi à partir des références suivantes : Molénat, 1999 ; Matschullat, 2000 ; Mandal and Suzuki, 2002 ; Smedley and Kinniburgh, 2002 ; Lièvreumont *et al.* 2009). Les flèches noires et bleues représentent, respectivement, les sorties d'arsenic vers l'atmosphère et les entrées vers les eaux de surface.

Les teneurs en arsenic dans les eaux varient en fonction de la lithologie traversée, du climat et de la contribution anthropique (Smedley and Kinniburgh, 2002). Les concentrations naturellement élevées en arsenic ont été généralement détectées dans les régions influencées par des entrées d'eaux géothermales ou souterraines avec par exemple des valeurs allant jusqu'à  $370 \mu\text{g.L}^{-1}$  d'arsenic dans les eaux de la rivière Madison aux Etats-Unis (Nimick *et al.*, 1998). Les principales sources naturelles d'émission d'arsenic sont les activités volcaniques, les feux de forêts, la volatilisation à basses températures de l'arsenic du sol ainsi que la volatilisation liée à l'activité biologique des végétaux et des micro-organismes (Chilvers and Peterson, 1987 ; Molénat *et al.*, 2000). De part la volatilité relativement élevée de certains composés arsenicaux, l'arsenic passe dans l'atmosphère (O'Neill, 1995) sachant que 70% du flux d'arsenic atmosphérique global est de source anthropique (Smedley and Kinniburgh, 2002). Les formes d'As(III) et d'As(V) vont pour une grande partie retomber à la surface du sol sous forme de dépôts secs ou dans les précipitations aux alentours des pôles d'émission. Dans ces régions, l'arsenic a été retrouvé en de fortes concentrations ( $10$  à  $370 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) dans les différents réservoirs de l'hydrosphère (Nimick *et al.*, 1998). De plus fortes concentrations d'arsenic ont été relevées dans des eaux de rivières impactées directement par des effluents miniers avec des valeurs atteignant  $800 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans la rivière Tinto en Espagne (Sanchez-Rodas *et al.*, 2005) et jusqu'à  $10 \text{mg.L}^{-1}$  dans la rivière Ashanti au Ghana (Smedley *et al.*, 1996).

Cette répartition à l'échelle globale montre des sources d'arsenic localisées, cependant la distribution de ce métalloïde dépend de divers facteurs tels que les taux d'érosion le transportant sous différentes formes dissoutes et particulaires indiquant un cycle biogéochimique complexe (Figure 2). Par exemple, la transformation d'arsenic en formes méthylées volatiles permettent le transfert du compartiment dissous vers l'atmosphère. Cependant, ces espèces méthylées sont peu souvent retrouvées dans le compartiment atmosphérique car elles sont instables dans l'air et facilement oxydables (Molénat, 1999). L'arsenic se présente alors principalement sous forme particulaire (>90%, Matschullat, 2000) composé d'un mélange d'As(III) et d'As(V) (Cullen and Reimer, 1989 ; Mandal and Suzuki, 2002) comparé à la forme gazeuse  $\text{AsH}_3$  représentant seulement 7% (O'Neill, 1995), laissant supposer que moins de 3% est sous forme dissoute.



**Figure 3.** Spéciation de l'arsenic en solution (concentration totale =  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>) selon le pH et le potentiel d'oxydo-réduction, à 25°C et une pression de 1 bar avec les domaines des arsénates [As(V), écrit en noir] et des arsénites [As(III), écrit en gris] (modifié d'après Smedley and Kinniburgh, 2002).

### I.3. Spéciation chimique de l'arsenic dans les différents réservoirs

#### **Spéciation aqueuse**

Dans les écosystèmes aquatiques, l'arsenic se présente sous différentes formes chimiques et comme de nombreux éléments sa spéciation dépend du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (Cullen and Reimer, 1989 ; Inskeep *et al.*, 2002). Le diagramme Eh/pH de spéciation de l'arsenic en solution montre la formation préférentielle des ions  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  et  $\text{HAsO}_4^{2-}$  en conditions oxydantes alors qu'en conditions réductrices, ce sont les ions  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  qui sont principalement formés (Figure 3). Dans l'environnement, les espèces d'arsenic majoritaires sont les arsénates (As(V)) et les arsénites (As(III)) (Cullen and Reimer, 1989 ; Smedley and Kinniburgh, 2002). Mais en conditions réductrices, l'arsenic peut aussi être méthylé par un processus chimique ou biologique (Molénat, 1999), ce dernier étant le plus couramment observé. Les bactéries méthanogènes peuvent conduire à la formation de composés méthylés tels l'acide monométhylarsonique (MMAA,  $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ ), l'acide diméthylarsinique (DMAA,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ ) et le triméthylarsine (TMA,  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ ) (Irgolic and Stockton, 1987 ; INERIS, 2006) pouvant aller jusqu'à la formation d'arsine ( $\text{AsH}_3$ ).

#### **Spéciation solide**

L'arsenic est le principal constituant de plus de 200 espèces minérales, parmi lesquelles 60 % sont des arsénates, 20 % sont des sulfures et sulfosels et les 20 % restant sont des arséniures, des arsénites, des oxydes et de l'arsenic élémentaire (O'Neill, 1995). Les arsénates étant les phases minérales majoritaires, il semble important d'étudier leur rôle dans la dispersion de l'arsenic au cours du transport sous forme particulaire à l'échelle d'un site. En plus de ces phases arsénates présentes dans les sols, les sédiments et les matières en suspension, les oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn constituent avec les argiles et la matière organique une fraction importante du piégeage de l'arsenic au cours de l'altération (Fordham and Norrish, 1979 ; Livesey and Huang, 1981 ; Bowell, 1994 ; Lin and Puls, 2000 ; Grosbois *et al.*, 2007) jouant donc un rôle important dans le contrôle de la concentration en arsenic dissous.

- Les minéraux soufrés : L'arsenic est initialement présent dans des composés sulfurés tels l'arsénopyrite ( $\text{FeAsS}$ ), l'orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) ou le réalgar ( $\text{AsS}$ ) (Newman *et al.*, 1997 ; Matera, 2001 ; Smedley and Kinniburgh, 2002 ; Laperche *et al.*, 2003 ; Webster and Nordstrom, 2003). Dans les milieux réducteurs et acides,

ces phases primaires sont très stables (Carbonell-Barrachina *et al.*, 2000). Par exemple, sous de telles conditions, la présence de soufre, de fer et d'arsenic va induire la formation de minéraux de type arsénopyrite ou pyrite arséniée. En effet, l'arsenic peut facilement remplacer un ou plusieurs atomes de soufre dans la structure cristalline de la pyrite et s'accumuler dans le minéral en tant que constituant majeur.

- Les minéraux secondaires (arséniates et oxyhydroxydes de fer) : L'oxydation des minéraux soufrés entraîne au cours de l'altération la libération de soufre et d'arsenic dans le milieu aqueux et la formation de minéraux secondaires tels la scorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et la pharmacosidérite ( $\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Dove and Rimstidt, 1985 ; Smedley and Kinniburgh, 2002). Les oxyhydroxydes de fer ont une forte réactivité dans les processus d'adsorption et de complexation (Waychunas, 1991) de l'arsenic de par leur petite taille de particule, leur surface spécifique élevée et leur charge de surface (Cornell and Schwertmann, 1996). La stabilité relative de ces phases solides dépend alors de leur érodabilité et des conditions thermodynamiques environnementales. Par exemple, pour des particules de grandes tailles et à température ambiante, la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) est un minéral plus stable que l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) qui, même si elle est une phase de haute température, peut tout de même se former à température ambiante (Navrotsky *et al.*, 2008). Des formes métastables peuvent également persister dans l'environnement comme la ferrihydrite ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (Schwertmann, 1991). Sa structure mal organisée liée à la présence de nanocristaux permet aux oxyanions d'arsenic de s'adsorber en quantité importante car la ferrihydrite présente une grande surface spécifique (Bhumbla and Keefer, 1994). De plus, lors de la formation de la ferrihydrite en condition oxygénée, l'oxydation du Fe(II) par des réactions de type Fenton engendre des radicaux libres qui vont accélérer l'oxydation de l'As(III) (Ona-Nguema *et al.*, 2010) et donc favoriser sa rétention à la surface des phases solides sous forme d'arséniates (Oscarson *et al.*, 1980 ; Lemmo *et al.*, 1983). La ferrihydrite est stable pour des pH neutres et sa dissolution peut être influencée par divers processus : la protonation, la complexation, la réduction (dissolution anaérobie) et la présence de micro-organismes. La dissolution anaérobie a lieu en milieu réducteur (exemple : eaux souterraines) où le Fe(III) des précipités de ferrihydrite est réduit en Fe(II) soluble et stable dans ces conditions.



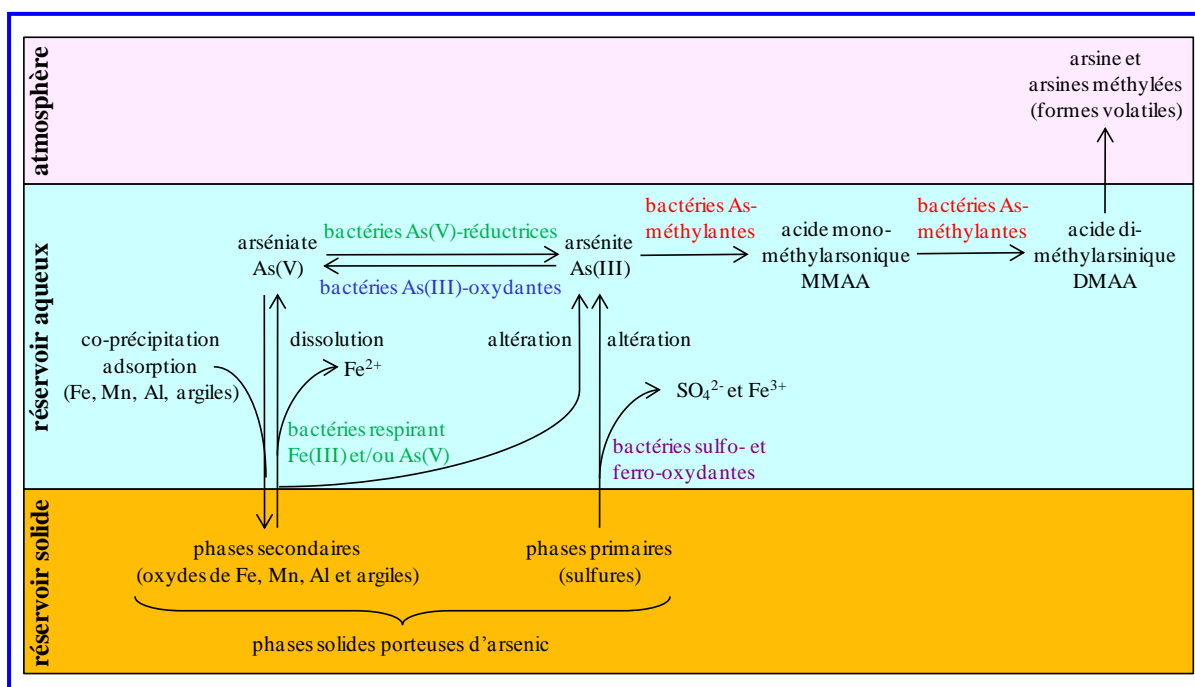
- Les oxyhydroxydes de manganèse : Ces phases sont fréquentes dans les sols et sédiments principalement sous forme de toutes petites particules qui peuvent aussi adsorber l'arsenic. Cependant, l'adsorption de ce métalloïde par les oxyhydroxydes de manganèse semble plus complexe et moins efficace que par les oxyhydroxydes de fer (Oscarson *et al.*, 1981). Plusieurs études ont montré que ce processus nécessitait la combinaison d'une oxydation de l'arsenic et la réduction du manganèse pour que l'arsenic puisse s'adsorbé sur les oxyhydroxydes de manganèse et former des arséniates de manganèse (Oscarson *et al.*, 1981, 1983 ; Moore *et al.*, 1990 ; Scott and Morgan, 1995 ; Manning *et al.*, 2002 ; Tournassat *et al.*, 2002).
- Les argiles : Ces particules présentent une charge de surface négative élevée et de nombreux groupements hydroxyles (-OH) avec lesquels l'arsenic va entrer en compétition avec d'autres anions, comme les phosphates par exemple, sur les sites de sorption (Frost and Griffin, 1977). Des études au sujet de la sorption de l'arsenic sur les minéraux argileux tels que la kaolinite, l'illite ou la montmorillonite ont mis en évidence une sorption significative de l'arsenic (majoritairement As(V)) sur les surfaces argileuses par des phénomènes de complexation variant en fonction du pH (Goldberg and Glaudig, 1988 ; Xu *et al.*, 1991 ; Manning and Goldberg, 1997 ; Goldberg, 2002 ; Lin and Puls, 2000). De plus, cette sorption de l'arsenic semble de plus en plus stable au cours des processus de vieillissement des phases argileuses (Lin and Puls, 2000).
- Les matières organiques : La matière organique peut contribuer au relargage d'arsenic (Jackson and Miller, 1999) en servant par exemple de donneurs d'électrons aux réactions de réduction/dissolution des oxyhydroxydes de fer (Ogden, 1990). Plus indirectement, il a été mis en évidence que la présence d'acides fulviques ou humiques suffisait à provoquer une diminution significative de l'adsorption de l'arsenic (par compétition) sur certaines phases porteuses telles que les oxyhydroxydes d'aluminium, de fer ou les argiles (Xu *et al.*, 1988, 1991 ; Grafe *et al.*, 2001, 2002 ; Redman *et al.*, 2002 ; Wang and Mulligan, 2006, 2009).



## Paramètres influençant la spéciation chimique de l'arsenic

Les réactions d'adsorption/désorption et de précipitation/dissolution sont influencées par la chimie de la phase aqueuse (pH, potentiel d'oxydo-réduction, force ionique et présence d'ions compétiteurs) et par les caractéristiques des phases solides fixant l'arsenic (surface spécifique, charge de surface et cristallinité de la phase solide) (Bissen and Frimmel, 2003).

- pH et potentiel d'oxydo-réduction : Pour des valeurs de pH acides et des conditions oxydantes, l'As(V) est immobilisé par des oxyhydroxydes de fer amorphes par exemple, alors que l'As(III) restera mobile et peu absorbé en comparaison à l'As(V) (Pierce and Moore, 1982 ; Xu *et al.*, 1988 ; Masscheleyn *et al.*, 1991). Une augmentation de pH acide à neutre peut induire une adsorption de l'arsenic sur les phases solides en se fixant sur des sites disponibles (Carbonell-Barrachina *et al.*, 1999) ou en formant des liaisons covalentes avec les phases minérales (Jain and Ali, 2000). Par conséquent, la stabilité des phases porteuses d'arsenic est également à considérer dans le relargage de l'arsenic. En effet, les arsénates de fer (principaux porteurs d'arsenic) sont stables en conditions oxydantes et à des pH acides (Dove and Rimstidt, 1985 ; Krause and Ettel, 1989) alors qu'en conditions réductrices, ils peuvent se dissoudre suite à une réduction chimique du Fe(III) en Fe(II) (Matera, 2001 ; Bissen and Frimmel, 2003).
- surface spécifique et cristallinité : La fixation de l'arsenic sur les phases solides est fortement liée à la surface spécifique et à la cristallinité des porteurs solides affectant les réactions d'adsorption et de désorption. En effet, les oxyhydroxydes de fer amorphes hydratés tels que la ferrihydrite présentent généralement de plus fortes concentrations en arsenic que les oxyhydroxydes de fer cristallisés tels que la goethite dû aux surfaces spécifiques plus élevées (Bowell, 1994 ; Ford *et al.*, 1997 ; Courtin-Nomade *et al.*, 2003 ; Houben, 2003). En effet, les ions hydratés (majoritairement  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) vont pouvoir se fixer sur une grande densité de sites d'adsorption par échange avec les groupements hydroxyles (OH) (Cornell and Schwertmann, 1996 ; Goldberg and Glaudig, 1988 ; Laperche *et al.*, 2003 ; Chatain *et al.*, 2005).



**Figure 4.** Spéciation de l'arsenic au cours des processus bactériologiques (modifié d'après Nicholas *et al.*, 2003).

## I.4. Rôle des bactéries dans la disponibilité de l'arsenic

Outre les changements de spéciation de l'arsenic liés aux mécanismes abiotiques, ce métalloïde est également soumis à des processus bactériens. En effet, certaines bactéries sont capables d'oxyder et de réduire l'arsenic mais aussi de le méthyler selon les conditions d'oxydo-réduction du milieu. Trois groupes de bactéries permettent les changements de spéciation de l'arsenic : les bactéries As(III)-oxydantes, les bactéries As(V)-réductrices et/ou respirant l'As(V) et les bactéries As-méthylantes (Figure 4).

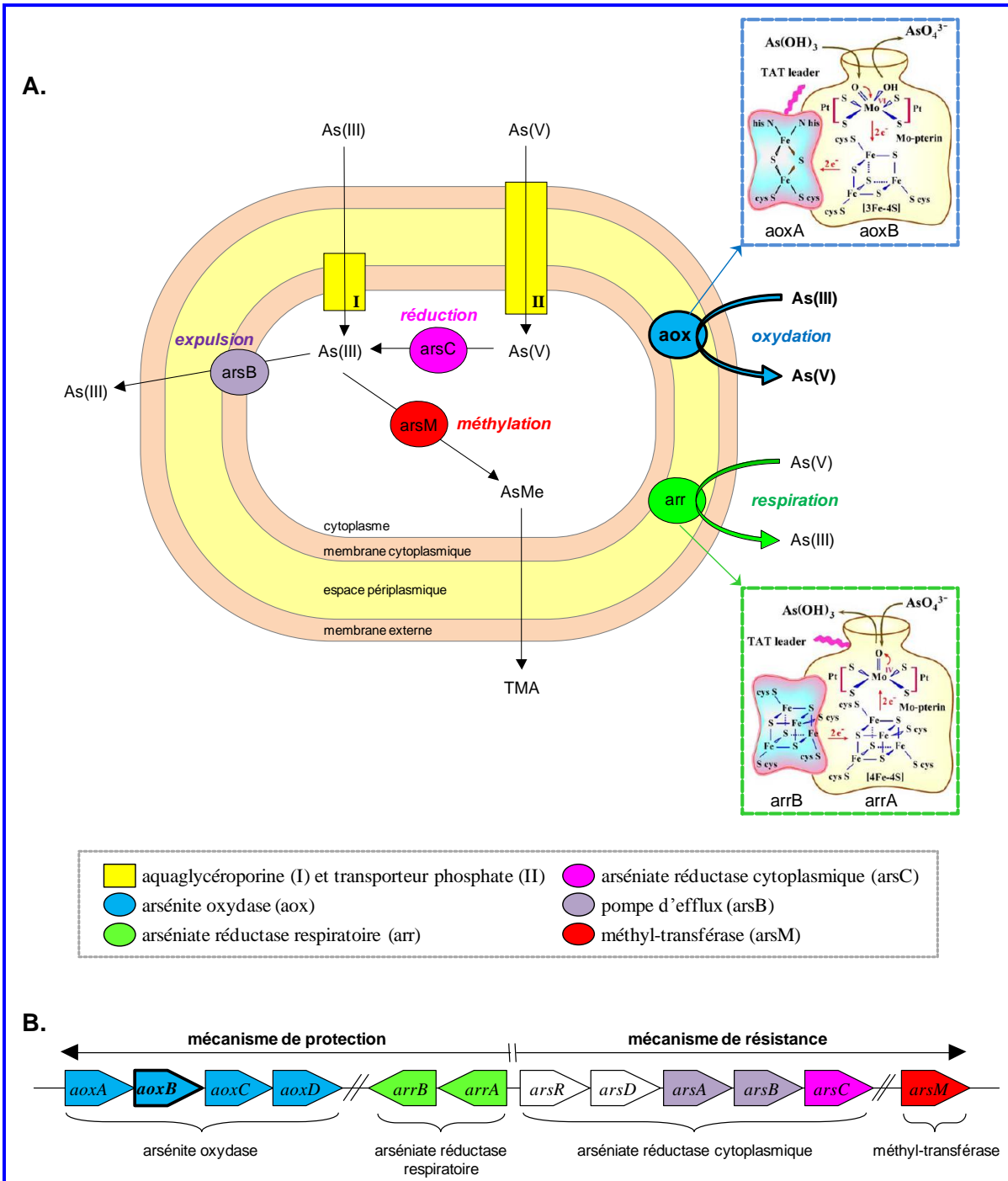
L'oxydation de l'As(III) par les bactéries As(III)-oxydantes est liée à la présence d'une enzyme périplasmique<sup>1</sup>, l'arsénite oxydase (Anderson *et al.*, 1992 ; Santini *et al.*, 2004 ; Vanden-Hoven and Santini, 2004), qui est capable de convertir l'As(III) en As(V) (Figure 5). Parmi ces bactéries As(III)-oxydantes, certaines souches chimiohétérotrophes<sup>2</sup> (Weeger *et al.*, 1999 ; Macur *et al.*, 2004) ou chimioautotrophes<sup>3</sup> (Donahoe-Christiansen *et al.*, 2004) oxydent l'As(III) afin d'empêcher l'entrée de l'arsenic dans la bactérie. Cependant, d'autres bactéries chimioautotrophes peuvent également utiliser l'As(III) comme source d'énergie en tant que donneur d'électrons (Santini *et al.*, 2000). Dans ce cas, en conditions aérobie et anaérobie, l'oxydation de l'As(III) se fera en utilisant respectivement l'O<sub>2</sub> et le NO<sub>3</sub><sup>-</sup> comme accepteur d'électrons (Santini *et al.*, 2000 ; Oremland *et al.*, 2002 ; Battaglia-Brunet *et al.*, 2006 ; Rhine *et al.*, 2006). Les gènes codant pour les enzymes impliquées dans l'oxydation de l'As(III) sont généralement nommés *aox* (Muller *et al.*, 2003) et ont été mis en évidence chez de nombreuses bactéries comme par exemple *Herminiimonas arsenicoxydans* (Weeger *et al.*, 1999 ; Muller *et al.*, 2006) et *Agrobacterium tumefaciens* (Kashyap *et al.*, 2006). Parmi les divers gènes *aox*, les gènes *aoxA* et *aoxB*, organisés en opéron codent pour la petite sous-unité et la grosse sous-unité catalytique de l'As(III)-oxydase, respectivement. En condition anaérobie, cette voie d'oxydation de l'As(III) ne serait pas la seule envisageable car quelques bactéries, ne présentant pas les gènes *aox*, sont tout de même capables d'oxyder l'As(III) (Hoeft *et al.*, 2007 ; Rhine *et al.*, 2007).

---

<sup>1</sup> espace cellulaire situé entre la membrane cytoplasmique et la membrane externe

<sup>2</sup> organisme qui utilise des composés organiques à la fois comme source d'énergie et source de carbone

<sup>3</sup> organisme qui utilise des composés inorganiques (S, N) comme source d'énergie et du CO<sub>2</sub> comme source de carbone



**Figure 5.** Processus d'oxydation, de réduction et de méthylation de l'arsenic par les bactéries utilisant différentes enzymes (A) et représentation schématique des opérons codant pour les différentes enzymes (B) (établi à partir des références suivantes : Rosen, 1999 ; Saltikov and Newman, 2003 ; Muller, 2004 ; Silver and Phung, 2005a, 2005b ; Lloyd and Oremland, 2006). *Le mécanisme étudié dans cette étude est l'oxydation de l'As(III) en As(V) par l'enzyme arsénite oxydase (aox) en recherchant la présence des gènes aoxB (mentionné en gras sur cette figure). Dans le but de simplifier, les différents mécanismes développés par les différentes populations bactériennes ont été exposés dans une même cellule pour simplement mettre en évidence leur localisation respective.*

Pour les bactéries respirant l'As(V), la réduction de l'arsenic est liée à la présence d'une enzyme périplasmique, l'arséniate réductase respiratoire (Silver and Phung, 2005a, 2005b), qui est capable de convertir l'As(V) en As(III) (Figure 5). Les gènes codant pour les enzymes impliquées dans les processus de respiration sont nommés *arr* et ont été notamment mis en évidence chez des bactéries du genre *Bacillus* (Afkar *et al.*, 2003), *Chrysiogenes* (Krafft and Macy, 1998) et *Shewanella* (Malasarn *et al.*, 2008). Il a été montré que seuls deux gènes suffisent à réaliser la respiration de l'As(V) (Saltikov *et al.*, 2003) et qu'ils sont induits par la présence d'As(III) et d'As(V) même en de faibles concentrations pouvant être  $<1 \mu\text{M}$  (Saltikov *et al.*, 2005). Ces deux gènes, organisés en opéron, sont : *arrA* codant pour la grosse sous-unité catalytique de l'enzyme et *arrB* codant pour la petite sous-unité servant au transfert des électrons (Figure 5). Ce système *arr* est exprimé uniquement en condition anaérobie et est réprimé en présence d'O<sub>2</sub> et de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> contrairement au système *arsC*, codant pour l'arséniate réductase cytoplasmique, qui est exprimé en condition aérobie et anaérobie (Saltikov *et al.*, 2003). Cette dernière enzyme confère à de nombreuses bactéries la capacité de résister à l'arsenic (Xu *et al.*, 1998 ; Mukhopadhyay *et al.*, 2002 ; Silver and Phung, 2005a, 2005b) à l'aide du système de résistance Ars qui réduit l'As(V) entré dans la cellule *via* des transporteurs phosphates. L'As(III) est ensuite expulsé de la bactérie par une pompe d'efflux (protéine membranaire intégrale) codée par le gène *arsB* (Figure 5) en utilisant pour énergie, soit le potentiel membranaire, soit le produit de l'ATPase codée par le gène *arsA* (Bröer *et al.*, 1993 ; Ji and Silver, 1992 ; Rosen, 2002).

La méthylation de l'arsenic est liée à la présence d'une enzyme, la méthyl-transférase utilisant majoritairement comme donneur de groupements méthyl la S-adénosyl-méthionine (Cullen and Reimer, 1989 ; Qin *et al.*, 2005). Différentes bactéries sont capables de méthyler l'arsenic (Cullen *et al.*, 1989 ; Bentley and Chasteen, 2002) et utilisent ce processus comme mécanisme de résistance (Aposhian, 1997). Il a été montré que ce mécanisme était dû au gène *arsM* (Qin *et al.*, 2005) conférant à la bactérie la capacité de résister à l'arsenic. Ainsi, l'As(V) sera réduit en As(III) par la bactérie puis transformé *via* des méthylations successives en différentes formes d'arsenic méthylées (AsMe) dans le but de produire au final la forme volatile, le triméthylarsine (TMA, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>As) (Turpeinen *et al.*, 2002 ; Anger *et al.*, 2005 ; Silver and Phung, 2005b).

Même si ces trois groupes de bactéries sont les principaux microorganismes responsables des processus d'oxydation, de réduction et de méthylation de l'arsenic, d'autres bactéries sont impliquées de manière indirecte dans ces processus. Il y a par exemple les bactéries ferro- et sulfo-oxydantes (Figure 4) qui présentent une activité non négligeable dans





la libération de l'arsenic initialement piégé dans les phases minérales, telles que la scorodite et l'arsénopyrite et l'arsenic adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer (Nicholas *et al.*, 2003). Dans la fraction aqueuse, ces bactéries oxydent le Fe(II) et le soufre entraînant une dissolution des phases sulfurées riches en arsenic dans les eaux de surface (Waksman and Joffe, 1922 ; Kelly and Wood, 2000 ; Rhine *et al.*, 2008). Un autre processus important dans la mobilisation indirecte de l'arsenic est l'action des bactéries ferri-réductrices en anaérobiose qui solubilisent les oxydes de fer constituant des pièges pour l'arsenic (Lloyd and Oremland, 2006 ; Burnol *et al.*, 2007).

## I.5. Objectifs de l'étude

Des études menées dans le district aurifère de Saint-Yrieix-la-Perche ont mis en évidence le relargage de l'arsenic au cours de l'altération de stériles miniers (Roussel *et al.*, 1999 ; Courtin-Nomade *et al.*, 2003, 2005) et les conséquences sur la qualité des sédiments de fond évoluant au cours du transport solide (Grosbois *et al.*, 2007). En effet, la variation spatiale de l'arsenic a montré 3 augmentations significatives correspondant aux 3 sites miniers drainés. Dans ces sédiments, l'arsenic était porté par des sulfures primaires, des oxyhydroxydes de Fe-Mn et des agrégats organo-argileux (Grosbois *et al.*, 2007, Grosbois *et al.*, en préparation). Ces études sur le bassin versant de l'Isle ont montré que cette zone renfermait un fort potentiel polluant en arsenic posant des problèmes environnementaux de par sa concentration élevée dans les eaux de surface ([As] moyenne annuelle, pondérée du débit, = 23  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , Grosbois *et al.*, 2009) et son transport important sous forme particulière (flux total annuel des matières en suspension compris entre 3 et 4,5 tonnes.an<sup>-1</sup>, Grosbois *et al.*, 2009).

Des études concernant les mécanismes de transfert et les sources vers les eaux de surface (Hudson-Edwards *et al.*, 1999 ; Grosbois *et al.*, 2009) ont abordé le comportement géochimique des éléments traces dans les eaux de surface (rivières Rio Tinto et Isle, respectivement) depuis le district minier jusqu'en aval. Les résultats des suivis hydrologiques ont mis en évidence que la composition chimique des eaux de surface résultait d'un mélange de plusieurs pôles : entrées atmosphériques et eaux de ruissellement, oxydation des sulfures (acidité des eaux), piégeage des éléments traces par la formation d'oxyhydroxydes de Fe(III) (réservoir à long terme) et dissolution réductive de ces oxyhydroxydes.

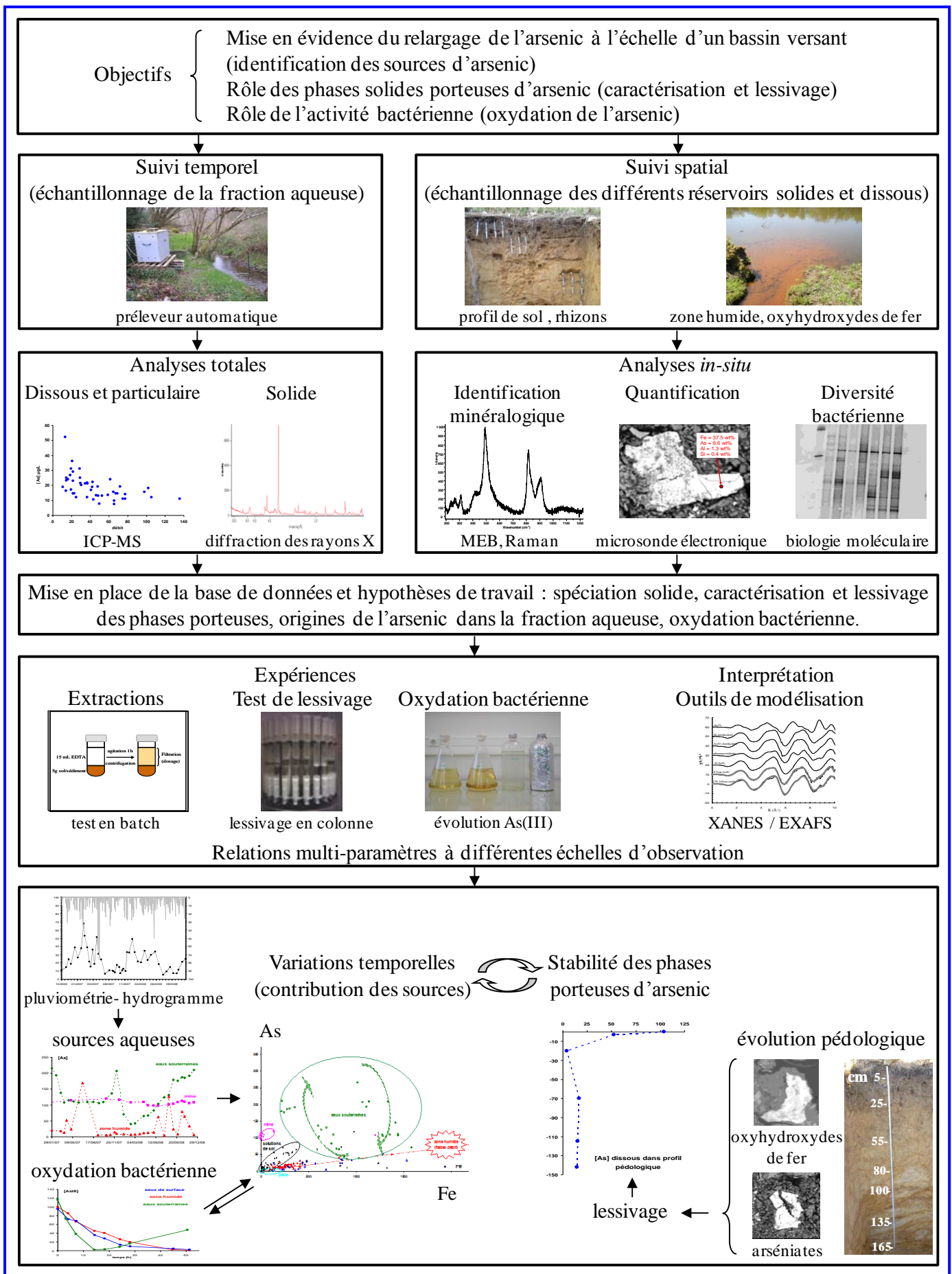


Figure 6. Démarche méthodologique concernant le travail de thèse.

Les objectifs de la thèse étaient de mieux caractériser les mécanismes de transfert de l'arsenic vers les eaux depuis les sols et les sédiments, d'évaluer la contribution naturelle du lessivage des phases solides riches en arsenic et d'estimer l'importance du rôle des activités bactériennes dans l'oxydation de ce métalloïde. Pour cela, un petit bassin versant (1,5 km<sup>2</sup>) a été étudié permettant de mieux contraindre les différentes origines de l'arsenic. La description du site d'étude, les campagnes d'échantillonnage et les méthodes de prélèvements sont présentées dans la démarche méthodologique (chapitre II) avec les méthodes analytiques utilisées et la démarche expérimentale appliquée. En vue de répondre aux objectifs, différentes approches ont été menées (Figure 6) :

- Le comportement de l'arsenic au sein des réservoirs solides (chapitre III) a été étudié *via* deux approches : une approche minéralogique à l'échelle du grain afin d'**identifier les phases porteuses d'arsenic** (techniques de microscopie électronique à balayage, de microsonde électronique et Raman) et une approche globale afin d'observer les **processus pédologiques et géochimiques** généraux expliquant la répartition de l'arsenic (détermination des paramètres pédologiques et analyses chimiques)
- Le transfert de l'arsenic depuis les phases solides vers la fraction aqueuse (chapitre IV) a été évalué *via* plusieurs approches : une estimation du **relargage potentiel de l'arsenic** au cours du lessivage des réservoirs solides (suivi physico-chimique des eaux de ruissellement et solutions de sol, tests de lessivage en colonne et extractions en batch), un suivi des **variations spatio-temporelles** de l'arsenic dissous à l'échelle du bassin versant afin d'identifier les sources d'arsenic contribuant à la composition chimique des eaux de surface et, l'étude de l'**oxydation de l'arsenic** dans les réservoirs aqueux par les populations bactériennes.

Ainsi en conclusion (chapitre V), cette étude conjointe des réservoirs solides et dissous (incluant une composante biologique) permettra d'établir le comportement de l'arsenic à l'échelle du bassin versant. Un schéma de synthèse comportant les concentrations en arsenic dans les différents réservoirs sera proposé en mettant en évidence les processus de mobilisation de l'arsenic impliqués et leur importance dans un environnement non-impacté par des activités minières. A l'issue de cette étude, plusieurs perspectives peuvent être envisagées comme la quantification des différentes sources naturelles, le rôle des micro-organismes présents dans les réservoirs solides sur le cycle biogéochimique de l'arsenic et l'estimation des impacts miniers.



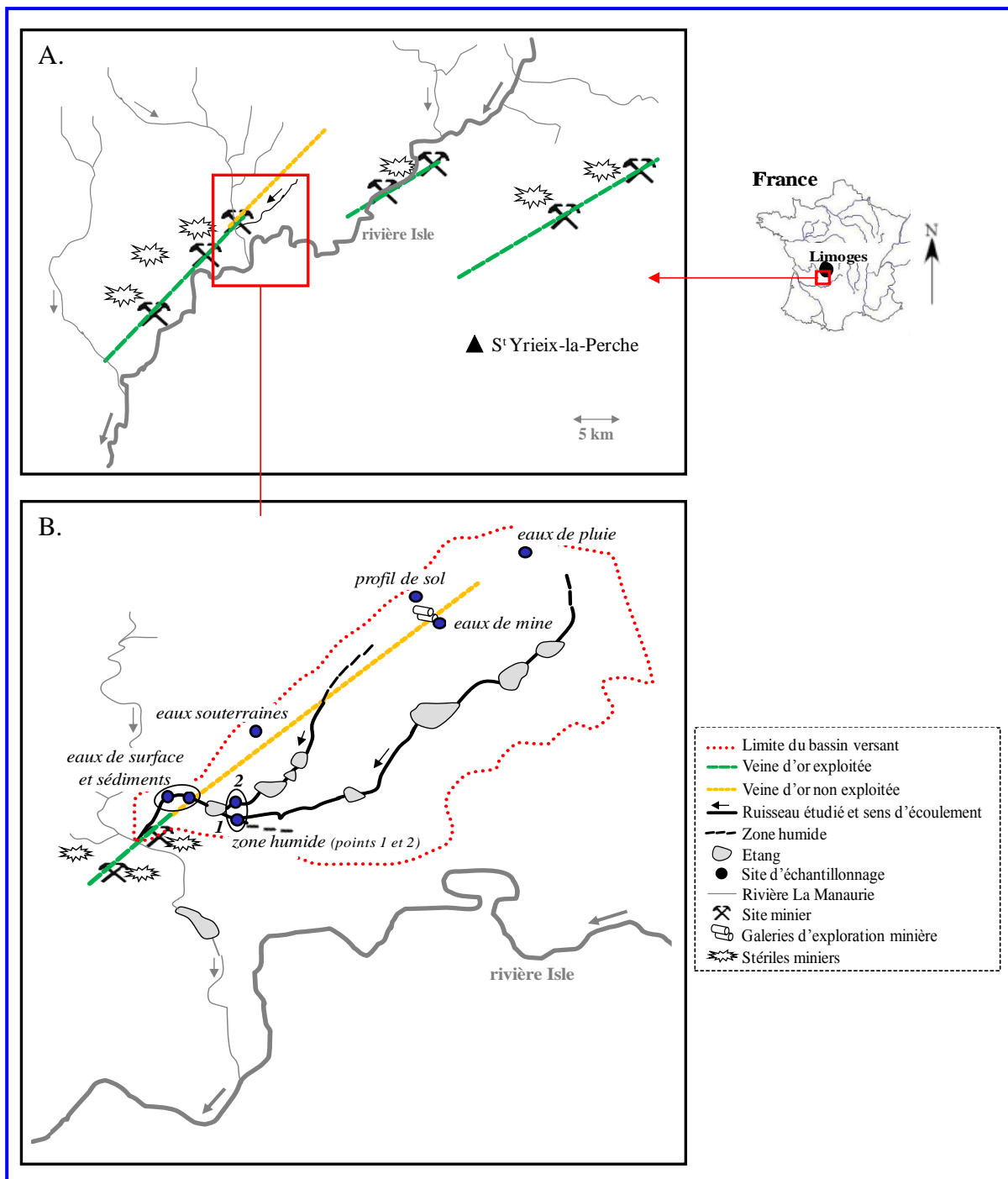
## Chapitre II



*Matériels utilisés pour le suivi des teneurs en As dans les compartiments aqueux et solide du bassin versant.*

## DEMARCHE METHODOLOGIQUE

*Ce travail de recherche s'est articulé autour de plusieurs approches : la caractérisation des porteurs d'arsenic, la stabilité de ces derniers, le transfert de l'arsenic depuis les réservoirs solides vers les eaux via des processus physico-chimiques et biologiques. Ce chapitre rassemble les principales caractéristiques du bassin versant étudié ainsi que les campagnes d'échantillonnage et les méthodes utilisées pour le suivi du transport des éléments (en particulier l'arsenic) à l'échelle du bassin versant, les méthodes d'analyses chimiques et minéralogiques pour le bilan géochimique des éléments traces et la spéciation de l'arsenic.*



**Figure 7.** Localisation des différentes veines aurifères du district minier de Saint-Yrieix-la-Perche dans le bassin versant amont de l'Isle (A) et localisation du bassin versant étudié avec les différents points d'échantillonnage (B).

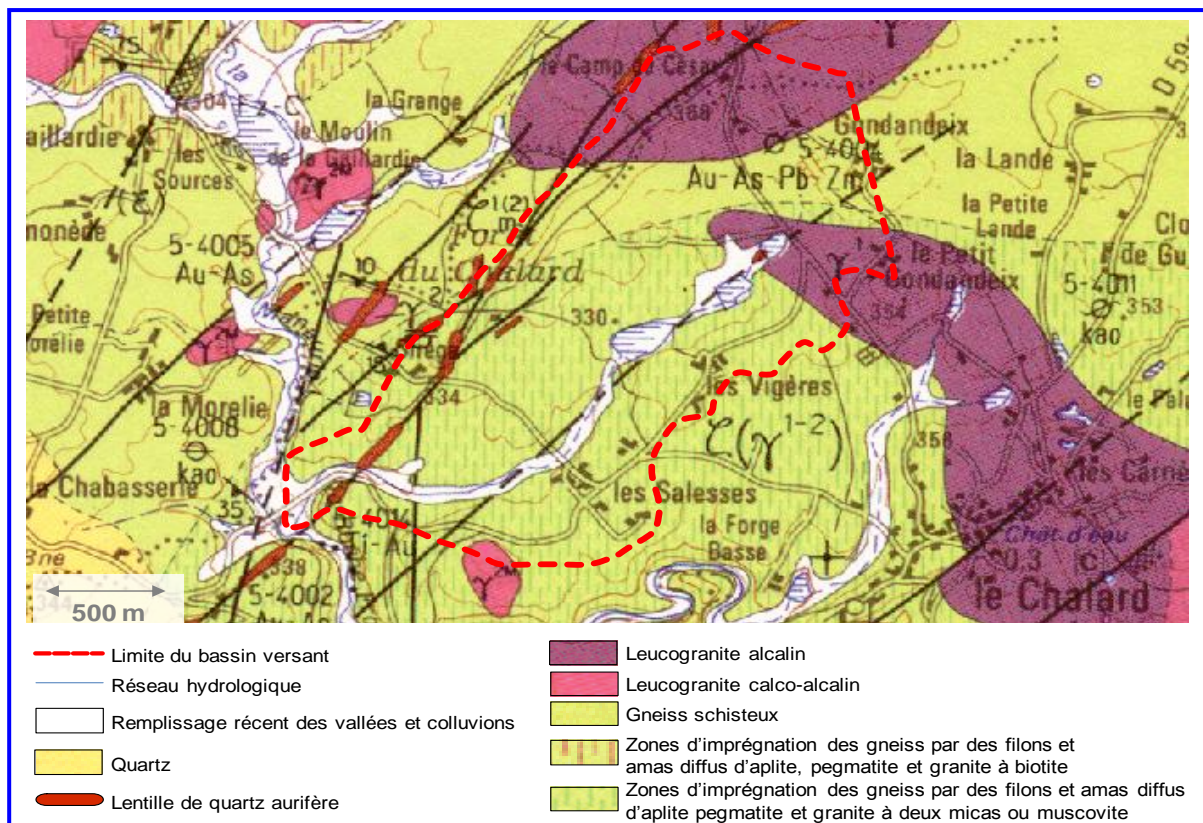
## II.1. Travail de terrain

### II.1.1. Site d'étude

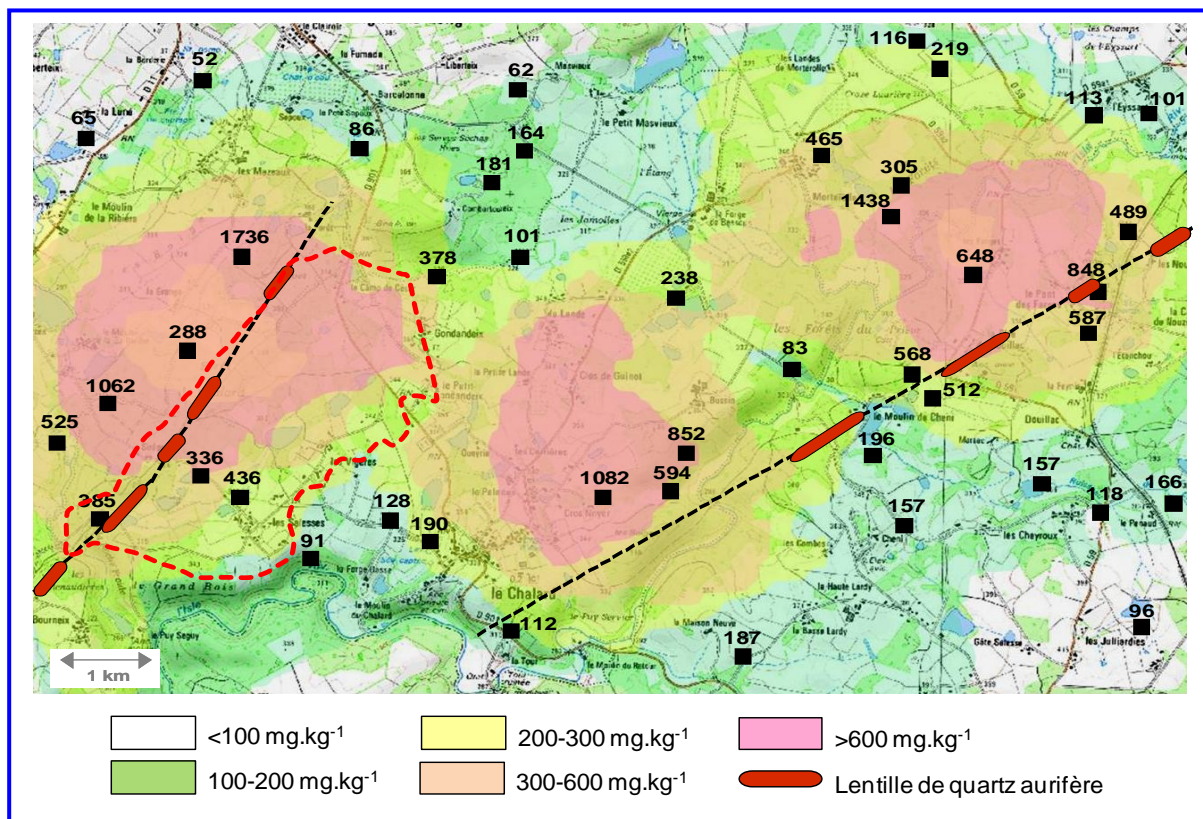
Le site d'étude se trouve dans le district aurifère de Saint-Yrieix-la-Perche localisé dans le bassin de la Garonne à environ 50 km au sud de Limoges (Haute-Vienne, 87 ; Figure 7). Ce district a eu une exploitation minière importante pendant l'époque gallo-romaine (Cauuet, 1999), puis plusieurs sites ont repris une activité au XX<sup>ème</sup> siècle, avec la société des Mines du Bourneix de 1982 jusqu'en 2001, date de la fermeture de la dernière mine d'or française du Limousin. Des estimations faites à partir d'un recensement des aurières et tenant compte de leurs caractéristiques (grandeur, outils d'exploitation utilisés...) permettent de dire que les Gaulois auraient produit près de 69 tonnes d'or en admettant une teneur moyenne de 20 g d'or par tonne de minerai sur les 1207 aurières inventoriées (Cauuet, 2002). Au cours du 20<sup>ème</sup> siècle, l'activité minière a extrait 37 tonnes d'or et plusieurs millions de tonnes de déchets miniers ont été produits (Nicaud, 2001). A ce jour, cette activité a disparu et de nombreux petits sites miniers ont été abandonnés en l'état présentant peu de travaux de réhabilitation impliquant des risques de pollution pour l'environnement. En revanche, les grands sites exploités après 1980 ont été réhabilités : les sites du Bourneix, Laurieras et Chéni dont les mines à ciel ouvert sont partiellement comblées, la topographie remodelée et les surfaces revégétalisées, et les ouvertures des mines souterraines ont été obturées (Guiollard, 2000).

Les filons minéralisés coupent le socle hercynien composé de roches granitiques et métamorphiques (gneiss schisteux) (Figure 8). La minéralisation aurifère est liée à des processus hydrothermaux dans les fractures où se mettent en place les filons de quartz aurifères (Floc'h, 1983). Le minerai est donc constitué d'une gangue de quartz et de sulfures (FeAsS et FeS<sub>2</sub>). L'or, un élément chalcophile, se présente sous forme de paillettes et de toutes petites pépites dans les minéralisations sulfurées et quartziques (Belkibir *et al.*, 2004 ; Cumenge and Robellaz, 2008). Même si les extractions minières ont accentué de manière conséquente la pollution des eaux de surface et souterraines en augmentant à la fois les surfaces et le temps de contact entre les eaux et les veines minéralisées, celle-ci est aussi d'origine naturelle. Par exemple, l'oxydation des sulfures arséniés (Horowitz and Elric, 1990 ; Craw *et al.*, 2003 ; Corkhill and Vaughan, 2009) peut provoquer la libération de l'arsenic et son transfert dans les sols, les eaux... Cette pollution en arsenic peut affecter de nombreux





**Figure 8.** Carte géologique du bassin versant étudié à proximité du Chalard (Chenevoy *et al.*, 1990 ; feuille de Nexon extraite du site infoterre.brgm.fr).



**Figure 9.** Distribution spatiale de l'arsenic dans les horizons de sol superficiels le long des veines de quartz minéralisées. Les nombres en noir représentent les teneurs en arsenic exprimées en  $\text{mg.kg}^{-1}$  mesurées par le BRGM (données en ligne sur le site infoterre.brgm.fr).



compartiments : les sols, les sédiments, les eaux de surface et souterraines, les poissons et les végétaux (bryophytes terrestres et aquatiques). Par exemple, les teneurs en arsenic varient de 104 à 263 mg.kg<sup>-1</sup> dans les bryophytes *Fontinalis antipyretica* prélevées sur le district minier de Saint-Yrieix-la-Perche (Goursolle *et al.*, 2008).

Le site concerné est un petit bassin versant de 1,5 km<sup>2</sup> (Figure 7). Il a été étudié dans le but de bien contraindre toutes les entrées possibles d'arsenic vers les eaux de surface. Il n'a pas fait l'objet d'exploitations mais seulement d'explorations sommaires. En effet, seules quelques explorations sommaires ont été réalisées. Localisé à une altitude de 300-375 m avec une pente moyenne de 10%, ce bassin versant représente donc le fonctionnement naturel d'une anomalie géochimique en arsenic avec un fond pédo-géochimique contenant 120 mg.kg<sup>-1</sup> dans les sols (Chéry and Gateau, 1998), un bruit de fond naturel contenant 70 mg.kg<sup>-1</sup> dans la fraction <63 µm des sédiments de fond (Grosbois *et al.*, 2007) et 9 ± 2 µg.L<sup>-1</sup> dans les eaux de surface (Grosbois *et al.*, 2009). A l'échelle du bassin de l'Isle, la distribution spatiale de l'arsenic dans les horizons de sol superficiels suit les veines minéralisées, variant de 250 à 500 mg.kg<sup>-1</sup> (Figure 9), ce qui est 2 à 4 fois plus élevé que le fond géochimique (Chéry and Gateau, 1998).

Le site est à 70% forestier avec 90% d'arbres à feuilles caduques (principalement *Castanea sativa*) et 10% de conifères (principalement *Pinus silvestris*). Le climat est de type océanique continental avec :

- des températures moyennes de 5°C en hiver et de 19°C en été (années 2007-2008, données de la base de données climattheque.meteo.fr),
- des précipitations annuelles autour 1300 mm (années 2007-2008, données de la climattheque.meteo.fr), correspondant à des années plutôt humides,
- un pH des eaux de pluie de 5,6 ± 0,9 (n = 23, cette étude),
- un pH des eaux de ruissellement de 4,8 ± 0,3 (n = 13, cette étude).

Le débit moyen annuel durant les deux années hydrologiques étudiées (2006-2007 et 2007-2008) est de 46 dm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (n = 47) avec un minimum de 11 dm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> en juillet 2008 et un maximum de 136 dm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> en mars 2007. La période des faibles débits dure de juillet à novembre avec des débits moyens de 21 et 24 dm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> pour 2006-2007 et 2007-2008, respectivement, ce qui est environ 3 fois plus faible que durant la période des forts débits observés de décembre à juin (67 et 62 dm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> pour 2006-2007 et 2007-2008, respectivement).

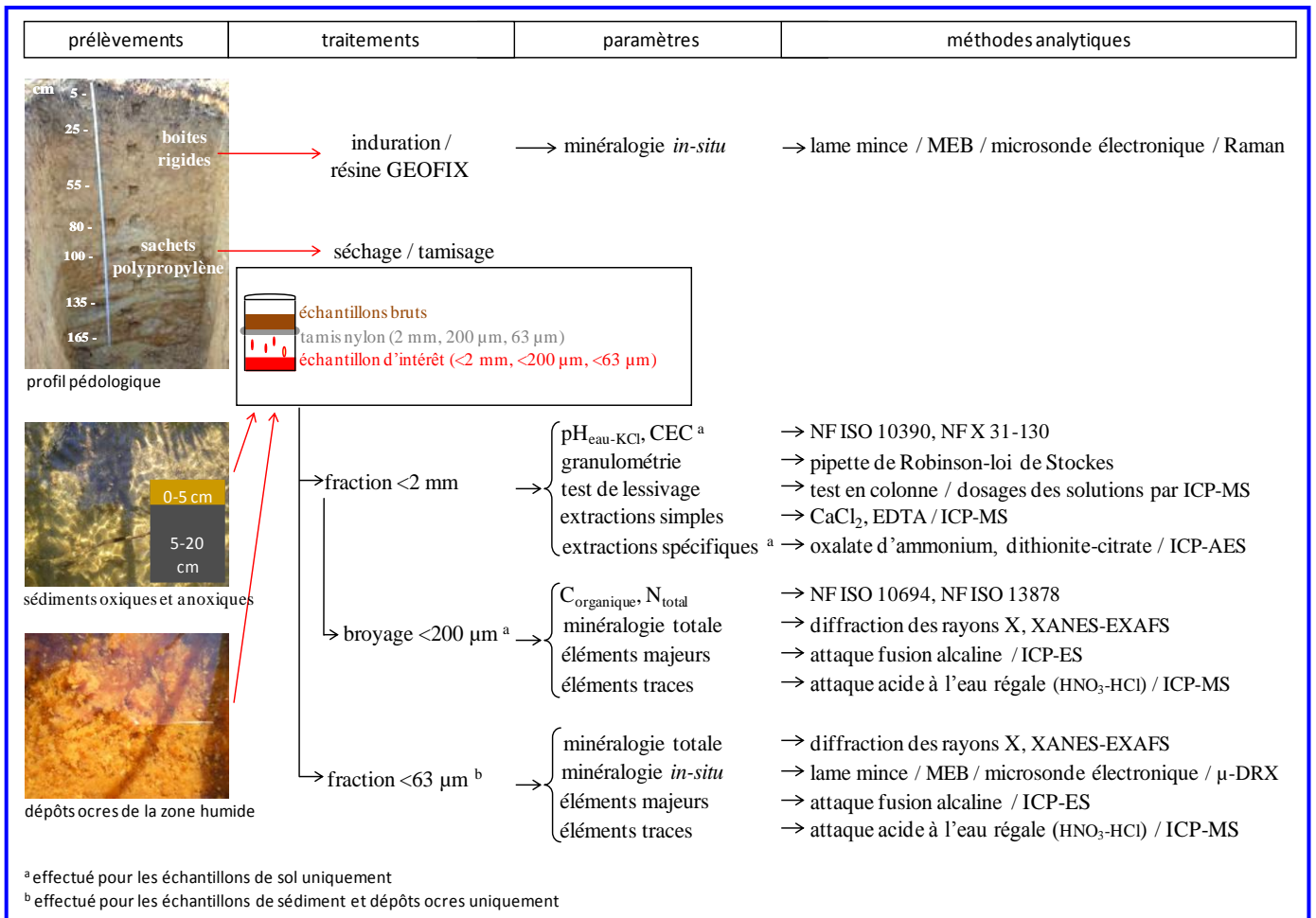


Figure 10. Démarche méthodologique pour les échantillons solides étudiés.

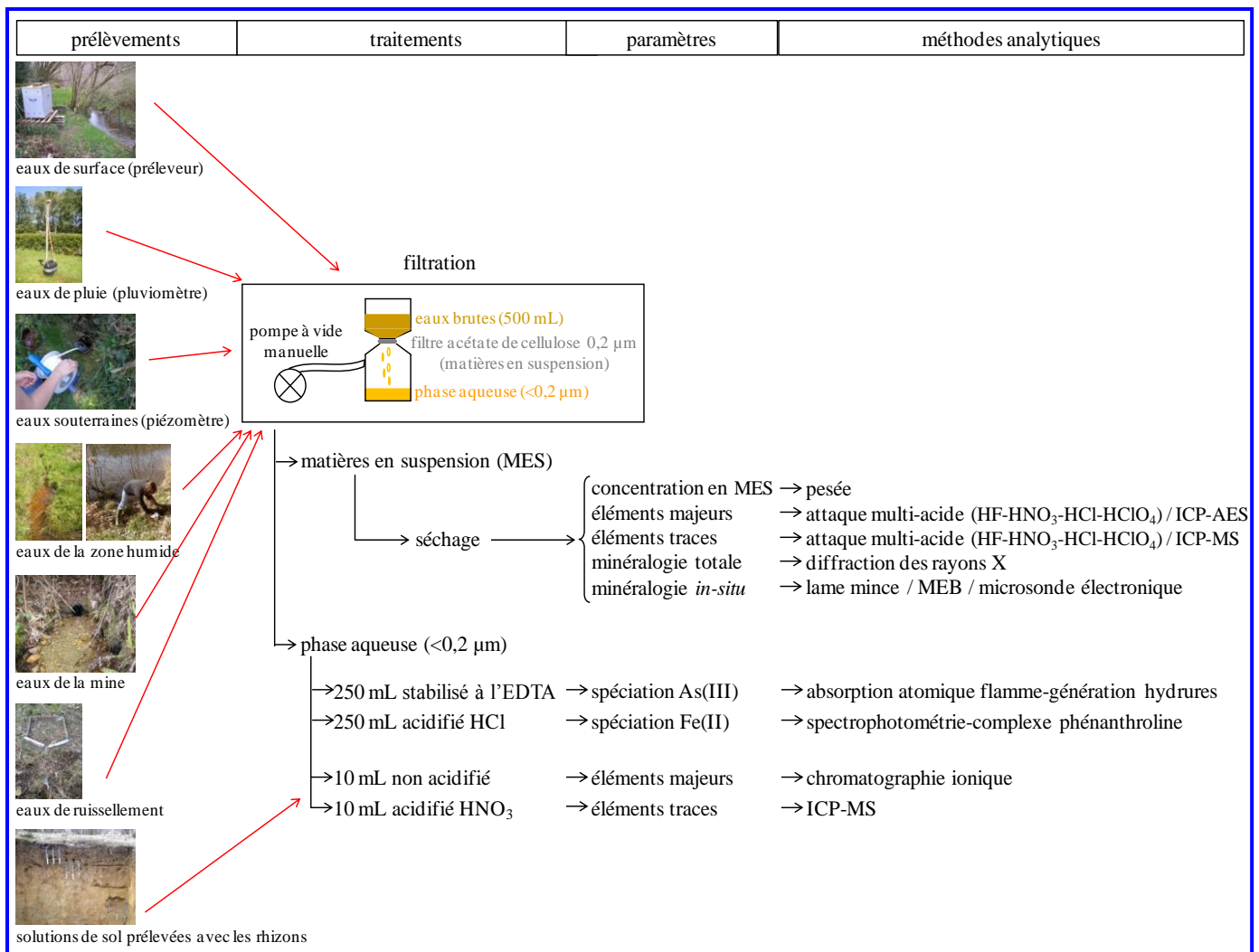
### II.1.2. Prélèvement des réservoirs solides

Deux principaux réservoirs solides (horizons de sol et sédiments) ont été étudiés afin de pouvoir caractériser les phases porteuses et d'évaluer leur contribution aux eaux de surface au cours de leur lessivage (Figure 10).

Un profil pédologique a été creusé en décembre 2006 en haut d'une pente (altitude de 360 m) sous couvert forestier dans le but de minimiser les transferts latéraux de la distribution des éléments traces. Le sol est développé sur une roche mère granitique qui se situe à plus de 4 m de profondeur et par conséquent celle-ci n'a pas pu être observée en place. Seule la saprolite a été échantillonnée. Cependant, des échantillons de roche mère, présentant un début d'altération, ont été prélevés en surface au niveau de la fosse pédologique. Ces échantillons ont été par la suite broyés et tamisés sur un tamis en Nylon de 200  $\mu\text{m}$  pour les analyses. Chaque horizon de sol a été échantillonné et collecté dans des sachets en polypropylène. Après avoir été séchés à température ambiante au laboratoire, les échantillons de sol ont été légèrement désagrégés dans un mortier en agate (préalablement lavé à l'acide nitrique 10%) puis tamisés sur un tamis en Nylon de 2 mm pour enlever les fragments grossiers principalement organiques. Cette fraction  $<2$  mm a été broyée et tamisée sur un tamis Nylon de 200  $\mu\text{m}$  pour les analyses. En parallèle, des prélèvements des horizons ont été effectués en enfonçant des boîtes en plastique rigide à différentes profondeurs du profil pédologique dans le but de conserver la structure du sol et d'en faire des lames minces.

Les sédiments du ruisseau principal ont été échantillonnés en juin 2007. Deux couches de sédiments ont été prélevées : 0-5 cm de profondeur correspondant à la partie oxygène et 5-20 cm de profondeur correspondant à la partie plus anoxique. Toutes deux ont été collectées dans des flacons en polypropylène préalablement lavés à l'acide nitrique 10%. Au laboratoire, les échantillons de sédiments ont été divisés en deux : une partie séchée à l'air à température ambiante et l'autre partie lyophilisée, cela pour chacune des couches. Ensuite, ils ont été tamisés sur un tamis Nylon de 63  $\mu\text{m}$  dans le but de limiter les effets granulométriques sur les concentrations totales en éléments (Horowitz, 1991 ; Thomas and Meybeck, 1992), en condition ambiante pour ceux séchés à l'air et en atmosphère inerte (sous azote dans une boîte à gants) pour ceux qui ont été lyophilisés.

Afin de déterminer l'assemblage argileux dans les horizons de sol et les sédiments, la fraction  $<2$   $\mu\text{m}$  a été séparée en utilisant la méthode à la pipette de Robinson (Robinson,



**Figure 11.** Démarche méthodologique pour les échantillons de réservoirs aqueux étudiés.

1922) qui consiste à récupérer la fraction argileuse par sédimentation selon la loi de Stokes à 20°C.

### II.1.3. Suivi spatio-temporel des réservoirs aqueux

Les eaux et matières en suspension du ruisseau ont été prélevées 1 fois par semaine dans des bouteilles en plastique de 2 L préalablement lavées à l'acide nitrique 10%, d'octobre 2006 à décembre 2007 puis de façon journalière avec l'installation d'un système de prélèvement automatique (SIGMA 900) de janvier 2008 à décembre 2008 (Figure 11). Le prélèvement automatique consiste à un échantillonnage d'eau de 120 mL toutes les 3 h pendant 24h soit au final 8 sous-échantillons sont collectés ensemble dans un flacon en polypropylène de 1 L préalablement lavé à l'acide nitrique 10%. Un flacon représente alors un échantillon composite de 24 h permettant d'intégrer les variations journalières dans la composition chimique des eaux de surface. Le préleveur automatique contient 24 flacons soit 24 jours de prélèvement, donc les premiers flacons restent plusieurs jours sur le terrain avant d'être analysées. Un contrôle de la sorption des matières en suspension sur les flacons a été effectué en laissant un flacon en polypropylène de 1 L préalablement lavé à l'acide nitrique 10% dans le préleveur automatique durant la période des 24 jours suivant le remplacement des flacons et le même jour un autre échantillon est prélevé puis traité directement en arrivant au laboratoire. Les résultats sur la sorption des particules sur ces deux types de prélèvements ont montré une différence <10% pour les concentrations en matières en suspension et ceci sous les conditions atmosphériques.

Afin de pouvoir évaluer la contribution des différents apports en éléments dissous à l'échelle du bassin versant, d'autres types d'eau ont été également échantillonnés (Figure 11).

Les eaux de pluie ont été collectées environ 1 fois par mois (donc un échantillon correspond au cumul d'un mois de pluie) à l'aide d'un pluviomètre dans un bidon opaque en polyéthylène haute densité de 10 L préalablement lavé à l'acide nitrique 10% de janvier 2007 à février 2009. Le pluviomètre est un entonnoir de 21 cm de diamètre relié à un tuyau en PVC permettant de véhiculer les eaux de pluie à l'intérieur du bidon opaque afin de limiter tout développement biologique.

Les eaux souterraines ont été collectées mensuellement de janvier 2007 à décembre 2008 dans un piézomètre implanté jusqu'à 50 m de profondeur et présentant un diamètre de 4,5 cm. Celui-ci est situé sur le petit bassin versant à une altitude de 334 m. L'échantillonnage

a été effectué en utilisant un système de prélèvement à clapet anti-retour à bille en polypropylène connecté à un tuyau de 1,7 cm de diamètre interne et de 60 cm de longueur permettant de prélever à chaque fois 500 mL. A chaque prélèvement, le niveau piézométrique des eaux souterraines a été relevé avec une sonde piézométrique.

Une zone humide représentative d'un mélange d'eaux souterraines et de deux rus (Figure 7) a été observée en amont du ruisseau. Les prélèvements d'eau ont été effectués en 2 endroits différents (mentionnés points 1 et 2) une à deux fois par mois de janvier 2007 à décembre 2008 excepté pendant la période estivale au cours de laquelle la zone humide 2 était parfois asséchée. Les échantillons d'eau ont été collectés dans des flacons en polypropylène de 500 mL préalablement lavés à l'acide nitrique 10%. Durant la période de faibles débits, des précipités de couleur ocre se formaient sur les berges des deux sources de la zone humide. Ceux-ci ont été prélevés à plusieurs reprises afin de les caractériser minéralogiquement et de déterminer leur composition chimique. L'échantillonnage consiste en un prélèvement des précipités floconneux fraîchement formés à l'aide d'un système d'aspiration manuel permettant de recueillir un maximum de précipité directement dans un flacon en polypropylène. Par la suite, ces échantillons ont été séchés au laboratoire à température ambiante sous hotte dans un bac plastique préalablement lavé à l'acide nitrique 10% puis broyés dans un mortier en agate.

Les eaux « de mine » correspondent à la sortie des eaux circulant dans les anciennes galeries de prospection partiellement rebouchées à l'heure actuelle. Un prélèvement mensuel a été effectué de mai 2007 à décembre 2008. Les échantillons d'eau ont été recueillis dans des flacons en polypropylène de 500 mL.

Les eaux de ruissellement ont été collectées dans la forêt du Chalard à proximité de la fosse pédologique environ une fois par mois d'avril 2008 à février 2009. Le dispositif consiste en une surface de 50 cm x 50 cm délimitée par des planches en bois recouvertes de film alimentaire. A l'extrémité de cette zone se trouve un tuyau en PVC collectant les eaux de ruissellement dans un flacon opaque en polypropylène de 600 mL préalablement lavé à l'acide nitrique 10% enterré dans le sol.

Les solutions de sol ont été collectées en installant des rhizons dans 5 horizons de sol de mars 2007 à février 2009. Les rhizons utilisés étaient de type SMS (Soil Moisture Samplers) et étaient constitués d'un tube polymère poreux hydrophile d'une longueur de 10 cm avec une porosité comprise entre 0,1 et 0,2  $\mu\text{m}$ . Ces rhizons étaient ensuite connectés à des tuyaux en PVC de 90 cm de longueur et de 2,5 cm de diamètre afin de pouvoir les installer à l'horizontal dans le profil de sol. La récupération des échantillons de solution de sol

a été effectuée par aspiration directe au moyen de seringues hypodermiques. Ce système de prélèvement des solutions de sol présente plusieurs avantages :

- méthode non-destructrice
- faible perturbation mécanique de la structure du sol
- faible volume mort (<0,5 mL)
- processus de sorption minimisés sur le polymère inerte
- porosité inférieure ou égale à 0,2 µm (prélèvement de bactéries réduit).

Les solutions de sol ont été collectées à partir d'octobre 2007 après six mois de stabilisation *in situ* des rhizons correspondant aux premiers prélèvements des eaux recueillis.

Pour toutes les eaux échantillonnées (excepté les solutions de sol), la fraction dissoute a été séparée des matières en suspension par filtration des eaux (250 ou 500 mL) à travers un filtre d'acétate de cellulose (Sartorius) de porosité 0,2 µm. Les filtres ont été mis à sécher à température ambiante pendant 48 h sous une hotte. La fraction dissoute a été divisée en deux parties : 10 mL non acidifié pour les dosages des éléments majeurs et 10 mL acidifié avec de l'acide nitrique ultrapure (1%, v/v) pour les dosages des éléments traces (stockés à 4°C dans des tubes en polypropylène jusqu'aux analyses).

A chaque prélèvement, les paramètres physico-chimiques (pH, potentiel d'oxydo-réduction, conductivité électrique, température et teneur en oxygène dissous) des différents types d'eau ont été mesurés *in situ* en utilisant les électrodes WTW. De plus, pour les eaux de surface, les eaux de la zone humide et les eaux minières, le débit a été déterminé en mesurant la vitesse du courant grâce à un courantomètre (Nautilus C2000) en un point (largeur <80 cm et profondeur <30 cm), la comparaison avec des transects définis par plus de points dans le ruisseau ont donné des valeurs de débit similaires. Le débit a donc été obtenu par la formule suivante :

$$Q = L \times P \times C \times 1000$$

- Q est le débit exprimé en  $\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- L est la largeur du cours d'eau exprimé en m,
- P est la profondeur de la colonne d'eau exprimé en m,
- C est la vitesse du courant exprimé en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Durant l'année 2008, un suivi de l'état d'oxydation de l'arsenic et du fer a été fait mensuellement. Pour cela, 500 mL d'eau filtrés et non filtrés ont été acidifiés avec de l'acide chlorhydrique (HCl) 2 M (1%, v/v) pour les dosages de Fe(II)/(III) dissous et particulaire et 500 mL d'eau filtrés ont été stabilisés avec de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) à 50 g.L<sup>-1</sup> (1%, v/v) puis acidifié à un pH compris entre 3,3 et 3,5 avec de l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) 8 M pour les dosages d'As(III) dissous.

## II.2. Méthodes analytiques

### II.2.1. Détermination des paramètres pédologiques

#### **pH<sub>eau</sub> et pH<sub>KCl</sub> du sol**

Le protocole utilisé pour la mesure du pH<sub>eau</sub> et du pH<sub>KCl</sub> dans les sols est celui de la norme NF ISO 10390. Il consiste à mettre en contact 5 g de sol avec 25 mL d'eau milliQ ou de KCl 1 mol.L<sup>-1</sup>. La suspension est ensuite agitée pendant 5 min et laissée au repos pendant 2 heures. Le pH a été mesuré à l'aide d'une électrode de verre combinée HANNA Instruments.

#### **Carbone organique (C<sub>org</sub>) et azote total (N<sub>total</sub>)**

La détermination de la teneur en carbone organique a été effectuée selon la norme NF ISO 10694 et repose sur la transformation du carbone en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) avec une combustion à 1000°C en présence d'oxygène. Le gaz carbonique est ensuite séparé par chromatographie en phase gazeuse et quantifié à l'aide d'un catharomètre.

Le protocole utilisé pour la détermination de la teneur en azote totale dans les sols est celui de la norme NF ISO 13878 qui consiste, comme pour le carbone organique, à la transformation de l'azote total en diazote à une température de 1000°C en présence d'oxygène. Après séparation du diazote par chromatographie en phase gazeuse, la teneur est quantifiée à l'aide d'un catharomètre.

#### **Capacité d'Echange Cationique (CEC)**

La capacité d'échange cationique d'un sol est la quantité totale de cations que celui-ci peut retenir sur son complexe adsorbant. Elle permet donc d'estimer le potentiel de fixation des cations échangeables mais aussi d'apprécier les possibilités d'échanges de cations entre sol et plante via la solution de sol. La mesure de la CEC a été réalisée selon la norme NF X



31-130. Pour cela, 2,5 g d'échantillon de sol ont été mis en contact avec 50 mL de solution de chlorure de cobaltihexamine ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ) à  $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  car l'ion cobaltihexamine présente une forte capacité d'échange. Le dosage de l'ion cobaltihexamine a été effectué par spectrophotométrie car celui-ci absorbe à une longueur d'onde de 475 nm et les différents cations échangeables (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn et Al) ont été dosés par ICP-AES.

### **Séparation des fractions granulométriques**

L'analyse granulométrique a été effectuée afin d'en déduire la texture de l'échantillon solide (sol ou sédiment) en utilisant le diagramme triangulaire des textures. Les échantillons ont été séparés en 5 fractions granulométriques (classes de particules selon la norme NF X 31-107) :

- 200 à 2000  $\mu\text{m}$  = sables grossiers
- 50 à 200  $\mu\text{m}$  = sables fins
- 20 à 50  $\mu\text{m}$  = limons grossiers
- 2 à 20  $\mu\text{m}$  = limons fins
- $<2 \mu\text{m}$  = argiles.

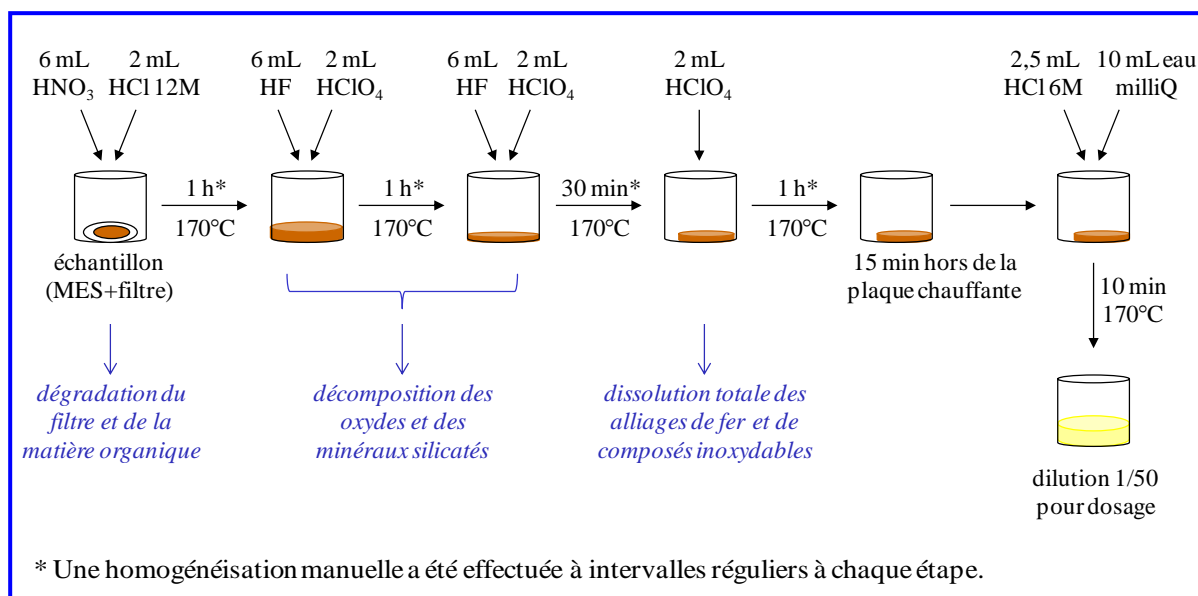
Le protocole de séparation des fractions granulométriques a été réalisé selon deux méthodes complémentaires. La prise d'échantillon était de 10 g de sol ou de sédiment sec  $<2 \text{ mm}$ . Les fractions sables grossiers et sables fins ont été séparées par tamisage humide (tamis en nylon de mailles 200 et 50  $\mu\text{m}$ ) après dispersion des échantillons par ultrasons. La détermination des fractions  $<50 \mu\text{m}$  a été faite par sédimentation des particules selon la loi de Stokes avec collection des fractions à la pipette de Robinson (mise en allonge avec 1 L d'eau).

## II.2.2. Composition chimique des réservoirs solides et aqueux

### **Mise en solution des éléments par des attaques acides**

Le but de cette étape est de mettre en solution la totalité des éléments chimiques à analyser par dissolution de la matrice solide. Plusieurs protocoles de minéralisation ont été utilisés pour l'analyse des divers éléments étudiés.

- Attaque multi-acide : Ce protocole de minéralisation a été utilisé pour déterminer les teneurs en éléments majeurs et en éléments traces dans les matières en suspension. L'attaque multi-acide (acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ , acide perchlorique  $\text{HClO}_4$ , acide fluorhydrique  $\text{HF}$ ) a été



**Figure 12.** Etapes du protocole de minéralisation par attaque multi-acide des échantillons de matières en suspension recueillies sur des filtres d'acétate de cellulose de porosité 0,2 µm séchées à l'air.

**Tableau 1.** Méthodes analytiques utilisées pour la détermination des éléments dans les différents réservoirs solides et aqueux.

échantillon	traitement	dosage	méthode utilisée
eaux (<0,2 µm)	filtration-acidification HNO <sub>3</sub>	éléments traces	ICP-MS (BRGM, Orléans)
	filtration	éléments majeurs	chromatographie ionique (GRESE, Limoges)
matières en suspension	attaque multi-acide	éléments traces	ICP-MS (BRGM, Orléans)
		éléments majeurs	ICP-AES (BRGM, Orléans)
sédiments (<63 µm) sols (<2mm)	eau régale	éléments traces	ICP-MS (ACME lab, Vancouver-Canada)
	fusion alcaline	éléments majeurs	* ICP-ES (ACME lab, Vancouver-Canada)
		terres rares	ICP-MS (ACME lab, Vancouver-Canada)

\* ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy)

réalisée sur des matières en suspension séchées sur filtres d'acétate de cellulose. En parallèle, des blancs de filtres ont été minéralisés dans les mêmes conditions afin de comparer les concentrations filtres et échantillons. Les différentes étapes de la minéralisation sur plaque chauffante sont illustrées dans la Figure 12 et ont été réalisées sous hotte au laboratoire GRESE de l'Université de Limoges.

- Attaque eau régale : Ce protocole de minéralisation a été utilisé pour déterminer les teneurs en éléments traces dans les sols et les sédiments. L'attaque consiste à minéraliser 0,5 g d'échantillon avec 3 mL HCl, HNO<sub>3</sub>, eau distillée H<sub>2</sub>O à 95°C pendant 1 heure. Cette minéralisation a été réalisée par ACME analytical laboratories (Vancouver, Canada).
- Attaque fusion alcaline : Ce protocole de minéralisation (NF ISO 14869-2) a été utilisé pour déterminer les teneurs en éléments majeurs et en terres rares dans les sols et les sédiments. L'attaque consiste à minéraliser 0,25 g d'échantillon par fusion alcaline à 1000°C pendant 30 minutes avec 80% de métaborate de lithium (LiBO<sub>2</sub>) et 20% de tétraborate de lithium (LiB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>). Cette minéralisation a été réalisée par ACME analytical laboratories (Vancouver, Canada).

### **Dosages des éléments dans les différents réservoirs**

Plusieurs méthodes analytiques ont été utilisées pour la détermination des teneurs en éléments majeurs et traces (Tableau 1). Le choix des différentes méthodes de dosage a été basé sur les caractéristiques des appareils telles que la sensibilité, les types de détecteurs, l'existence d'interférence inter-élémentaire et la possibilité d'une analyse multi-élémentaire.

Pour les méthodes ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) et ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry), le principe de base de l'analyse est le même. C'est une analyse multi-élémentaire par nébulisation des échantillons injectés dans une torche à plasma d'argon (ICP), induisant l'ionisation des éléments contenus dans la solution par transfert d'énergie. Dans le cas de l'ICP-AES, l'émission d'un rayonnement (à une longueur d'onde caractéristique de chaque élément que l'on cherche à doser) est analysée par un spectromètre d'émission atomique. Dans le cas de l'ICP-MS, c'est un spectromètre de masse qui discrimine les isotopes de chaque élément ionisé. Les limites de détection de l'ICP-MS étaient de 0,2 µg.L<sup>-1</sup> pour les éléments dosés en



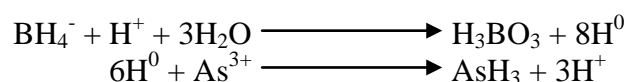
infratraces et de 0,02 mg.L<sup>-1</sup> pour le fer. En ce qui concerne l'ICP-AES, celles-ci étaient de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> pour les éléments majeurs dosés.

La chromatographie ionique utilisée (Dionex DX-120) possède un détecteur de type conductimétrique. Elle est équipée d'une colonne échangeuse de cations CS 12 et d'une colonne échangeuse d'anions AS 23. Le principe consiste à injecter l'échantillon (volume d'injection = 100 µL) à l'intérieur d'un flux éluant constitué par une solution d'acide de méthane sulfonique (CH<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S, 20 mM) pour les cations et par une solution de carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 9 mM) pour les anions avec un débit du chromatographe de 1 mL.min<sup>-1</sup>. Les différents ions traversent alors les colonnes respectives qui vont les séparer en fonction de leur affinité avec les sites échangeurs. Un détecteur conductimétrique associé à un ordinateur permet d'enregistrer les chromatogrammes présentant les pics d'éluion à différents temps spécifiques d'un ion donné. Une gamme d'étalonnage différente selon l'élément (Cl<sup>-</sup> : 0,75-1,5 mg.L<sup>-1</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : 2,5-5 mg.L<sup>-1</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : 3,75-7,5 mg.L<sup>-1</sup>, Na<sup>+</sup> : 1,0-2,0 mg.L<sup>-1</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : 2,0-4,0 mg.L<sup>-1</sup>, K<sup>+</sup> : 3,0-6,0 mg.L<sup>-1</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> : 5,0-10,0 mg.L<sup>-1</sup>) a permis ensuite d'associer la surface du pic à la concentration de l'ion considéré avec une limite de détection de 0,01 mg.L<sup>-1</sup> pour tous les éléments.

Pour certains types d'eau (en particulier les solutions de sol), le carbone organique dissous a été dosé en utilisant un COTmètre (Dohrmann Phoenix 8000). Le principe repose sur un système d'oxydation chimique par voie humide. L'échantillon est simultanément exposé aux ions persulfates et aux radiations UV puis le CO<sub>2</sub> produit est balayé par un courant de gaz inerte (azote) vers le détecteur à infrarouge non dispersif. Le signal du détecteur est ensuite intégré et comparé à l'étalonnage (0,1 à 20 mg.L<sup>-1</sup>) pour obtenir les concentrations exprimées en mg COD.L<sup>-1</sup> d'échantillon (dont la limite de détection était de 0,1 mg.L<sup>-1</sup>).

### **Analyse de la spéciation de l'arsenic et du fer dissous**

La détermination de l'As(III) dissous a été effectuée en utilisant la génération d'hydrures suivie d'une détection par spectrométrie d'absorption atomique flamme (AAF-GH). Le principe repose sur la volatilisation de l'arsenic sous forme d'arsine AsH<sub>3</sub>, réalisée en milieu acide (acide citrique, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) et en présence d'un réducteur (tétraborohydrate de sodium, NaBH<sub>4</sub>). Ce dernier se décompose très rapidement pour donner de l'hydrogène naissant qui réduit l'analyte (As<sup>3+</sup>). La réaction d'hydruration de l'arsenic est la suivante :



**Tableau 2.** Contrôles analytiques effectués pour les analyses chimiques des différents réservoirs aqueux et solides grâce à des échantillons de référence. Pour le contrôle SLRS-4, la valeur mesurée correspond à la moyenne  $\pm$  écart type avec  $n = 4$ . Pour les 3 autres contrôles, une seule série de dosage a été effectuée ( $n = 1$ ).

élément	SLRS-4			BEN			DS7			SO-18		
	valeur certifiée	valeur mesurée	% erreur	valeur certifiée	valeur mesurée	% erreur	valeur certifiée	valeur mesurée	% erreur	valeur certifiée	valeur mesurée	% erreur
Al*	-	-	-	53,27 $\pm$ 0,42	55,53	4,2	-	-	-	75,28 $\pm$ 2,27	74,80	0,6
Ca*	-	-	-	99,17 $\pm$ 1,57	97,10	2,1	-	-	-	45,90 $\pm$ 1,36	45,69	<0,5
Fe*	103 $\pm$ 5	105 $\pm$ 4	1,9	89,88 $\pm$ 0,42	104,85	16,6	-	-	-	53,69 $\pm$ 1,61	53,34	0,5
K*	-	-	-	11,54 $\pm$ 0,17	12,33	6,8	-	-	-	18,01 $\pm$ 0,91	17,93	<0,5
Mg*	-	-	-	79,29 $\pm$ 0,48	77,31	2,5	-	-	-	20,20 $\pm$ 0,60	20,20	<0,5
Mn*	3,37 $\pm$ 0,18	3,27 $\pm$ 0,12	2,9	1,56 $\pm$ 0,31	1,56	<0,5	-	-	-	3,04 $\pm$ 0,23	3,04	<0,5
Na*	-	-	-	23,59 $\pm$ 0,30	24,67	4,5	-	-	-	27,53 $\pm$ 0,82	27,38	0,5
P*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,62 $\pm$ 0,17	3,62	<0,5
Si*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	273,64 $\pm$ 8,19	272,24	0,5
Ti*	-	-	-	15,63 $\pm$ 0,18	15,57	<0,5	-	-	-	4,13 $\pm$ 0,24	4,13	<0,5
As**	0,68 $\pm$ 0,06	0,68 $\pm$ 0,04	<0,5	1,80 $\pm$ 0,03	1,82	1,1	48,2 $\pm$ 4,7	48,5	0,6	-	-	-
Ba**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	514,0 $\pm$ 51,4	515,7	<0,5
Bi**	-	-	-	-	-	-	4,51 $\pm$ 0,27	4,20	6,8	-	-	-
Cd**	0,012 $\pm$ 0,002	0,012 $\pm$ 0,002	<0,5	0,12 $\pm$ 0,00	0,12	<0,5	6,38	6,00	5,9	-	-	-
Ce**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27,1 $\pm$ 2,7	26,9	0,7
Co**	0,033 $\pm$ 0,006	0,034 $\pm$ 0,003	3,0	60,0 $\pm$ 2,0	52,2	13,0	-	-	-	26,2 $\pm$ 2,6	27,1	3,4
Cr**	0,33 $\pm$ 0,02	0,35 $\pm$ 0,01	5,7	360 $\pm$ 12	333	7,5	-	-	-	2365 $\pm$ 73,1	2365	<0,5
Cs**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,1 $\pm$ 0,8	7,0	1,4
Cu**	1,81 $\pm$ 0,08	1,71 $\pm$ 0,02	5,5	72,0 $\pm$ 3,0	66,7	7,4	109 $\pm$ 10,1	102,9	5,6	-	-	-
Dy**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,00 $\pm$ 0,30	2,92	2,7
Er**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,84 $\pm$ 0,18	1,78	3,3
Eu**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,89 $\pm$ 0,09	0,85	4,5
Ga**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,6 $\pm$ 1,8	17,7	0,6
Gd**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,93 $\pm$ 0,29	2,89	1,4
Hf**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,8 $\pm$ 1,0	10,3	5,1
Ho**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,62 $\pm$ 0,06	0,57	8,0
La**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,3 $\pm$ 1,8	12,1	1,6
Lu**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27 $\pm$ 0,03	0,26	3,7
Mo**	0,21 $\pm$ 0,02	0,20 $\pm$ 0,01	4,7	2,80 $\pm$ 0,30	2,51	10,3	20,92 $\pm$ 1,69	19,70	5,8	-	-	-
Nb**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,9 $\pm$ 2,1	20,9	<0,5
Nd**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,0 $\pm$ 1,4	14,0	<0,5
Ni**	0,67 $\pm$ 0,08	0,62 $\pm$ 0,03	7,4	267,0 $\pm$ 7,0	269,9	1,0	56,0 $\pm$ 4,0	52,7	5,9	44 $\pm$ 8	44	<0,5
Pb**	0,086 $\pm$ 0,007	0,081 $\pm$ 0,014	5,8	4,0 $\pm$ 2,0	3,9	2,5	70,60 $\pm$ 5,01	68,60	2,8	-	-	-
Pr**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,45 $\pm$ 0,35	3,40	1,4
Rb**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28,7 $\pm$ 2,9	28,1	2,0
Sb**	0,23 $\pm$ 0,04	0,26 $\pm$ 0,02	13,0	-	-	-	5,86 $\pm$ 0,47	5,20	11,2	-	-	-
Sc**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25 $\pm$ 2	25	<0,5
Se**	-	-	-	-	-	-	3,5 $\pm$ 0,2	3,4	2,8	-	-	-
Sm**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,00 $\pm$ 0,40	2,88	7,3
Sn**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,0 $\pm$ 5,0	15,0	<0,5
Sr**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	407,4 $\pm$ 40,7	414,4	1,7
Ta**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,4 $\pm$ 0,7	7,0	5,4
Tb**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,53 $\pm$ 0,05	0,53	<0,5
Th**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,9 $\pm$ 1,0	9,9	<0,5
Tm**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,29 $\pm$ 0,03	0,25	13,7
U**	0,050 $\pm$ 0,003	0,048 $\pm$ 0,001	4,0	-	-	-	-	-	-	16,4 $\pm$ 1,6	16,5	0,6
V**	0,32 $\pm$ 0,03	0,34 $\pm$ 0,01	6,2	-	-	-	-	-	-	200 $\pm$ 20	204	2,0
W**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,1 $\pm$ 2,3	15,0	0,7
Y**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33,0 $\pm$ 3,3	32,4	1,8
Yb**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,79 $\pm$ 0,18	1,73	3,3
Zn**	0,93 $\pm$ 0,10	0,97 $\pm$ 0,05	4,3	120 $\pm$ 13	120	<0,5	411,0 $\pm$ 23,9	408	0,7	-	-	-
Zr**	-	-	-	259,7 $\pm$ 10,0	222,8	14,2	-	-	-	280,0 $\pm$ 28,0	290,3	3,7

\*exprimé en  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour SLRS-4, en  $\text{g.kg}^{-1}$  pour BEN, DS7 et SO-18

\*\*exprimé en  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour SLRS-4, en  $\text{mg.kg}^{-1}$  pour BEN, DS7 et SO-18

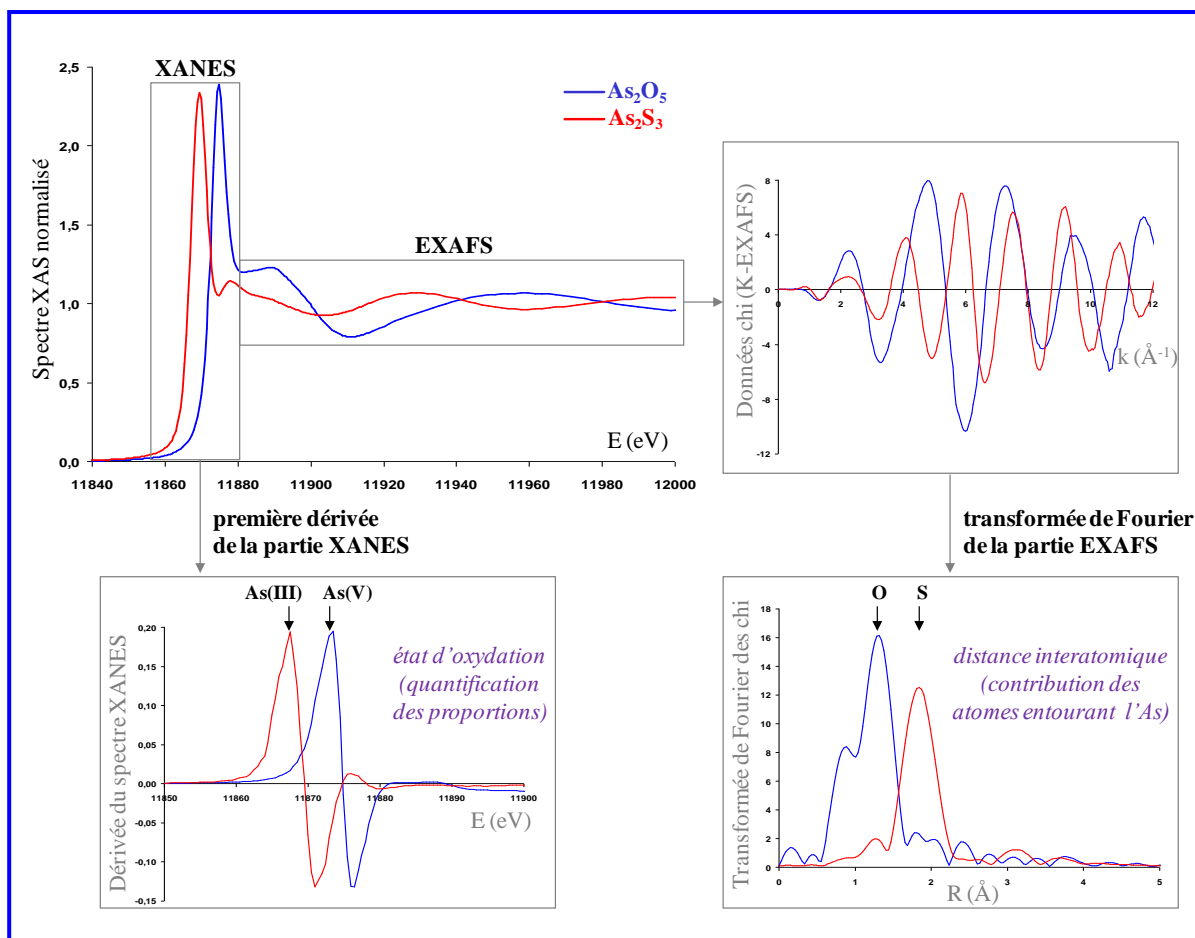
La génération d'hydrures était assurée par un système VGA (Vapour Generation Assembly, Varian VGA-77) équipé d'un séparateur gaz-liquide et d'une pompe péristaltique permettant d'acheminer séparément les solutions d'acide, de réducteur et d'échantillon. Les réactifs et les échantillons sont pompés par des tubes en Tygon à un débit de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivement. Les hydrures formés sont ensuite quantifiés à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (Varian SpectrAA 220 Flamme AAS, Université de Limoges) en utilisant une lampe à cathode creuse à l'arsenic comme source de radiation. L'argon est utilisé comme gaz vecteur pour entraîner l'arsine vers le séparateur gaz-liquide pour ensuite atteindre la cellule en quartz dans laquelle a lieu l'atomisation. La flamme utilisée était composée d'un mélange air-acétylène. Dans le but de s'affranchir des possibles interférences liées à la composition de la matrice de l'échantillon (par exemple riche en fer), la quantification a été effectuée par la méthode des ajouts dosés et non en utilisant une gamme d'étalonnage. La sensibilité de cette méthode étant élevée, ceci a permis d'obtenir une limite de détection relativement basse avec des concentrations minimales de  $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La détermination du Fe(II) dissous a été effectuée en utilisant la méthode à la phénanthroline suivie d'une détection par spectrométrie. Le principe repose sur la complexation du Fe(II) avec la phénanthroline ( $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{H}_2\text{O}$ ), réalisée en milieu tamponné (solution d'acétate d'ammonium et d'acide acétique cristallisable,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4\text{-CH}_3\text{COOH}$ ). La teneur en Fe(II) est obtenue par une mesure spectrométrique (Hach Lange DR2800) de l'absorbance du complexe rouge-orangé formé à une longueur d'onde de 510 nm. Une gamme d'étalonnage ( $0,1$  à  $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a permis ensuite d'associer l'absorbance mesurée à la concentration de l'ion considéré avec une limite de quantification de  $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### **Contrôles analytiques**

La validité des résultats a été réalisée par l'utilisation de standards caractéristiques de différents milieux (Tableau 2) :

- SLRS-4 (eau de rivière, Conseil National de Recherche, Canada) pour la mesure des éléments traces des différents types d'eau étudiés,
- BEN (basalte, Groupe International de Travail « Etalons analytiques des minéraux, minerais et roches », France) pour la mesure des éléments majeurs et traces des échantillons solides (matières en suspension),



**Figure 13.** Schéma synthétique montrant les différentes informations apportées par la spectroscopie d'absorption des rayons X avec la partie XANES permettant d'obtenir l'état d'oxydation de l'arsenic et la partie EXAFS permettant de connaître la contribution des atomes entourant l'arsenic.



- DS7 (mélange de sol et roche avec éléments additionnels, AcmeLabs Vancouver, Canada) pour la mesure des éléments traces des échantillons de sédiments, horizons de sol et roche,
- SO-18 (mélange de granite, rhyolite et basalte, AcmeLabs Vancouver, Canada) pour la mesure des éléments majeurs et terres rares des échantillons de sédiments, horizons de sol et roche.

### II.2.3. Caractérisation minéralogique des réservoirs solides

#### A- CARACTERISATION MINERALOGIQUE GLOBALE

##### **Diffraction des rayons X**

L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier la matière cristallisée et en conséquence, la nature des phases minérales présentes dans un échantillon. En effet, les phases cristallines peuvent être considérées comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses désignés par leur coordonnées (h, k, l) et séparés par des distances caractéristiques de la structure de la phase considérée. Les pics de diffraction correspondent aux interférences entre les différents plans réticulaires et peuvent être déterminés selon la loi de Bragg.

Les diffractogrammes ont été acquis sur des échantillons en poudre en utilisant une source de radiation  $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$  et un monochromateur en graphite sur un diffractomètre Siemens D5000 (Université de Limoges) selon les conditions analytiques suivantes: pas de  $0,02^\circ 2\theta$ , temps de comptage de 10 secondes par pas, sur un domaine angulaire compris entre  $3^\circ$  et  $70^\circ 2\theta$ . L'analyse des diffractogrammes obtenus a été réalisée à l'aide du logiciel X'Pert High Score Plus version 2.0.

##### **Spectroscopie d'absorption des rayons X**

Le principe de cette technique repose sur l'énergie des rayonnements X émis lors de la transition d'un électron depuis son niveau du cœur de l'atome vers un niveau du continuum (seuil d'absorption). Ces énergies sont spécifiques d'une espèce atomique donnée ce qui signifie que l'on peut spécifiquement mesurer l'environnement d'un atome d'arsenic. Comme l'énergie de l'électron éjecté dépend de l'énergie du faisceau de rayonnement X, des oscillations sont observées dans le spectre d'absorption en fonction de l'énergie (Figure 13).

La partie du spectre située dans les faibles énergies donne des informations sur l'état d'oxydation de l'arsenic et est nommée XANES (X-ray absorption near edge structure) et celle située dans des énergies plus élevées donne des informations sur les distances interatomiques vis à vis de l'arsenic ainsi que sur la nature de ces premiers voisins et est nommée EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). L'état d'oxydation a été déterminé en prenant le point d'inflexion défini comme le premier pic d'absorption maximum de la première dérivée du spectre normalisé (Figure 13). Si la partie XANES est directement utilisable sur le spectre d'absorption, la partie EXAFS est transcrite en transformée de Fourier qui permettra de mettre en évidence les contributions des atomes environnant l'arsenic et d'en déduire leur distance respective (Figure 13). La détermination de la spéciation de l'arsenic est effectuée par comparaison et modélisation des spectres échantillons par des spectres de composés standards de structure connue. L'acquisition des spectres a été réalisée en collaboration avec Suzanne Beauchemin de CANMET-MMSL au NSLS (National Synchrotron Light Source) au BNL (Brookhaven National Laboratory) à New York (Etats-Unis) sur la ligne de faisceau X11A. Pour chaque échantillon et contrôle, 3 à 6 scans ont été collectés en mode fluorescence ou transmission selon la concentration en arsenic après calibration du monochromateur Si(111) à l'aide du feuille d'or métallique (point d'inflexion du spectre aligné à 11 919 eV).

## B- CARACTERISATION MINERALOGIQUE A L'ECHELLE DU GRAIN

### **Préparation des lames minces**

Les échantillons de sol collectés dans des boîtes en plastique rigide ont été indurés par une résine GEOFIX qui polymérise à température ambiante. Cette résine permet d'assurer la cohésion de l'échantillon en se mettant dans la porosité initiale du sol. Lorsque la préparation est suffisamment durcie, un morceau représentatif de l'échantillon est découpé puis collé sur une lame de verre. La confection de lames minces consiste alors à effectuer des rodages successifs en utilisant des poudres de carbure de silicium de granulométrie de plus en plus fine afin d'atteindre une épaisseur d'échantillon de 30  $\mu\text{m}$ . La dernière étape est le polissage en utilisant des pâtes diamantées de plus en plus fines (6, 3, 1 et 0,25  $\mu\text{m}$ ).

Les échantillons secs de sédiments, dépôts rouilles et matières en suspension ont été mélangés avec la résine GEOFIX dans un petit pilulier (diamètre = 25 mm) en plastique. Lorsque la préparation est durcie, celle-ci est soumise aux mêmes étapes citées ci-dessus.

### **Microscopie optique**

Les lames minces ont été observées dans un premier temps à l'aide d'un microscope optique équipé d'une caméra numérique, en lumière réfléchie et polarisée. Ces premières observations permettent une reconnaissance visuelle des potentielles phases porteuses d'arsenic comme les sulfures et les oxyhydroxydes de fer afin de repérer leur emplacement et de déterminer les liens de parenté possibles avec d'autres minéraux sur la lame d'échantillon de sol.

### **Microscopie Electronique à Balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour identifier les principales phases porteuses de l'arsenic. Le principe de cette technique consiste à bombarder l'échantillon solide avec un flux d'électrons incidents. Les interactions avec l'échantillon sont alors de deux types :

- modification de la trajectoire des électrons incidents mais pas de leur énergie, ce sont les électrons rétrodiffusés. Ce mode est utilisé pour les analyses chimiques des particules.
- modification de l'énergie, formation des électrons secondaires. Ce mode est utilisé pour les observations morphologiques des particules.

Les observations ont été réalisées au Laboratoire Commun de Microscopie Electronique de l'Université de Limoges avec un MEB Philips XL-30 couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectrometry) permettant une analyse semi-quantitative des éléments. Les lames minces ont été au préalable métallisées au carbone. La tension d'accélération des électrons était de 20 kV et la taille de faisceau utilisée était de 5  $\mu\text{m}$ . Cependant pour des analyses plus ciblées en mode EDS, le volume d'échantillon analysé était de 1  $\mu\text{m}^3$ . Pour les particules hétérogènes, une cartographie a été effectuée afin de localiser les éléments recherchés et leurs éventuelles associations (répartition au sein de la particule).

### **Microsonde électronique**

La microsonde électronique est une technique d'analyse quantitative utilisant comme source les électrons produits par une cathode en tungstène. Cette méthode non destructive permet d'effectuer une quantification de la concentration élémentaire de la particule excepté pour celles ayant une petite taille par rapport à celle du faisceau. Le principe est de récolter les photons X produits par la désexcitation d'électrons d'atomes percutés auparavant par les

**Tableau 3.** Liste des standards de minéraux utilisés pour la calibration des éléments à la microsonde électronique.

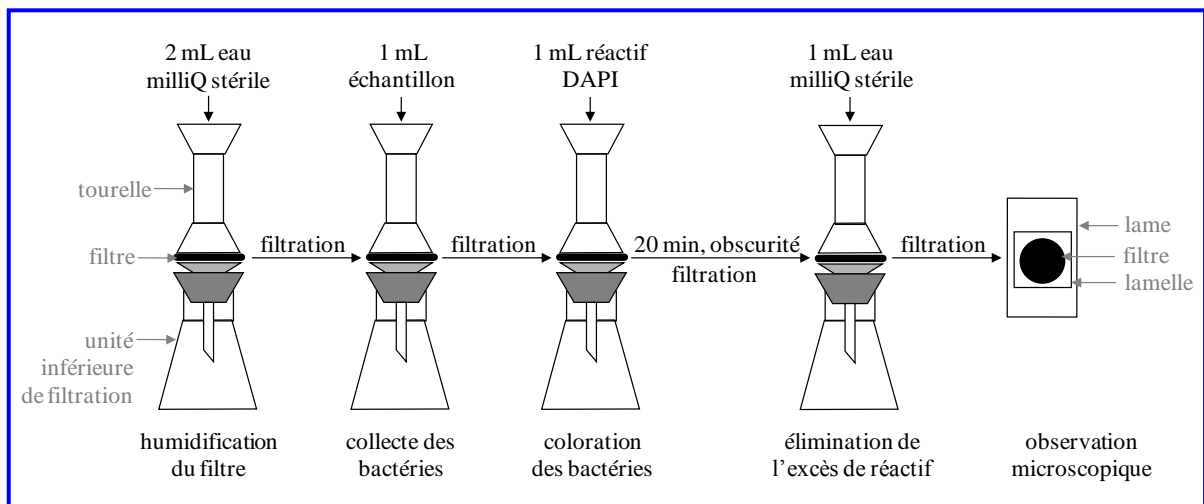
élément	standard
K	orthose ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )
Si, Na	albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )
Fe	hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
Ca	andradite ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ )
Ti, Mn	pyrophanite ( $\text{MnTiO}_3$ )
Al	corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
Cr	chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ )
Mg	olivine ( $(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$ )
S, Ba	barytine ( $\text{BaSO}_4$ )
P	apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{Cl},\text{F})$ )
Zn	blende ( $\text{ZnS}$ )
Pb	galène ( $\text{PbS}$ )
As	arséniure de gallium ( $\text{AsGa}$ )

électrons primaires. Les photons X, dont la longueur d'onde est fonction de l'élément source, sont réfléchis sélectivement par un cristal monochromateur courbé vers un compteur proportionnel à flux gazeux. Celui-ci mesure l'intensité du rayonnement à l'aide d'une électronique monocanale de comptage. Pour tous les échantillons, les conditions d'analyse des éléments étaient les suivantes : voltage de 15 kV, intensité de 4 nA, temps de comptage de 10 secondes par élément, 10 secondes pour le bruit de fond, volume d'échantillon analysé de 1 à 2  $\mu\text{m}^3$ . Avant l'analyse des échantillons, des calibrations pour chaque élément dosé à partir de standards de minéraux ont été effectuées (Tableau 3).

### **Microspectrométrie Raman**

La microspectrométrie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé, convertie en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Cette méthode permet l'acquisition d'un spectre présentant des raies Raman caractéristiques d'une espèce chimique et de plus, l'intensité et la largeur des pics peuvent fournir une information sur la structure du composé solide analysé telle que le degré de cristallinité. Pour cela, un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu est focalisé sur l'échantillon à analyser. Une petite partie des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence représentant la diffusion Raman (diffusion inélastique) qui correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman. Les éléments de base formant le spectromètre Raman (Jobin Yvon 6400, Université de Limoges) sont donc :

- une source laser fournissant une radiation monochromatique de fréquence stable et connue (514 nm pour le laser vert avec une source  $\text{Ar}^+$ , 633 nm pour le laser rouge avec une source HeNe)
- un microscope focalisant le spot laser incident sur la surface de l'échantillon via l'objectif puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre
- un monochromateur permettant d'améliorer la résolution spectrale
- un détecteur multicanal de type CDD (Charge Coupled Device) permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé.



**Figure 14.** Protocole de coloration des bactéries au réactif DAPI.

Les spectres ont été acquis principalement au laser vert avec une intensité de 5 mW dans le domaine 200 à 1400  $\text{cm}^{-1}$  avec généralement un temps de comptage de 10 minutes.

### **Micro-diffraction des rayons X ( $\mu$ -DRX) et micro-spectrométrie de fluorescence X ( $\mu$ -XRF)**

Ces techniques complémentaires ont été réalisées par Alexandra Courtin-Nomade et Cécile Grosbois dans le projet « Microdiffraction study on (As, Cu, Pb, Zn)-bearing silicates submitted to alteration during the solid transport ». Les différents spectres et les cartographies ont été collectés sur la ligne de faisceau 12.3.2 au synchrotron ALS (Advanced Light Source) au LBNL (Lawrence Berkeley National Laboratory, CA, USA). Comme pour toutes les techniques de diffraction, le principe repose sur le bombardement de l'échantillon avec des rayons X qui va ré-émettre de l'énergie sous forme de fluorescence X ou émission secondaire de rayons X. L'avantage de ces méthodes est d'utiliser un faisceau très fin de 2  $\mu\text{m}^2$  permettant de caractériser les particules de petites tailles et de s'abstraire des effets matrices et de la contribution des phases voisines lors de l'analyse (problèmes de fluorescence secondaires).

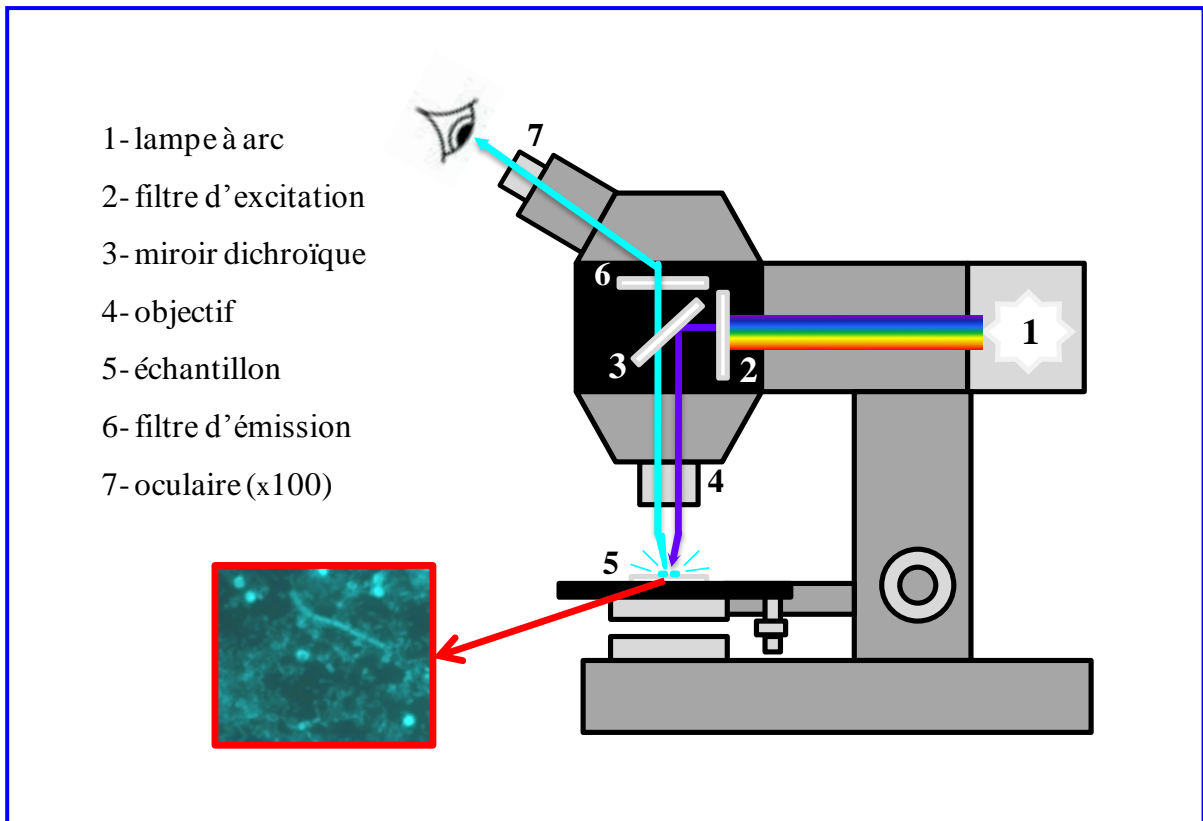
#### **II.2.4. Dénombrement et identification des populations bactériennes**

Au cours de ce travail, l'évolution des concentrations en As(III) dissous et en Fe(II) dissous ont été suivis simultanément dans trois réservoirs aqueux (eaux de surface, eaux de la zone humide 1 et eaux souterraines). Les populations bactériennes respectives ont été dénombrées par microscopie fluorescente et identifiées par des méthodes de biologie moléculaire.

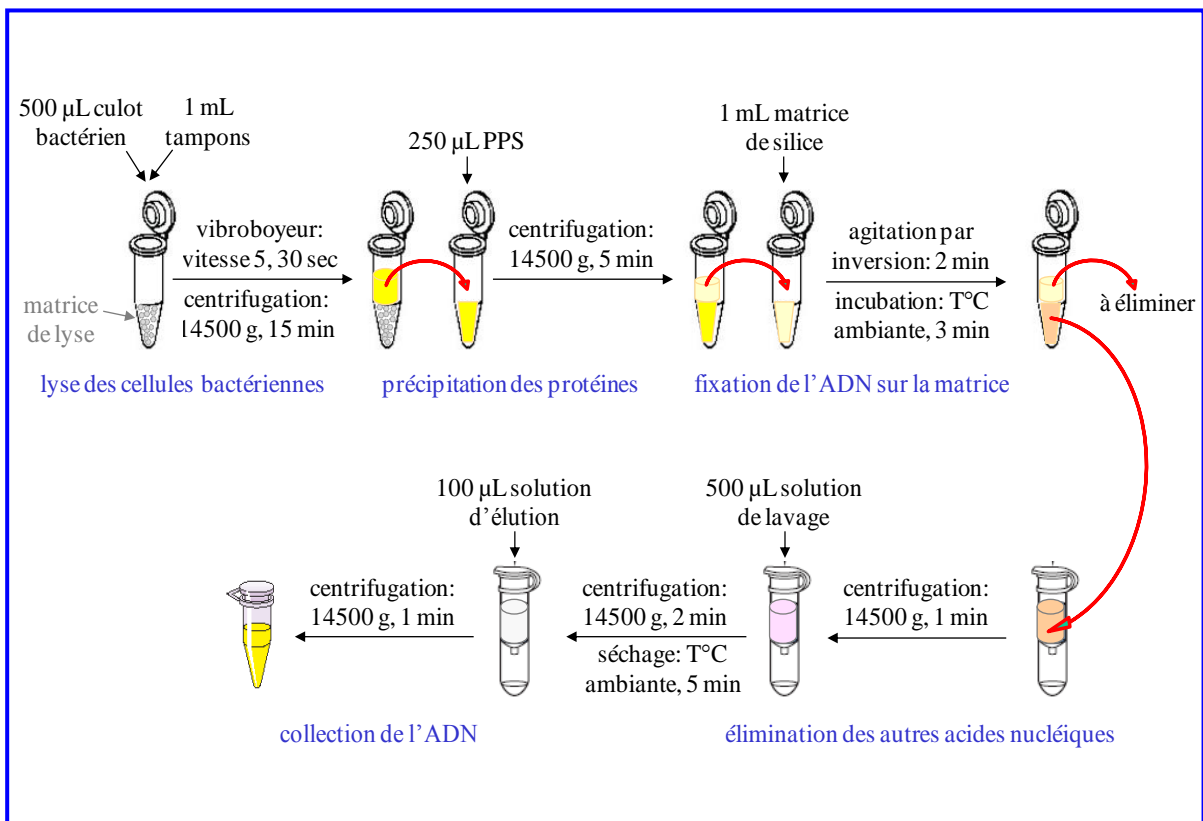
#### **A- DENOMBREMENT DES POPULATIONS BACTERIENNES**

##### **Coloration DAPI**

Le DAPI (4',6-diamidino-2-phénylindole,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5$ ) est un fluorochrome qui se fixe spécifiquement sur l'ADN utilisé aussi pour la coloration nucléaire et pour la coloration de cellules vivantes. Le principe de la technique repose sur la collecte des bactéries par filtration sur des filtres de polycarbonate noir de porosité 0,22  $\mu\text{m}$  et l'incubation de celles-ci avec le réactif DAPI à l'obscurité (Figure 14). Cet agent intercalant de l'ADN va alors colorer l'ADN



**Figure 15.** Schéma simplifié des éléments constituant un microscope à fluorescence.



**Figure 16.** Démarche expérimentale pour l'extraction d'ADN à partir du culot bactérien obtenu après centrifugation des échantillons d'eau.



bactérien en émettant une fluorescence bleue (456 nm). Après un lavage à l'eau milliQ, les filtres ont été montés entre lame et lamelle et ont été observés au microscope à fluorescence.

### **Microscopie à fluorescence**

Un microscope à fluorescence est un microscope photonique équipé d'une lampe à arc et d'un jeu de filtres correspondant aux caractéristiques du fluorochrome (Figure 15) :

- un filtre d'excitation permettant la sélection de la longueur d'onde incidente,
- un miroir dichroïque réfléchissant les radiations absorbables vers l'échantillon et ne laissant passer par transmission que les radiations bleues (>400 nm),
- un filtre d'émission permettant de sélectionner les radiations (fluorescence bleue à 456 nm) émises par l'objet excité (DAPI intercalé dans les bases de l'ADN).

Les observations ont été réalisées au Service Environnement et Procédés du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM, Orléans).

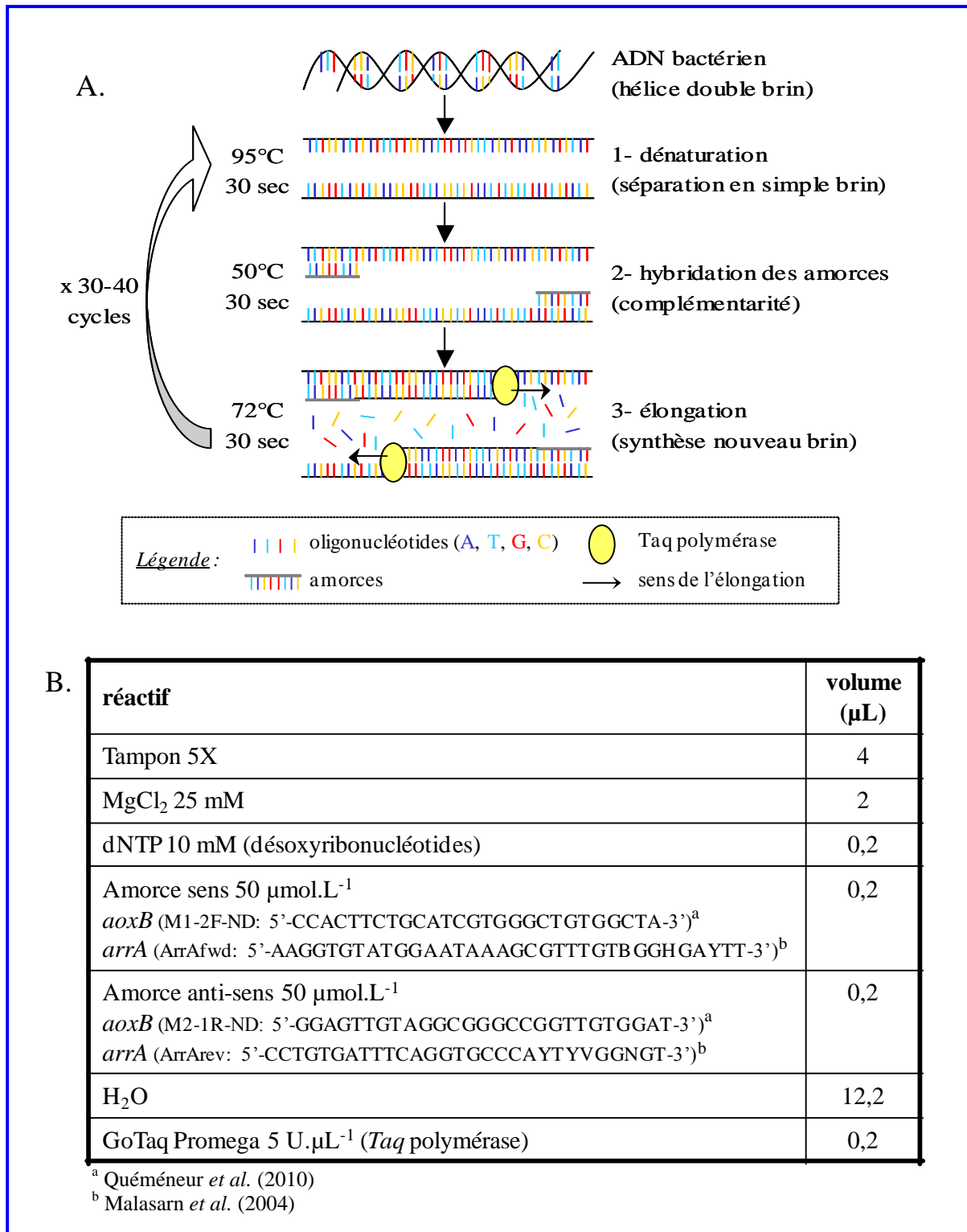
## **B- IDENTIFICATION DES POPULATIONS BACTERIENNES**

### **Extraction de l'ADN bactérien**

Les échantillons d'eau (1,5 L) ont été centrifugés à 10000 g pendant 30 minutes afin de récupérer le culot bactérien. L'ADN bactérien a ensuite été extrait à l'aide du kit FastDNA Spin for Soil (Bio101). Le principe repose sur la lyse des cellules bactériennes par un broyage avec un mélange de billes de céramique et de silice (matrice de lyse), en milieu tamponné (Sodium Phosphate Buffer et MT Buffer), libérant l'ADN, puis l'élimination des protéines (Protein Precipitating Solution, PPS) et autres acides nucléiques (Spin Filter) tels que les ARN (Figure 16). Les ADN récupérés ont été conservés à -20°C jusqu'à la réalisation des amplifications de gène par PCR (Polymerase Chain Reaction ou Réaction de Polymérisation en Chaîne).

### **Amplification de fragments d'ADN bactérien par PCR**

La PCR classique est une technique qui permet d'acquérir une grande quantité d'un fragment précis d'ADN sélectionné par un couple d'amorce. Le principe repose sur l'utilisation d'une ADN polymérase, une *Taq* polymérase dans cette étude. Celle-ci a été extraite de la bactérie *Thermus aquaticus* vivant au niveau des sources d'eau chaude (50 à



**Figure 17.** Programme et fonctionnement de la PCR (A) et milieu réactionnel contenant les séquences d'amorces utilisées (B) avec A = adénine, T = tyrosine, G = guanine, C = cytosine, Y = T ou C, B = T ou G ou C, H = A ou T ou C, V = A ou G ou C et N = A ou T ou G ou C.

80°C) et qui possède donc un cocktail enzymatique résistant et fonctionnel à ces températures.

La réaction de PCR se déroule suivant 3 étapes (Figure 17):

- 1- dénaturation : cette étape consiste à séparer les deux brins d'ADN en chauffant le double brin d'ADN à 95°C.
- 2- hybridation des amorces : cette étape permet aux amorces (oligonucléotides) d'aller se fixer sur l'ADN par complémentarité à 52°C (température d'hybridation spécifique du des amorces utilisées dépendant de la température de fusion de celles-ci).
- 3- élongation : c'est au cours de cette étape que le brin d'ADN complémentaire va être synthétisé par la *Taq* polymérase à 72°C.

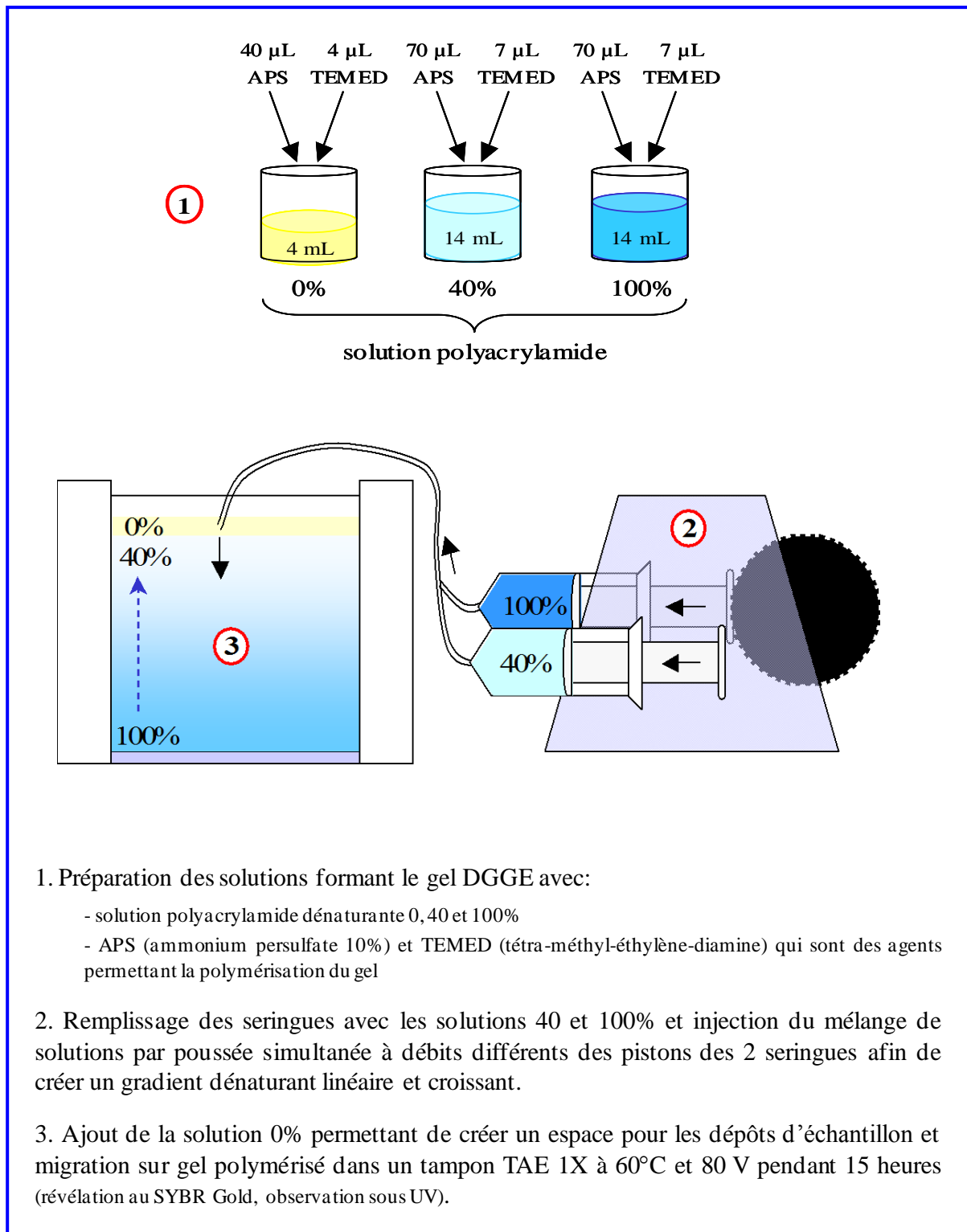
Ces trois étapes constituent un cycle d'amplification qui peut être répété 30 à 40 fois sachant que l'amplification de l'ADN est exponentielle. Les réactions de PCR ont été réalisées dans des microtubes de 200 µL en utilisant un milieu réactionnel et un programme d'amplification optimisés pour les couples d'amorces utilisés (Figure 17), sur un appareil Biorad icycler. Dans ce travail réalisé au BRGM (Orléans), l'étude de la communauté bactérienne a été ciblée sur les populations bactériennes As(III)-oxydantes par amplification du gène fonctionnel *aoxB* (codant la sous-unité catalytique de l'As(III)-oxydase). Cependant, la mise en évidence de la présence d'une autre population bactérienne participant à la biotransformation de l'arsenic a été recherchée par amplification du gène fonctionnel *arrA* (codant la sous-unité catalytique de l'As(V)-réductase respiratoire).

### **Révélation des produits PCR sur gel d'agarose**

La révélation des produits PCR a été effectuée sur gel d'agarose (polymère à base d'agar purifié). Le principe consiste à faire migrer les fragments d'ADN amplifiés en fonction de leur taille. Pour cela, les acides nucléiques chargés négativement sont soumis à un champ électrique à travers la matrice du gel d'agarose. Ainsi, les fragments d'ADN de plus petite taille se déplacent plus rapidement et migrent plus loin que les fragments de taille supérieure. Après migration, la révélation des bandes d'ADN s'effectue en utilisant le bromure d'éthidium (BET) ou le SYBR Gold qui sont des agents intercalant de l'ADN couramment employé comme marqueur d'acides nucléiques. Lorsque celui-ci est exposé aux rayonnements UV, il devient fluorescent.

### **Analyse de la diversité de la communauté bactérienne par DGGE**

La DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis), technique d'empreinte moléculaire, a été utilisée afin d'évaluer la diversité génétique des bactéries As(III)-oxydantes



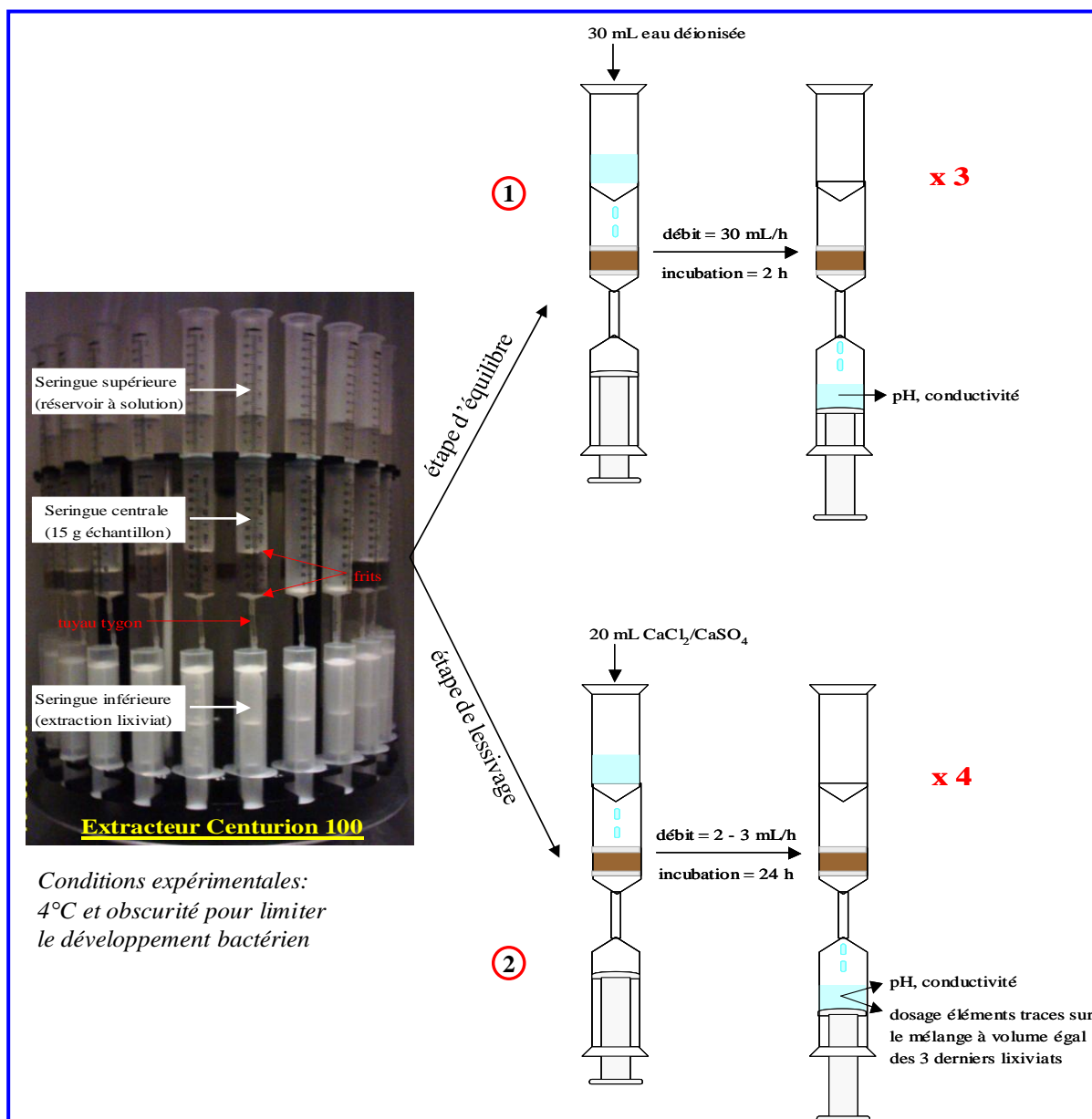
**Figure 18.** Protocole de la méthode DGGE.

présentes dans les différents types d'eau étudiés. Cette technique permet de séparer des fragments d'ADN de taille identique mais de séquence nucléotidique différente. Les profils de population bactérienne ont été obtenus en séparant les fragments d'ADN par électrophorèse dans un gel de polyacrylamide contenant un gradient linéaire et croissant de substances dénaturantes (urée et formamide). Initialement introduits sous forme double-brin, les fragments migrent sous l'influence d'un champ électrique jusqu'à ce qu'ils atteignent les conditions dénaturantes qui provoquent la dissociation du double-brin. Ce changement de conformation affecte la mobilité électrophorétique du fragment d'ADN du fait de sa structure plus encombrante ralentissant puis stoppant sa migration à une position précise du gel. Les fragments d'ADN présentant des différences de séquences dans leurs domaines de fusion prennent alors des positions variables le long du gradient dénaturant dû à leur composition en bases azotés : adénine-tyrosine (AT) et guanine-cytosine (GC). En effet, les liaisons entre les bases AT étant plus faibles, le double-brin se dénaturera d'autant plus rapidement qu'il possèdera de bases AT contrairement aux bases GC qui présentent de plus fortes liaisons. Afin d'éviter une dénaturation totale des fragments d'ADN qui entrainerait une élution des simples brins hors du gel, l'ajout d'une répétition de bases GC à l'extrémité 5' de l'amorce M2-1R-ND a été effectuée. Le protocole de la méthode DGGE effectuée au BRGM (Orléans) est illustré dans la Figure 18.

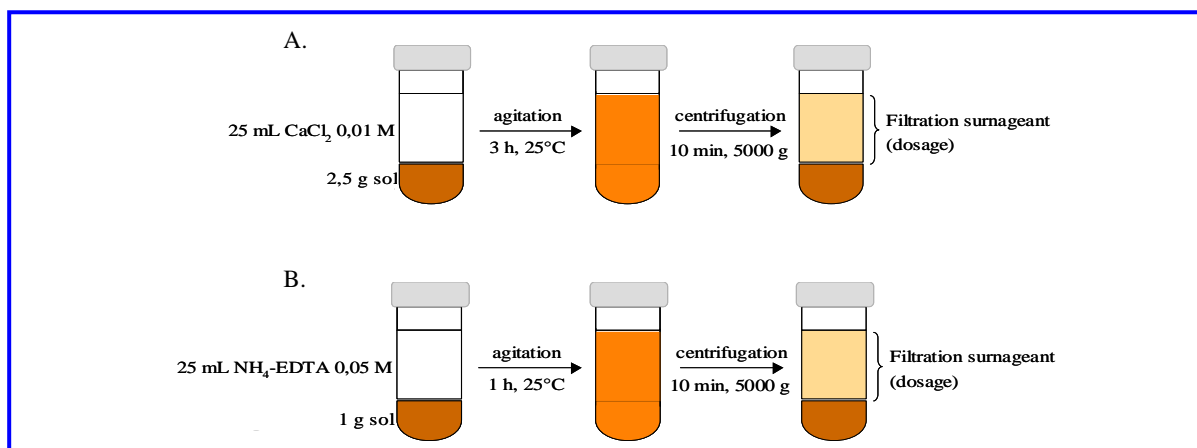
## II.3. Expériences de lessivage, d'extractions et d'oxydation bactérienne en laboratoire

### II.3.1. Test de lessivage en colonne sur les sols

Le dispositif expérimental mis en place selon le protocole de MacDonald *et al.* (2004) pour l'étude de la mobilité des éléments traces dans les sols est représenté sur la Figure 19. Pour cela, un extracteur en colonne (Centurion 100) constitué de 3 seringues de 60 mL reliées entre elles par un tuyau en tygon a été utilisé. La seringue supérieure contient dans un premier temps 30 mL d'eau déionisée passant à travers la colonne d'échantillon de sol ou de sédiment, contenu dans la seringue centrale, à un débit de  $30 \text{ mL.h}^{-1}$ . Cette première étape d'équilibre des sols est répétée 3 fois durant la première journée avec des incubations de 2 heures entre chaque passage d'eau déionisée. Dans un deuxième temps, 20 mL d'une solution mixte de  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaSO}_4$  à  $80 \mu\text{M}$  est passée à travers les colonnes de sols à un débit de 2 à  $3 \text{ mL.h}^{-1}$ .



**Figure 19.** Démarche méthodologique du test de lessivage des sols en colonne pour évaluer la mobilité de l'arsenic dans les différents horizons.



**Figure 20.** Mise en œuvre expérimentale des extractions au  $\text{CaCl}_2$  (A) et EDTA (B) en batch réalisées pour la caractérisation chimique des sols.

Cette étape de lessivage des sols est répétée 4 fois durant 4 jours avec des incubations de 24 heures entre chaque passage de solution lixiviante. La seringue centrale contient 15 g d'échantillon des différents horizons de sol séchés à l'air (fraction <2 mm) encastrés entre deux disques (appelés « frits ») en polyéthylène de haute densité. Ainsi, le ratio total solide/solution utilisé dans ce protocole est de 1/11. La seringue inférieure permet de collecter les lixiviats de sol et de sédiment après chaque passage de solution lixiviante sur lesquels le pH et la conductivité ont été mesurés. En revanche, seuls les 3 derniers lixiviats obtenus après passage de solution mixte de  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaSO}_4$  sont mélangés à volume égal après filtration à 0,45  $\mu\text{m}$  sur filtre d'acétate de cellulose (Sartorius) puis conservés acidifiés à 4°C jusqu'aux analyses des éléments traces par ICP-MS (Perkin Elmer 5000, Université McGill). Les lessivages en colonne ont été réalisés en triplicats pour chaque horizon.

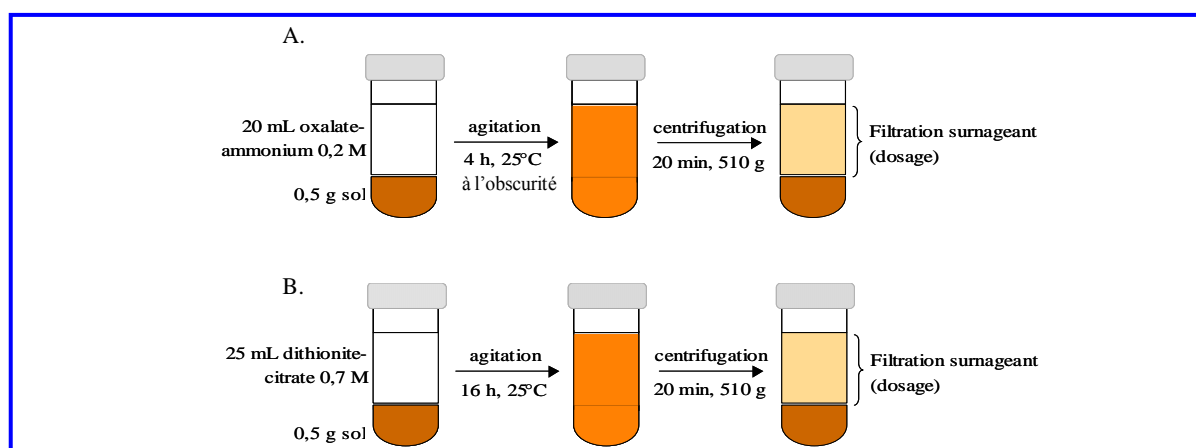
### II.3.2. Evaluation de différentes fractions par des extractions chimiques

Le principal objectif de ces extractions chimiques est d'évaluer les divers pools de solubilité de l'arsenic et autres éléments traces dans les sols en utilisant 4 extractants :

1- La méthode d'extraction au  $\text{CaCl}_2$  (Quevauviller, 1998) a été choisie dans le but d'estimer la fraction labile (Houba *et al.*, 1996 ; Ure, 1996). Pour cela, 2,5 g de la fraction <2 mm des horizons de sol séchés à l'air ont été incubés avec 25 mL de solution  $\text{CaCl}_2$  à 0,01 M dans des tubes à centrifuger en polyéthylène de 50 mL (ratio solide/solution de 1/10) (Figure 20). Après une incubation de 3 heures à 15 tours par minute sur un agitateur par retournement, les échantillons ont été centrifugés à 5000 g pendant 10 minutes. La méthode d'extraction à l'EDTA (Hendershot *et al.*, 2008) a été choisie dans le but d'estimer la fraction potentiellement bio-disponible (Quevauviller, 1998). En effet, les métaux et métalloïdes peuvent être fortement liés à la surface des phases porteuses dû à leur adsorption spécifique (Ross, 1994). Cependant, même si ceux-ci ne sont pas directement disponibles, il a été montré qu'il existait une bonne corrélation entre les éléments extraits par cette méthode EDTA et les teneurs dans les plantes (Ure, 1996 ; De Gregori *et al.*, 2004). Pour cela, 1 g de la fraction <2 mm des horizons de sol séchés à l'air ont été incubés avec 25 mL de solution  $\text{NH}_4$ -EDTA (ammonium - éthylène-diamine-tétraacétique) à 0,05 M dans des tubes à centrifuger en polyéthylène de 50 mL (ratio solide/solution de 1/25) (Figure 20). Après une incubation d'une heure à 15 tours par minute sur un agitateur par retournement, les échantillons ont été centrifugés à 5000 g pendant 10 minutes. Pour ces deux extractions, un aliquote du surnageant

**Tableau 4.** Contrôles analytiques effectués pour les extractions au CaCl<sub>2</sub> et à l'EDTA (valeurs exprimées en mg.kg<sup>-1</sup> ± écartype, n = 3).

élément	BD0401 extrait au CaCl <sub>2</sub>			BD0401 extrait à l'EDTA		
	valeur certifiée	valeur mesurée	% erreur	valeur certifiée	valeur mesurée	% erreur
Mn	8,06 ± 0,30	8,16 ± 0,25	1,2	289 ± 44	277 ± 7	4,1
As	0,102 ± 0,005	0,106 ± 0,003	3,9	1,26 ± 0,17	1,06 ± 0,04	15,8
Ba	2,18 ± 0,07	2,33 ± 0,30	6,8	-	-	-
Cd	0,066 ± 0,003	0,061 ± 0,001	7,6	4,07 ± 0,21	4,10 ± 0,11	0,7
Co	0,006 ± 0,000	0,007 ± 0,000	16,7	1,07 ± 0,03	0,99 ± 0,03	7,5
Cu	0,323 ± 0,016	0,295 ± 0,090	8,6	53,6 ± 8,0	59,0 ± 2,7	10,0
Ni	0,030 ± 0,005	0,029 ± 0,007	3,3	1,17 ± 0,13	1,21 ± 0,05	3,4
Pb	0,015 ± 0,001	0,016 ± 0,003	6,6	199 ± 26	183 ± 4	8,0
Zn	0,497 ± 0,014	0,559 ± 0,011	12,4	60,5 ± 7,8	67,1 ± 5,3	10,9



**Figure 21.** Mise en œuvre expérimentale des extractions à l'oxalate d'ammonium (A) et au dithionite-citrate (B) en batch réalisées pour la caractérisation chimique des sols.

**Tableau 5.** Contrôles analytiques effectués pour les extractions à l'oxalate d'ammonium et au dithionite-citrate (valeurs exprimées en mg.kg<sup>-1</sup> ± écartype, n = 3).

élément	PV1A extrait à l'oxalate-ammonium			PV1A extrait au dithionite-citrate		
	valeur certifiée	valeur mesurée	% erreur	valeur certifiée	valeur mesurée	% erreur
Al	2774 ± 368	2708 ± 76	2,4	1689 ± 199	1846 ± 71	9,2
Fe	5091 ± 797	4543 ± 55	10,7	8721 ± 1323	8234 ± 136	5,5
Mn	204 ± 20	205 ± 1	0,5	247 ± 18	232 ± 2	6,1



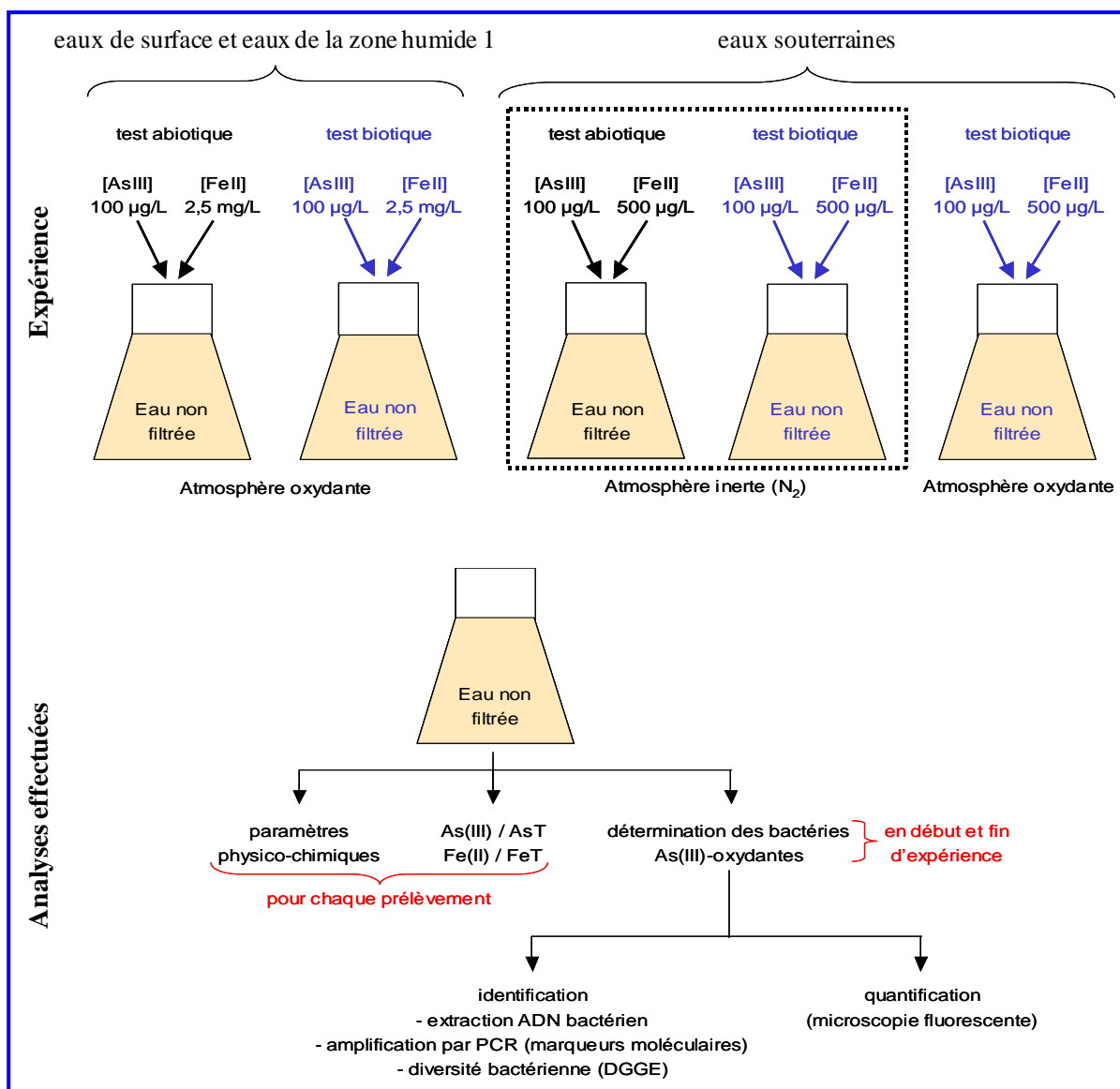
a été prélevé pour les mesures de pH et le volume restant a été filtré sur des filtres d'acétate de cellulose de porosité 0,45 µm. Les analyses des éléments traces ont été effectuées sur les filtrats acidifiés à l'acide nitrique par ICP-MS (Perkin Elmer 5000, Université McGill). Des tests blancs et un contrôle de qualité ont été effectués dans les mêmes conditions que les échantillons. La précision sur la solution de référence utilisée (BD0401-sol forestier, Canada) est inférieure à 17 % pour tous les éléments (Tableau 4).

2- L'utilisation d'extractants plus spécifiques a été effectuée afin d'extraire l'As lié principalement aux oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn (Jackson *et al.*, 1986 ; Kostka and Luther, 1994). La méthode d'extraction à l'oxalate d'ammonium (Ross and Wang, 1993) a été choisie dans le but d'estimer la fraction peu organisée des oxydes de Fe, Al et Mn. La méthode d'extraction au dithionite-citrate (Ross and Wang, 1993) a été choisie pour solubiliser les fractions peu organisée et cristalline des oxydes de fer principalement. Pour ces deux extractions, 0,5 g de la fraction <2 mm des horizons de sol séchés à l'air ont été incubés avec 20 mL de solution d'oxalate d'ammonium à 0,2 M ou 25 mL de solution de dithionite-citrate à 0,7 M (Figure 21). Respectivement, après une incubation de 4 ou 16 heures à 15 tours par minute sur un agitateur par retournement, les échantillons ont été centrifugés à 510 g pendant 20 minutes. Les teneurs en Fe, Al, Mn et As ont été mesurées sur les surnageants par ICP-AES (Varian Vista, CANMET-MMSL, Ottawa). Des tests blancs et un sol de référence (PV1A-sol agricole, Canada) ont été analysés (Tableau 5).

### II.3.3. Oxydation de l'As(III) et du Fe(II) dissous par les bactéries

L'oxydation par les bactéries de l'As(III) et du Fe(II) dissous a été observée pour 3 types d'eau : les eaux de surface, les eaux de la zone humide 1 et les eaux souterraines. Le protocole et les paramètres appliqués pour estimer le pouvoir d'oxydation biologique par les bactéries indigènes ont été les suivants (Figure 22) :

- température comprise entre 20 et 25°C tout au long de l'expérience (51 heures)
- pH non fixé
- homogénéisation manuelle à chaque prélèvement
- stérilisation par autoclavage (105°C pendant une heure) pour les tests abiotiques (permet de garder la composition chimique totale dissoute et particulaire semblable aux conditions biotiques non filtrées)



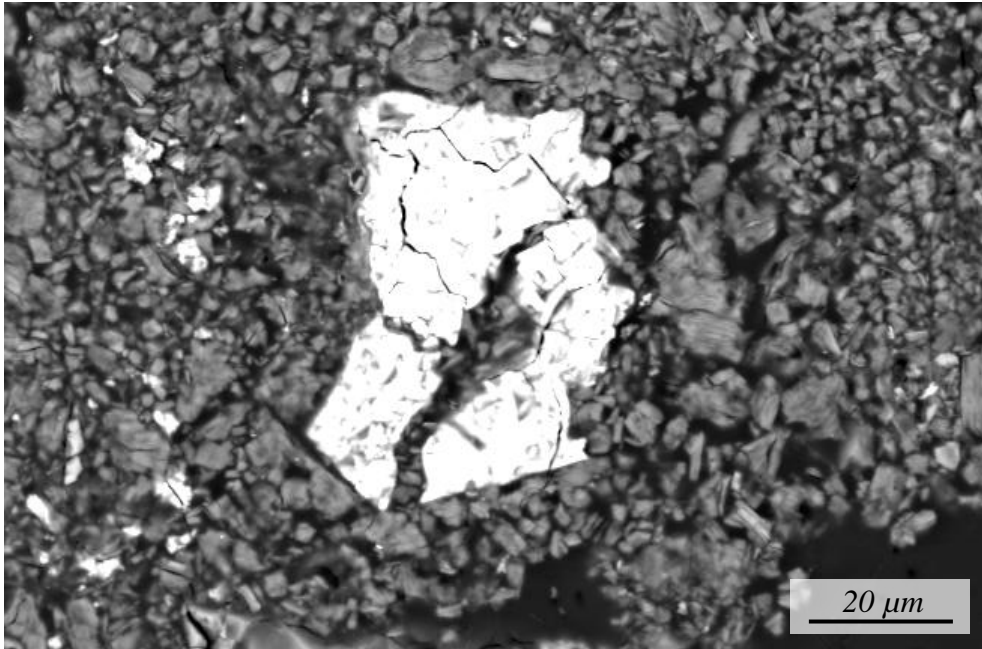
**Figure 22.** Protocole expérimental et analyses effectuées pour étudier l'oxydation de l'arsenic et du fer dissous par les populations bactériennes indigènes des eaux du bassin versant.

- conditions oxydantes pour les eaux de surface et celles de la zone humide 1 plus un test pour les eaux souterraines (simulation d'une remontée de ces eaux en surface)
- conditions inertes (sous azote) pour les eaux souterraines
- ajouts d'As(III) à  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour toutes les eaux
- ajouts de Fe(II) à 2,5 et 0,5  $\text{mg.L}^{-1}$  pour les eaux de surface et les eaux de la zone humide 1 et pour les eaux souterraines, respectivement (concentrations semblables à celles retrouvées *in situ*)
- réalisation des essais en triplicats.

Les échantillons d'eau ont été prélevés le jour même dans des flacons en verre préalablement stérilisés et conservés à 4°C dans une glacière jusqu'au laboratoire. Deux litres de chaque type d'eau brute ont été incubés dans un erlenmeyer en verre borosilicaté 3.3 pour les eaux de surface et de la zone humide 1 (atmosphère oxydante, stérilité conservée par une gaze stérile) et dans un flacon à plasma en verre pour les eaux souterraines (atmosphère inerte, stérilité conservée par un bouchon septum perçable avec des seringues) auxquels les ajouts d'As(III) et de Fe(II) ont été immédiatement effectués. Un premier prélèvement (T0) a alors été collecté : 1 mL d'eau brute fixé avec 1 mL d'éthanol et conservé à -20°C (quantification de la population bactérienne par microscopie à fluorescence), 1 mL d'eau filtrée à 0,2  $\mu\text{m}$  acidifiée à l' $\text{HNO}_3$  (dosage de la concentration en As et Fe total dissous par ICP-MS), 20 mL d'eau filtrée à 0,2  $\mu\text{m}$  stabilisée avec de l'EDTA à 50  $\text{g.L}^{-1}$  (1%, v/v) puis acidifiée à un pH compris entre 3,3 et 3,5 (dosage de la concentration en As(III) dissous par AAF-GH) et 20 mL d'eau filtrée à 0,2  $\mu\text{m}$  acidifiée à l' $\text{HCl}$  2 M (1%, v/v) (dosage de la concentration en Fe(II) dissous par spectrométrie). Un suivi des paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, Eh,  $\text{O}_2$  dissous et température) et des teneurs en As et Fe a été effectué durant 51 h avec un pas de prélèvement de 4 h en moyenne. A la fin de l'expérience, le volume restant d'échantillon d'eau a été centrifugé à 10 000 g pendant 30 minutes afin de récupérer le culot bactérien fixé à l'éthanol et conservé à -20°C (post-identification de la population bactérienne par biologie moléculaire).



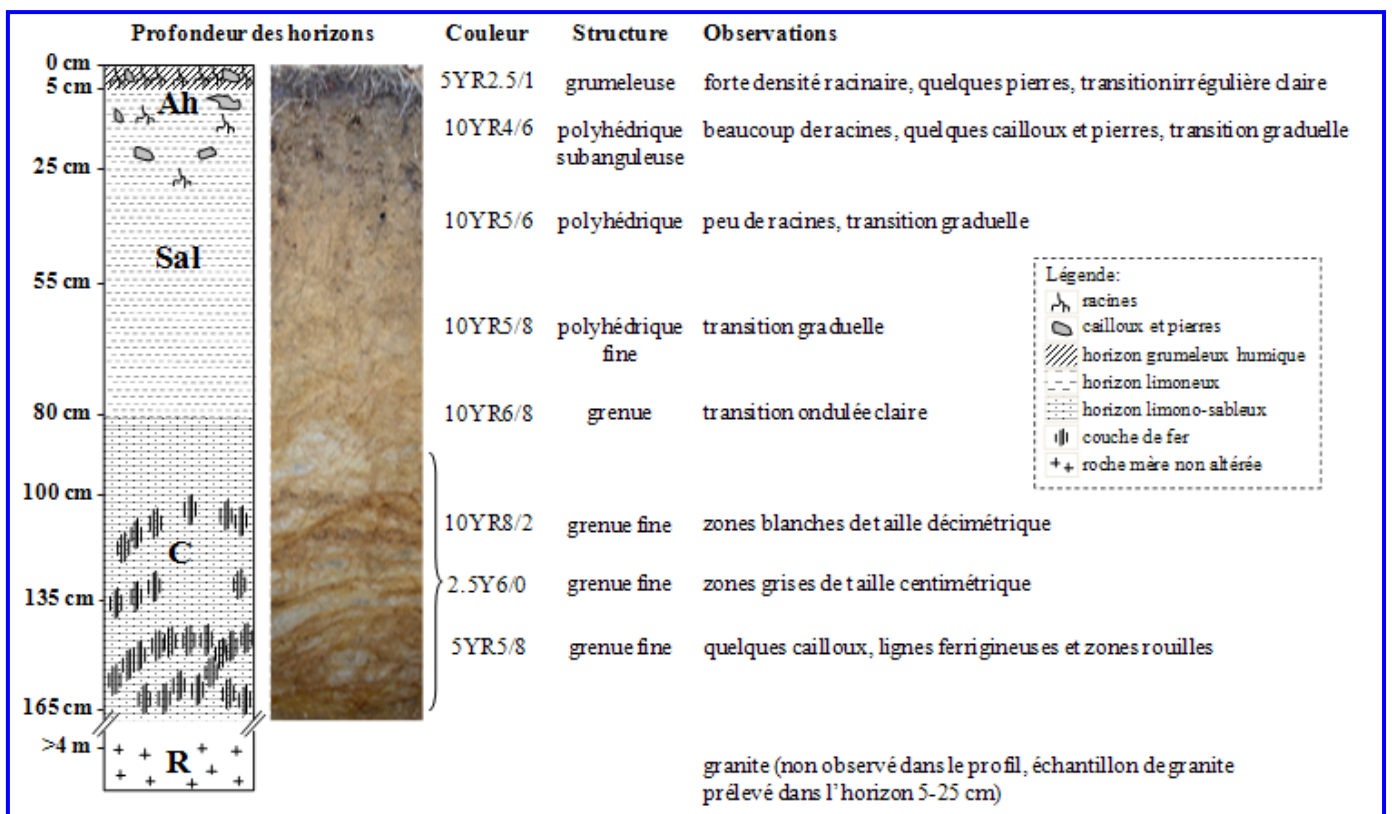
## Chapitre III



*Particule de pharmacosidérite riche en barium observée dans l'horizon de sol 135-165 cm.*

### **CARACTERISATION DES RESERVOIRS SOLIDES : DU BASSIN VERSANT AUX PHASES PORTEUSES D'ARSENIC**

*Dans un profil de sol, les paramètres pédologiques et les mécanismes d'altération peuvent affecter la distribution de l'As. Le profil étudié est un alocrisol avec une acidité d'origine minérale sujet essentiellement à la fragmentation. Les bilans isovolumiques ont montré une diminution d'As au cours de la pédogénèse (depuis la saprolite vers la surface). La caractérisation des phases porteuses d'As a montré (i) dans le sol, des arséniates en profondeur évoluant vers des oxyhydroxydes de Fe de moins en moins concentrés en As vers la surface ainsi que des aluminosilicates le long du profil et (ii) dans les sédiments, des oxyhydroxydes de Fe et des aluminosilicates plus faiblement concentrés en As.*



**Figure 23.** Description pédologique du profil de sol étudié représentant l'alocrisol (horizons Ah, Sal) développé sur une saprolite d'arénoisol ancien (horizon C). Le diagramme conventionnel de sol a été établi selon Duchaufour (1991) et les codes couleur ont été attribués selon la Charte Munsell.

La caractérisation des réservoirs solides consiste essentiellement en une détermination des propriétés pédologiques pour le profil de sol ainsi qu'en une analyse élémentaire sur la fraction totale et en une caractérisation des minéraux porteurs principaux d'arsenic dans les différents réservoirs solides du bassin versant.

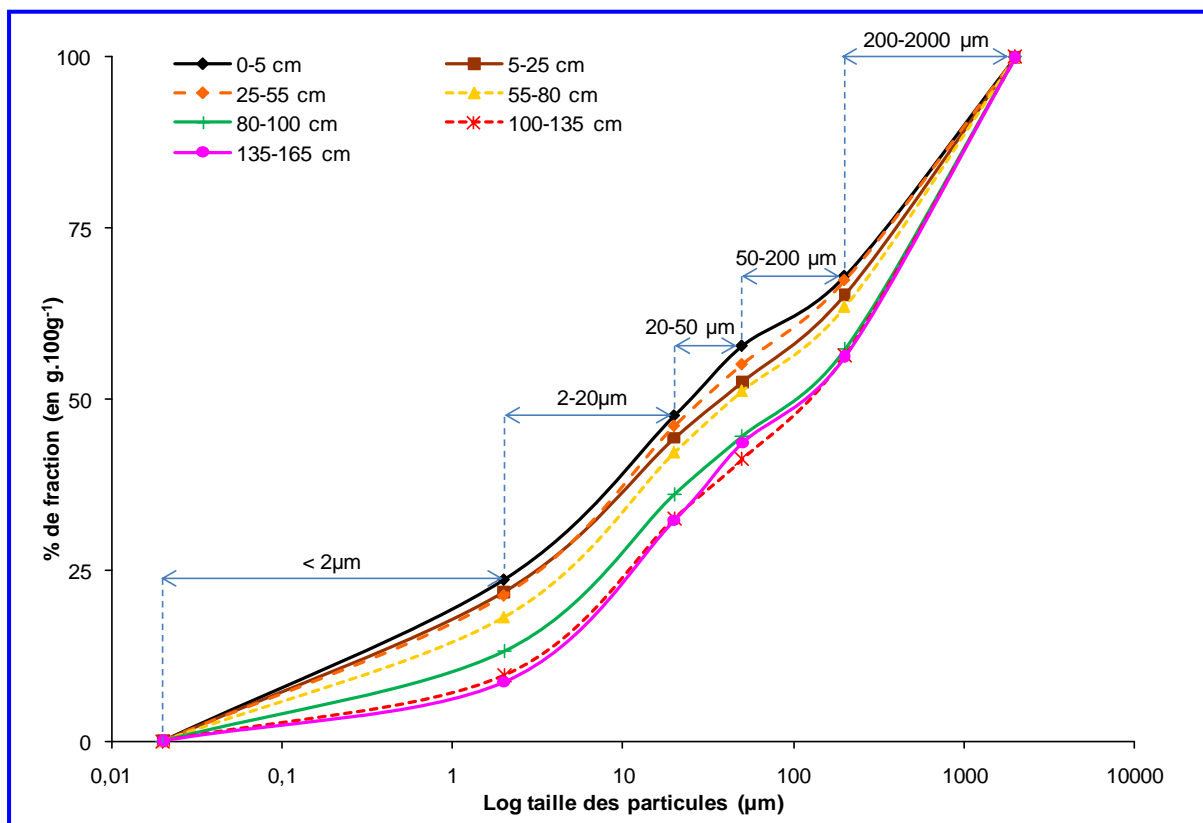
### III.1. Propriétés pédologiques et bilan géochimique des éléments majeurs et traces dans le profil de sol

L'objectif de cette partie est d'identifier les processus pouvant expliquer la distribution et le transfert de l'arsenic en se concentrant sur les mécanismes de transport et d'altération. Dans le sol, les paramètres pédologiques tels que la structure, la texture et la teneur en matière organique dérivent directement de mécanismes d'altération et de transformation du matériel parental, sous l'influence des conditions environnementales, de la circulation d'eau, de la végétation et d'autres facteurs pédologiques (oxydation, lixiviation, acidification, bioturbation). Plusieurs études (Fujikawa *et al.*, 2000 ; Palumbo *et al.*, 2000) ont montré que les processus pédologiques pouvaient expliquer les différences observées sur les distributions des éléments traces pour des sols développés sur un même matériel parental.

#### **Description des caractéristiques globales du sol**

Le profil de sol étudié était orienté en adret, sur une pente de 10%, situé en sous-bois composé d'une végétation contenant principalement des arbres à feuilles caduques (*Castanea sativa*), des conifères (*Pinus silvestris*) et des plantes graminées. Le long du profil pédologique, 7 horizons ont été distingués à partir des principaux critères morphologiques (Figure 23). D'une manière générale, 3 niveaux peuvent être différenciés :

- les 3 horizons profonds (de 80 à 165 cm de profondeur) correspondent à la saprolite et aux horizons d'altération C. Ils sont caractérisés par l'entrecroisement de bandes de couleur rouille, blanche et grise.
- les 2 horizons intermédiaires (de 25 à 80 cm de profondeur) sont caractérisés par une évolution graduelle de la couleur depuis l'ocre au brun clair vers la surface. Ils présentent une structure polyhédrique subanguleuse typique d'un horizon Sal.
- les 2 horizons de surface (de 0 à 25 cm de profondeur), caractérisés par des couleurs brun foncé et noire et une forte densité racinaire, correspondent à la zone la plus organique du profil de sol (horizon Ah).



**Figure 24.** Courbes granulométriques cumulées des différents horizons de sol.

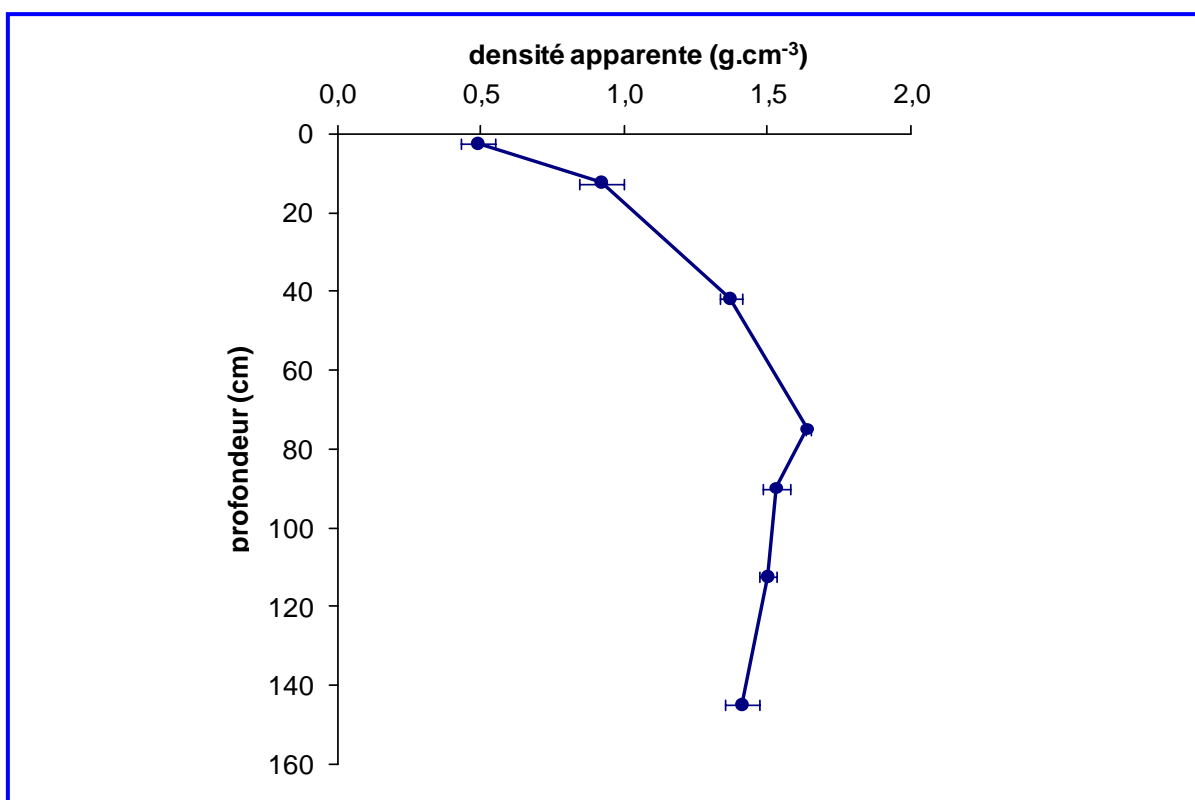


Sous l'horizon 135-165 cm se trouve au moins 2 mètres d'épaisseur de sol présentant les mêmes caractéristiques signifiant que la roche mère se situe alors à plus de 4 mètres de profondeur. En effet, la roche mère granitique n'a pas pu être observée en place sous le profil et des blocs de granite altéré ont été prélevés à la surface du sol dans l'horizon 5-25 cm. Par conséquent, en termes de mécanismes pédologiques et géochimiques, il n'existe pas de continuité entre la roche mère prélevée dans cette étude et le profil de sol étudié. Cela signifie que pour les bilans géochimiques, l'horizon 135-165 cm a été considéré comme le matériel parental du sol actuel.

Ces premières observations suggèrent un sol brun ocreux de type alocrisol. Cependant en profondeur, la structure grenue, caractéristique d'une arène, suggère un sol de type arénosol. L'hypothèse émise ici est qu'au sujet des mécanismes pédologiques, le profil de sol serait un alocrisol surimposé sur un ancien arénosol qui aurait peut-être été tronqué. Deux arguments permettent de faire cette supposition : (i) la couleur, avec des chroma >5 typiques des alocrisols dans les horizons de 0 à 100 cm et des couleurs plus ternes pour les horizons inférieurs corroborant l'hypothèse d'un arénosol, et (ii) la présence de racines jusqu'à environ 30 cm de profondeur orientant vers un alocrisol au lieu d'un arénosol (sol bien drainé, sans structure, à faible réserve utile où les racines s'implantent profondément). L'horizon 135-165 cm serait alors issu d'une première pédogénèse typique d'arénosol, probablement très ancienne (antérieur à notre climat actuel) sur laquelle se développe la présente pédogénèse d'un alocrisol.

### **La répartition granulométrique**

Selon le diagramme de classification des textures (Jamagne, 1967), les horizons de sol les plus profonds (<80 cm) sont de texture limono-sableuse et les horizons supérieurs (de 0 à 80 cm) sont de texture limoneuse. En effet, la figure 24 exposant les courbes granulométriques cumulées pour les différents horizons, montre une séparation de 2 zones de courbes avec d'une part, les horizons de 0 à 80 cm (alocrisol) et d'autre part, les horizons inférieurs à 80 cm (saproлите d'arénosol). Ces courbes granulométriques montrent 2 variations : (i) un aspect parallèle signifiant que toutes les fractions s'enrichissent avec la fraction de sable fin évoluant vers les limons en proportion équivalente avec l'évolution de la fraction limoneuse vers les argiles et (ii) un espacement des fractions grossières vers les plus fines. Le mécanisme pouvant expliquer cette évolution granulométrique au cours de la pédogénèse est la fragmentation-dissolution. L'action mécanique de fragmentation est indispensable à la suite du processus de transformation, qui sera achevé par des micro-



**Figure 25.** Evolution de la densité apparente (moyenne  $\pm$  écart type,  $n = 3$ ) le long du profil de sol mesurée par la méthode des cylindres.

organismes du sol et a pour effet principal d'augmenter considérablement la surface de contact des particules de sol avec l'air ou l'eau. Ce phénomène de fragmentation-dissolution est important, car aboutissant à une augmentation de la surface externe des particules, les phases solides sont alors plus fortement soumises à l'altération chimique et mécanique, entraînant une solubilisation des minéraux et la perte des cations solubles et oxyanions le long du profil. De plus, la densité apparente ( $D_{app}$ ) montre que le sol est plus compact ( $D_{app} = 1,41$  à  $1,64 \text{ g.cm}^{-3}$ ) dans les horizons situés en-dessous de 80 cm de profondeur (Figure 25) comparé aux horizons plus en surface ( $D_{app}$  diminue jusqu'à  $0,49 \text{ g.cm}^{-3}$ ), suggérant un écoulement de l'eau plus facile dans les horizons de surface et donc *a priori* une altération des phases solides plus importante vers la surface du profil de sol. Ce mécanisme de fragmentation, typique d'un arénosol, demande une hydrolyse des silicates d'alumine assez importante qui s'effectue dans des climats chauds et humides. En général, ce type de sol est retrouvé dans des climats intertropicaux mais très peu dans les climats tempérés (Nahon, 1991 ; Tardy, 1993). Par conséquent, le climat d'aujourd'hui constitue un argument supplémentaire permettant d'appuyer l'hypothèse d'un aloctisol actuel.

Dans un profil de sol, la présence de bandes colorées est souvent le signe de traits d'accumulation, or un arénosol ne peut pas avoir de problèmes de drainage vu sa texture, ce qui suggère un fonctionnement autre dans l'horizon C. Ces niveaux rouille, blanc et gris ne peuvent pas correspondre à des niveaux d'oxydoréduction classiques de par leur texture très sableuse. Cela pourrait évoquer la présence d'une nappe perchée ou de ruissellement de pente hypodermique principalement au niveau des lignes blanches où la proportion d'argiles est plus élevée (9%) par rapport aux 2 autres zones grises (8,3%) et rouilles (6,4%). Ceci suggérerait une petite rupture de perméabilité sous les niveaux blancs et une zone grossière de battement au niveau de laquelle les oxyhydroxydes de fer précipitent dans les niveaux rouille.

### **Origine de l'acidité du sol**

Le sol présente un  $pH_{eau}$  acide avec des valeurs de  $pH_{eau}$  variant de 4,7 dans la saprolite à 4,0 dans l'horizon de surface (Tableau 6). Le  $pH_{KCl}$ , représentant l'acidité potentielle du sol, montre la même évolution le long du profil avec des valeurs variant de 4,1 dans la saprolite à 3,2 dans l'horizon de surface. Le différentiel  $pH_{eau} - pH_{KCl}$  de chaque horizon est compris entre 0,47 et 0,78 signifiant que l'acidité de réserve du sol est plutôt faible. La capacité d'échange cationique (CEC) du sol (extrait au pH du sol à la méthode cobaltihexamine) est faible et varie de 3,9 à 8,9  $cmol_c.kg^{-1}$  depuis l'horizon profond jusqu'à

**Tableau 6.** Propriétés pédologiques des horizons de sol et des différentes bandes colorées prélevées dans la saprolite.

profil d'altération	$D_{app}$ ( $g.cm^{-3}$ )	Hum. rés. ( $g.100g^{-1}$ )	IP	$pH_{eau}$	$pH_{KCl}$	C/N	MO (%)
horizon de sol 0-5 cm	0,49	2,99	1,36	4,0	3,2	19,3	18,5
horizon de sol 5-25 cm	0,92	1,75	1,59	4,6	4,1	17,9	5,3
horizon de sol 25-55 cm	1,37	1,25	1,53	4,5	4,1	11,3	0,8
horizon de sol 55-80 cm	1,64	1,18	2,02	4,6	4,1	8,7	0,3
horizon de sol 80-100 cm	1,53	1,01	3,26	4,6	4,1	6,1	0,2
horizon de sol 100-135 cm	1,50	0,95	4,54	4,7	4,1	4,7	0,1
horizon de sol 135-165 cm	1,41	1,02	5,09	4,7	4,1	6,6	0,1
zone rouille	-	0,93	7,84	4,8	4,1	4,1	0,1
zone blanche	-	1,16	5,09	-	4,0	5,7	0,1
zone grise	-	0,99	5,60	4,7	4,1	6,2	0,1

profil d'altération	CEC	complexe adsorbant ( $cmol_c.kg^{-1}$ )							S/T (%)
		$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$Mn^{2+}$	$Al^{3+}$	$Fe^{2+}$	
horizon de sol 0-5 cm	8,9	0,482	0,571	0,027	0,390	0,105	7,1	0,107	16,6
horizon de sol 5-25 cm	2,8	0,081	0,069	0,021	0,112	0,012	2,9	0,008	10,2
horizon de sol 25-55 cm	2,9	0,094	0,037	0,014	0,089	0,009	2,8	0,005	8,0
horizon de sol 55-80 cm	3,6	0,031	0,034	0,014	0,079	< 0,005	3,5	< 0,005	4,4
horizon de sol 80-100 cm	3,4	0,031	0,038	0,014	0,067	< 0,005	3,1	< 0,005	4,4
horizon de sol 100-135 cm	3,4	0,049	0,119	0,017	0,075	< 0,005	3,1	< 0,005	7,6
horizon de sol 135-165 cm	3,9	0,038	0,203	0,023	0,069	< 0,005	3,5	< 0,005	8,6
zone rouille	3,2	0,038	0,141	0,030	0,069	< 0,005	2,9	< 0,005	8,6
zone blanche	< 2	0,041	0,223	0,022	0,091	< 0,005	3,8	< 0,005	-
zone grise	3,5	0,022	0,166	0,020	0,072	< 0,005	3,0	< 0,005	8,0

$D_{app}$  = densité apparente mesurée par la méthode des cylindres, Hum. rés. = humidité résiduelle mesurée à 105°C selon la NF ISO 11465, IP = indice de porosité correspondant au ratio sables grossiers/argiles,  $pH_{eau}$  et  $pH_{KCl}$  = pH du sol extrait à l'eau et au KCl selon la NF ISO 10390, MO = matière organique déterminée en multipliant la teneur en carbone organique par 2, CEC = capacité d'échange cationique et cations échangeables mesurés à la cobaltihexamine selon la NF X 31-130 exprimés en  $cmol_c.kg^{-1}$  (centimol de charges positives par kilogramme), S/T = taux de saturation correspondant au ratio de la somme des cations échangeables ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  et  $Na^+$ )/CEC

l'horizon de surface (Tableau 6). Ceci suggère une possibilité d'échange des cations facile entre le sol et la plante *via* la solution de sol. Cependant, le taux de saturation<sup>4</sup> (S/T) du sol, calculé selon la formule suivante :  $S/T = (Mg^{2+} + Ca^{2+} + K^+ + Na^+) / CEC \times 100$ , montre de faibles valeurs (maximum 16,6% dans l'horizon de surface). Ceci caractérise un sol désaturé et suggère que le potentiel de fixation des cations échangeables sur le complexe argilo-humique du sol est faible. L'aluminium ( $Al^{3+}$ ) est le cation échangeable dominant avec des valeurs variant de 2,8 à 7,1  $cmol_c.kg^{-1}$  représentant plus de 80% du complexe adsorbant. Un alocriisol possède classiquement des proportions d' $Al^{3+}$  échangeable représentant 20 à 50% de la CEC mais dans le cas de cette étude, ces proportions très élevées pourraient être expliquées par le pH acide du sol. Par conséquent, cette acidité est d'origine minérale, l' $Al^{3+}$  étant connu pour participer à l'acidité du sol. Présents en faible concentration, les autres cations échangeables ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Na^+$ ) ( $<0,6 cmol_c.kg^{-1}$ ) représentent au maximum 6,5%, 5,5%, 4,5%, 1,3%, 1,2% et 0,8% du complexe adsorbant, respectivement, avec les plus fortes concentrations dans l'horizon de surface. En termes de mécanismes, les alocriisols se caractérisent par le fait que l'activité biologique est faible et a du mal à s'installer, ce qui est probablement lié aux problèmes de toxicité aluminique et parfois même ceci constitue un problème de toxicité annexe conduisant à ce type de pédogénèse (Kinraide, 2003 ; Poozesh, 2007).

### **Evolution verticale de la matière organique et du rapport C/N au cours de la pédogénèse (depuis la saprolite vers l'horizon de surface)**

Le profil de sol présente des teneurs en matière organique (MO) peu élevées (0,1 à 5%) excepté dans l'horizon de surface atteignant 18%, expliquant la plus forte valeur de CEC dans ce même horizon. Les rapports C/N sont compris entre 15 et 25 pour les deux horizons de surface évoquant un humus de type Moder de couleur noirâtre-brun contenant également une forte accumulation de matière organique. Ce rapport C/N étant moyen, il suggère un faible fonctionnement biologique. Ces divers paramètres sont caractéristiques des alocriisols typiques humifères avec une succession d'horizons Ah (carbone organique  $>4\%$ ), Sal (S aluminique, carbone organique  $<2\%$ , couleur 10YR et chroma 4 à 8) se terminant ici par un horizon C (saprolite) d'un arénosol au lieu d'un horizon C ou R de type alocriisol.

---

<sup>4</sup> Le taux de saturation permet d'estimer la proportion des sites de complexation présents dans le complexe argilo-humique qui peuvent être occupés par les 4 cations échangeables participant à la fertilité du sol.



### **Bilan géochimique des éléments majeurs et traces dans le profil de sol**

Dans le but de quantifier le pourcentage de gain et de perte d'un élément dans l'ensemble du profil de sol par rapport à la saprolite, les bilans isovolumiques ont été calculés en considérant le stock initial de l'élément présent dans le volume équivalent de roche utilisée pour former le sol. Pour cela, le titane a été sélectionné comme élément invariant dans le but de définir l'épaisseur théorique de roche mère nécessaire à la formation du sol selon la formule suivante appliquée pour chaque horizon (Nesbitt, 1979) :

$$T_r = \Sigma (i_h \times D_h \times T_h) / (i_r \times D_r)$$

- avec  $T_r$  : épaisseur théorique de la roche mère (r) exprimée en mètre  
 $i_r$  : concentration en Ti dans la roche mère (r) exprimée en  $\text{kg.m}^{-2}$   
 $D_r$  : densité apparente de la roche mère (r) exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$   
 $i_h$  : concentration en Ti dans l'horizon (h) de sol exprimée en  $\text{kg.m}^{-2}$   
 $D_h$  : densité apparente de l'horizon (h) de sol exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$   
 $T_h$  : épaisseur de l'horizon (h) de sol exprimée en mètre  
h : horizon 0-5 cm, 5-25 cm, 25-55 cm, 55-80 cm, 80-100 cm, 100-135 cm et 135-165 cm

Le calcul montre qu'une épaisseur de 1,62 m de roche mère serait nécessaire à la formation de ce profil, ce qui correspond à la profondeur du profil de sol de 1,65 m excavé *in situ*. Or, sur le terrain, la roche mère n'a pas été trouvée en place à 4 m de profondeur où se trouvait encore un sol présentant des caractéristiques similaires à l'horizon 135-165 cm. Par conséquent, le niveau de référence retenu pour les calculs de bilans isovolumiques ci-après est l'horizon 135-165 cm (matériel parental de l'alocrisol actuel). En recalculant l'épaisseur théorique de matériel parental nécessaire à la formation du profil de sol, celle-ci est de 1,46 m pour un profil de 1,35 m. De plus, il a été montré qu'une discontinuité entre le matériel parental et le profil de sol pouvait affecter les distributions verticales des éléments majeurs et traces (Palumbo *et al.*, 2000 ; Martinez Cortizas *et al.*, 2003).

**Tableau 7.** Valeurs de stocks (exprimés en kg.m<sup>-2</sup> dans le tableau supérieur et en g.m<sup>-2</sup> dans le tableau inférieur) des éléments analysés dans les différents horizons et bilan isovolumique du profil de sol déterminé en utilisant le Ti comme élément de référence et l'horizon 135-165cm comme matériel parental.

profil d'altération	D <sub>app</sub>	Fe	P	Ti	Mn	Mg	Si	K	Al	Na	Ca
horizon de sol 0-5 cm	0,49	0,31	0,01	0,05	0,00	0,05	6,7	0,59	1,7	0,07	0,00
horizon de sol 5-25 cm	0,92	3,00	0,05	0,39	0,02	0,42	58,2	4,96	14,5	0,51	0,20
horizon de sol 25-55 cm	1,37	6,93	0,09	0,81	0,05	0,87	124,5	12,25	42,6	0,67	0,32
horizon de sol 55-80 cm	1,64	7,23	0,09	0,64	0,03	0,69	121,5	12,49	46,0	0,33	0,03
horizon de sol 80-100 cm	1,53	3,55	0,04	0,44	0,02	0,48	92,8	10,01	33,5	0,23	0,02
horizon de sol 100-135 cm	1,50	7,60	0,11	0,76	0,05	0,89	162,2	15,91	54,5	0,35	0,04
horizon de sol 135-165 cm	1,41	26,06	0,36	3,08	0,18	3,72	629,4	64,09	223,3	2,60	0,88
<b>bilan isovolumique (%)</b>	-	<b>+10</b>	<b>+10</b>	<b>0</b>	<b>-2</b>	<b>-9</b>	<b>-10</b>	<b>-12</b>	<b>-14</b>	<b>-17</b>	<b>-31</b>

profil d'altération	Zn	Cr	Pb	Ni	Mo	Co	Cu	Zr	Sb	Ba	As
horizon de sol 0-5 cm	0,98	0,49	1,41	0,27	0,05	0,07	0,39	2,9	0,13	11,3	9,4
horizon de sol 5-25 cm	4,05	16,37	9,53	2,39	0,13	0,74	1,25	27,0	0,94	103,4	108,4
horizon de sol 25-55 cm	10,69	8,44	27,25	5,34	0,25	1,69	2,96	71,8	2,38	278,4	272,5
horizon de sol 55-80 cm	9,84	16,83	28,95	4,31	0,21	1,35	2,71	68,3	3,20	278,4	282,9
horizon de sol 80-100 cm	4,59	2,09	14,99	1,53	0,15	0,77	1,59	47,6	1,53	210,3	137,7
horizon de sol 100-135 cm	14,18	7,18	41,06	4,20	0,32	1,58	4,62	86,0	4,31	349,4	318,2
horizon de sol 135-165 cm	20,59	28,17	78,02	13,38	0,82	5,35	14,41	344,6	16,47	2004,9	3075,5
<b>bilan isovolumique (%)</b>	<b>+115</b>	<b>+82</b>	<b>+58</b>	<b>+35</b>	<b>+33</b>	<b>+15</b>	<b>-6</b>	<b>-12</b>	<b>-24</b>	<b>-39</b>	<b>-63</b>

*D<sub>app</sub> = densité apparente exprimée en g.cm<sup>-3</sup>, les signes (-) et (+) signifient respectivement, une perte et un gain en élément au cours de la pédogénèse (de l'horizon le plus profond vers la surface du sol).*



Les stocks d'éléments dans le profil de sol ont été calculés en utilisant la méthode isovolumique de Millot and Bonifas (1955) et le pourcentage de perte ou de gain d'un élément durant la pédogenèse a été obtenu par la formule suivante :

$$\% \text{ (perte ou gain)} = 100 - [ (S_{\text{sol}} / S_{\text{roche}}) \times 100 ]$$

où  $S_{\text{sol}} = \sum (i_h \times D_h \times T_h)$  et  $S_{\text{roche}} = i_r \times D_r \times T_r$

avec  $S_{\text{sol}}$  : stock isovolumique dans le profil de sol

$S_{\text{roche}}$  : stock isovolumique dans l'horizon 135-165 cm

$i_h$  : concentration en élément dans l'horizon (h) de sol exprimée en  $\text{kg.m}^{-2}$

$D_h$  : densité apparente de l'horizon (h) de sol exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$

$T_h$  : épaisseur de l'horizon (h) de sol exprimée en mètre

$i_r$  : concentration en élément dans l'horizon 135-165 cm (r) exprimée en  $\text{kg.m}^{-2}$

$D_r$  : densité apparente de l'horizon 135-165 cm (r) exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$

$T_r$  : épaisseur théorique de l'horizon 135-165 cm (r) exprimée en mètre

h : horizon 0-5 cm, 5-25 cm, 25-55 cm, 55-80 cm, 80-100 cm et 100-135 cm

Tout d'abord, le coefficient d'altération ( $\omega$ ) a été calculé en faisant le rapport entre la concentration en Ti dans l'horizon 135-165 cm (saprolite), considéré ici comme matériel parental, et celle dans les horizons supérieurs. Il a montré que 71 à 81% de la saprolite a donné les 3 horizons de surface et qu'il reste moins de 20% de saprolite initiale, mettant en évidence une forte altération (perte de matière) au cours de la pédogénèse.

Les bilans isovolumiques (Tableau 7) des éléments majeurs indiquent un comportement conservatif le long du profil de sol (-17% à +10%). Parmi ces éléments majeurs, l'aluminium, qui est le cation échangeable majoritaire, est probablement présent sous forme  $\text{Al}^{3+}$  en solution à cause de l'acidité du sol mais aussi par le fait que ce sol présente un faible potentiel de fixation des cations échangeables sur le complexe argilo-humique. Comme cet élément, avec le Fe, le Ti et le Mn, sont des cations précipitant, ils présentent une faible solubilité et seraient plutôt retrouvés dans les phases secondaires sachant que l'Al est plus stable à un état faiblement hydroxylé. Les cations les plus solubles sont K, Ca, Na, Mg donc *a priori*, ce sont ces éléments qui partent en premier dans le profil mais du fait que ce sont de gros éléments, ils peuvent être récupérés dans les phases solides secondaires par

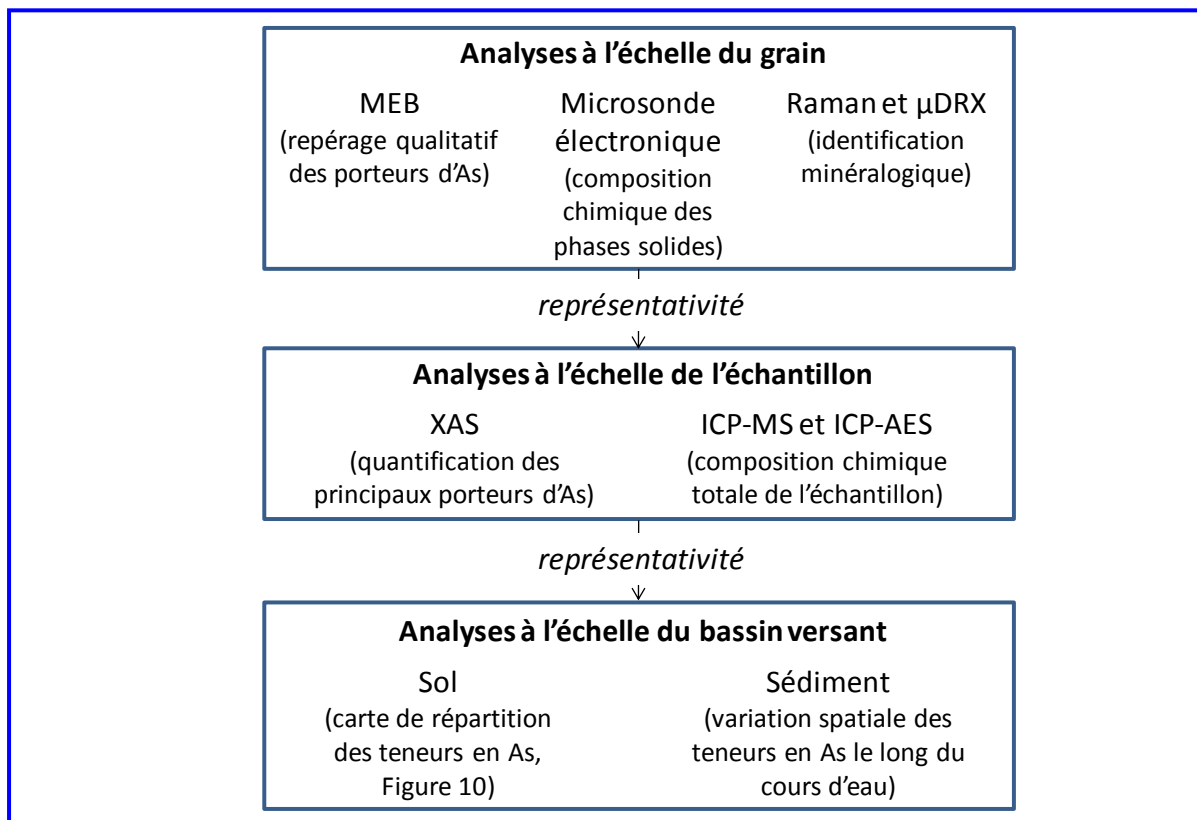


précipitation, ce qui explique leur aspect conservatif. Les stocks isovolumiques ont montré une évolution similaire du Si, Al, Fe et Mg, qui diminuent vers la surface, suggérant un processus de lixiviation de silicate ferro-magnésiens. Cependant, l'Al pourrait présenter une lixiviation différentielle de par sa plus forte stabilité en lien avec la MO dont la stabilisation est principalement attribuée à la fixation du C dans les complexes organo-métalliques (Aran *et al.*, 2001) et par les interactions humus-oxydes (Caner *et al.*, 2000) immobilisant l'Al.

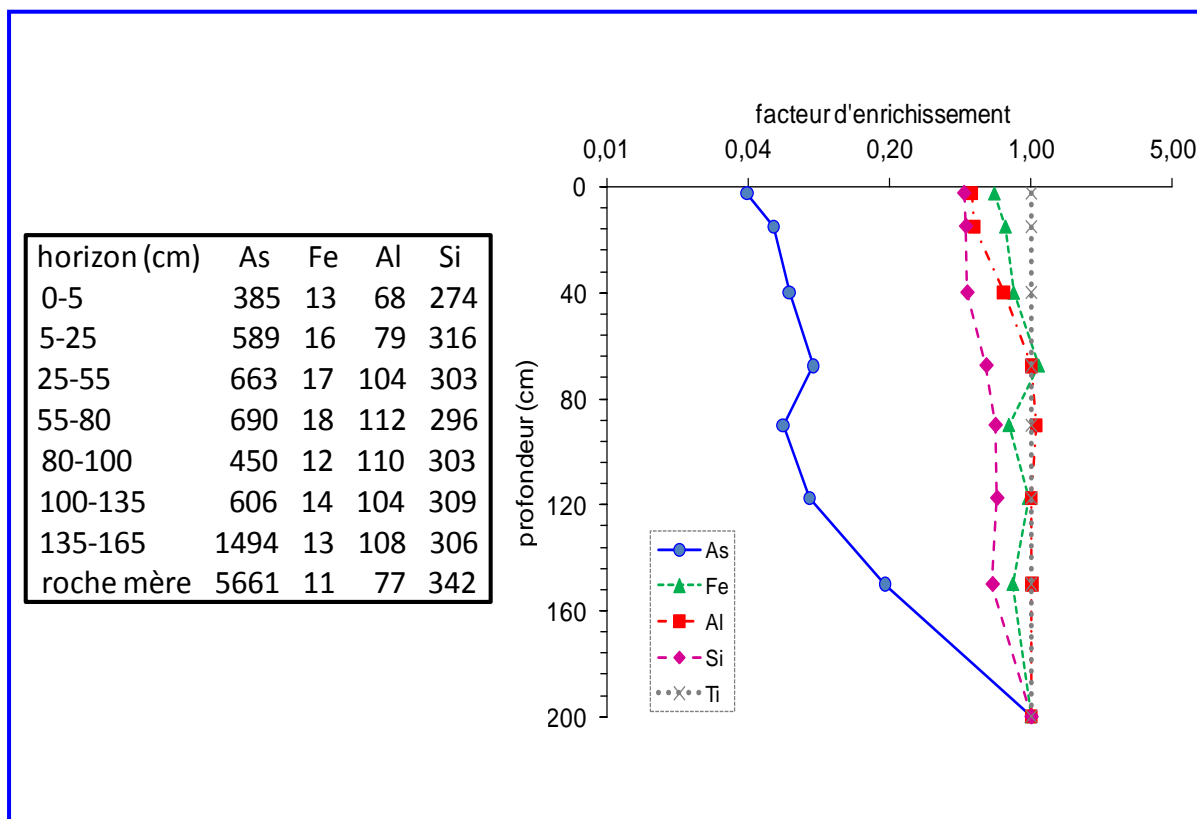
Le bilan géochimique dans le profil de sol montre que les éléments traces sont plutôt conservatifs ou enrichis, excepté As (-63%), Sb (-24%) et Ba (-39%) qui ont été lessivés au cours de la pédogenèse. Il est difficile de conclure sur les enrichissements car un élément immobile peut se retrouver enrichi de par l'altération des autres éléments. En revanche, une perte suggère un lessivage de l'élément sous forme dissoute ou bien la possibilité que celui-ci reprécipite dans les phases porteuses comme par exemple dans les oxyhydroxydes de fer. Les teneurs des éléments lessivés n'ont pas montré de corrélation avec les variations des teneurs en MO le long du profil de sol suggérant un faible potentiel complexant de ces éléments traces sur la fraction humique. Ceci indiquerait que l'arsenic serait plus faiblement influencé par les processus pédologiques et plus fortement contrôlé minéralogiquement. Par conséquent, la mobilité des éléments traces, tels l'arsenic, à long terme requiert d'une part, la compréhension des processus d'altération et d'autre part, d'identifier les phases porteuses ainsi que leur stabilité au cours de l'altération.

***En résumé, l'étude des paramètres pédologiques et le bilan géochimique des éléments majeurs et traces dans le profil de sol a mis en évidence :***

- ***un alocrisol surimposé sur un ancien arénosol***
- ***une fragmentation comme principal processus pédogénétique***
- ***une acidité d'origine minérale***
- ***un sol désaturé avec un compactage en profondeur***
- ***un faible fonctionnement biologique***
- ***une lixiviation différentielle de Fe et Al***
- ***un lessivage important de l'As (perte isovolumique de 63%).***



**Figure 26.** Démarche méthodologique pour la caractérisation des réservoirs solides à différentes échelles d'observation.



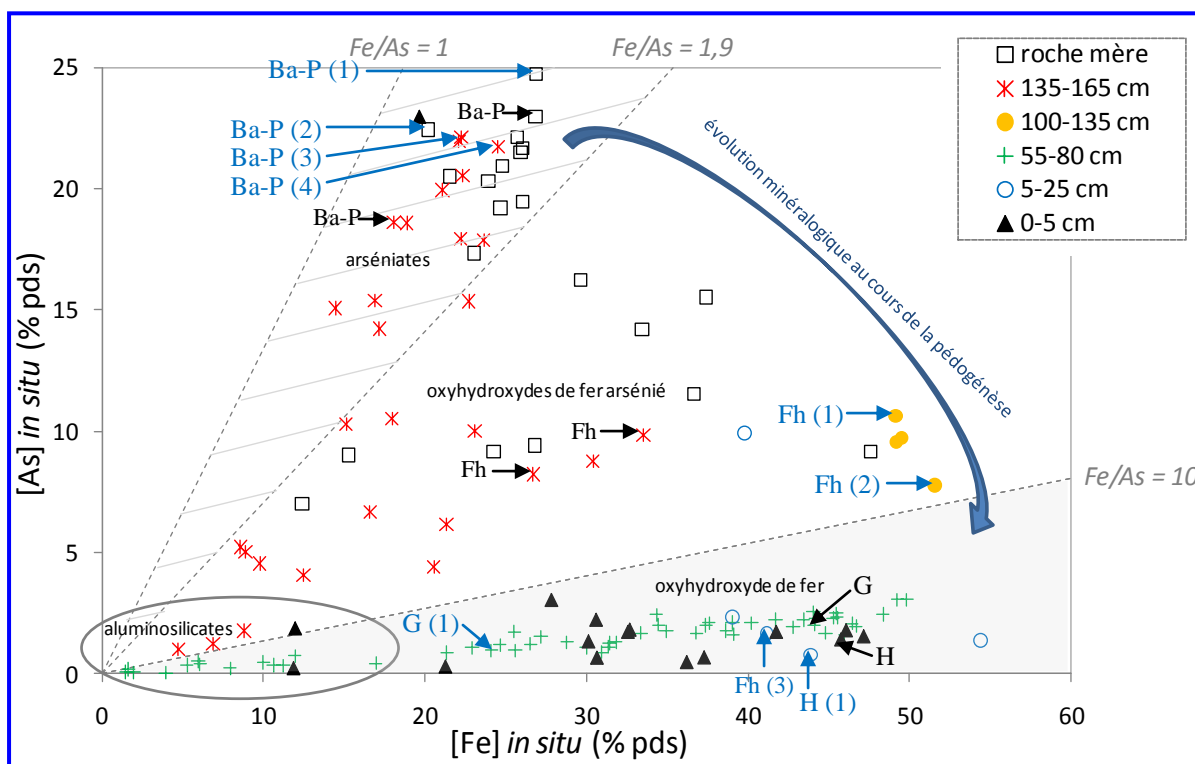
**Figure 27.** Tableau des teneurs en As ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ), Fe, Al et Si ( $\text{g.kg}^{-1}$ ) dans la roche mère et les horizons de sol et évolution verticale des facteurs d'enrichissement dans le profil de sol des éléments As, Fe, Al et Si avec le Ti comme élément conservatif et la roche mère comme matériel parental de référence.

### III.2. Caractérisation des phases porteuses d'arsenic

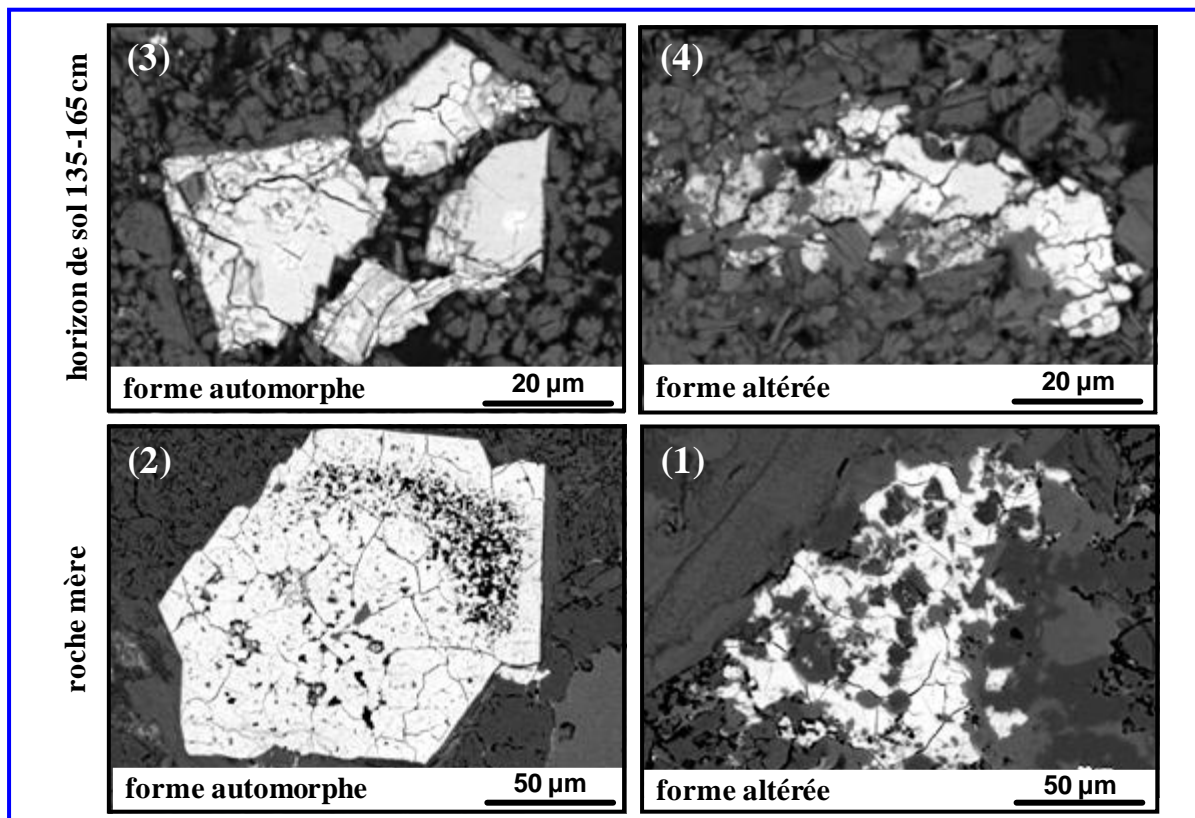
Les résultats de cette partie ont été compilés dans l'article « Alteration of As-bearing phases in a small watershed located on a high grade arsenic-geochemical anomaly (French Massif Central) » publié dans *Applied Geochemistry* (2010).

En résumé, l'altération des sols et sédiments sur le transport solide et dissous de l'arsenic dans les eaux de surface peut être considérée comme une source de pollution diffuse. Pour cela, l'identification des phases porteuses d'As ainsi que leur devenir au cours de la pédogénèse a été effectuée à deux échelles d'observation (Figure 26). Les analyses des porteurs d'arsenic ont été faites à l'échelle du grain en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), la microsonde électronique, la micro-spectrométrie Raman et la micro-diffraction des rayons X afin de caractériser la minéralogie et la composition chimique de chaque phase porteuse d'arsenic identifiée. La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) a été utilisée pour les analyses à l'échelle de l'échantillon total dans le but de quantifier les proportions des principaux porteurs minéralogiques d'arsenic dans les horizons de sol et les couches de sédiment. Cela permet également de s'assurer de la représentativité des phases porteuses analysées par les méthodes de microanalyses. Les résultats sur la caractérisation des réservoirs solides sont exposés en partant de l'anomalie géochimique avec la roche mère et le développement du sol suivi par les caractéristiques chimiques et minéralogiques des matières en suspension et des sédiments, réservoir solide issu du ruissellement et de l'érosion des sols.

La roche mère de type granite présente une forte teneur en arsenic de  $5661 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Figure 27). Le profil de sol montre une diminution des teneurs en As de  $1494 \text{ mg.kg}^{-1}$  dans l'horizon 135-165 cm à  $385 \text{ mg.kg}^{-1}$  dans l'horizon 0-5 cm, ce qui est 3 fois plus élevé que le fond géochimique. Dans le but d'évaluer l'évolution verticale de la teneur en As, les facteurs d'enrichissement ont été calculés selon la formule suivante:  $EF(X) = ([X]_h/[Ti]_h)/([X]_{ref}/[Ti]_{ref})$  avec comme référence, la roche mère. Le Ti a été choisi car celui-ci a été utilisé pour les bilans isovolumiques au cours desquels il a été vérifié qu'il était bien conservatif dans le profil de sol. Contrairement aux bilans isovolumiques, l'horizon 135-165 cm n'a pas été choisi en tant que référence afin d'étudier l'évolution des



**Figure 28.** Relation entre les concentrations (% pds) en As et Fe dans les différentes phases porteuses identifiées dans la roche mère et le profil de sol. Les lignes grises en pointillées correspondent au rapport molaire Fe/As. Les flèches bleues indiquent les particules identifiées au Raman illustrées dans les figures suivantes et les noires celles non développées dans les figures de chapitre. *Ba-P* : pharmacosidélite riche en Ba, *G* : goethite, *Fh* : ferrihydrite, *H* : hématite

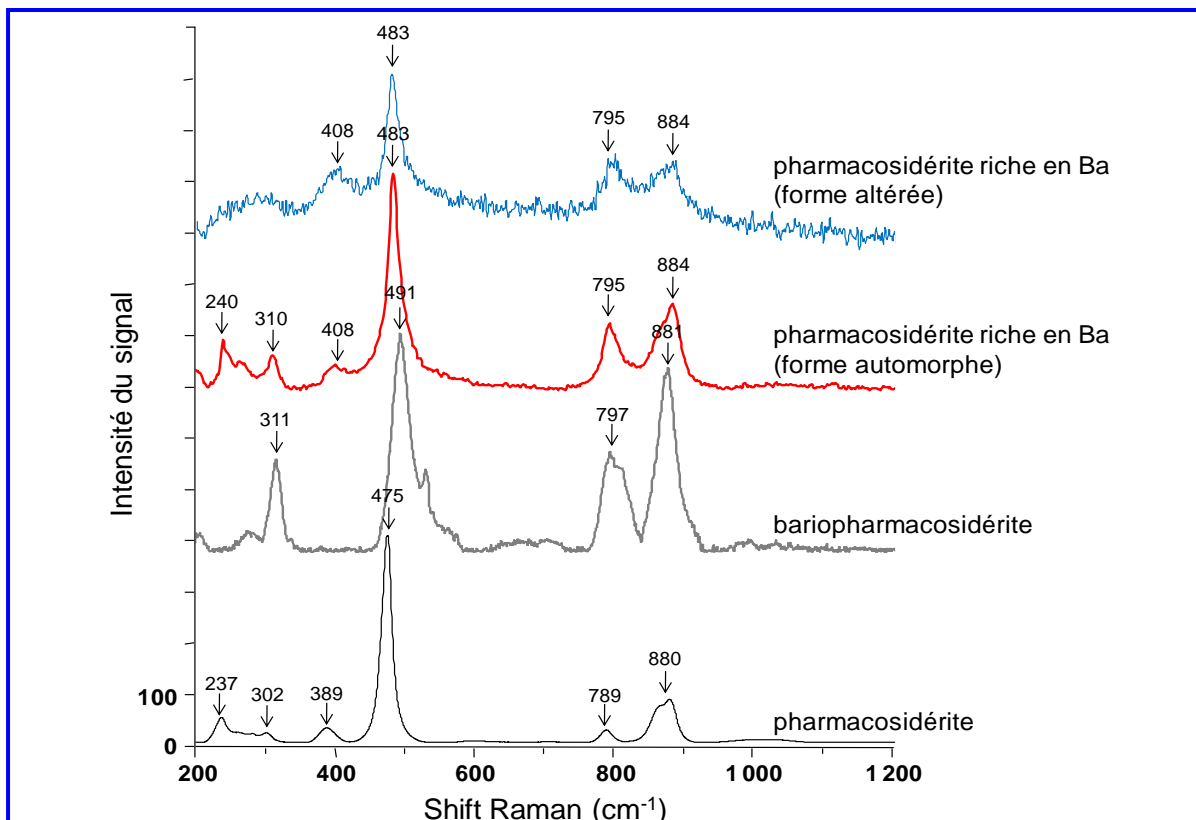


**Figure 29.** Images MEB des deux aspects morphologiques (« automorphe » et « altérée ») de la pharmacosidélite riche en barium rencontrée dans la roche mère et l'horizon de sol 135-165 cm (saproлите). Les numéros correspondent à ceux inscrits dans la Figure 30 pour *Ba-P* (1), *Ba-P*(2), *Ba-P* (3) et *Ba-P* (4).

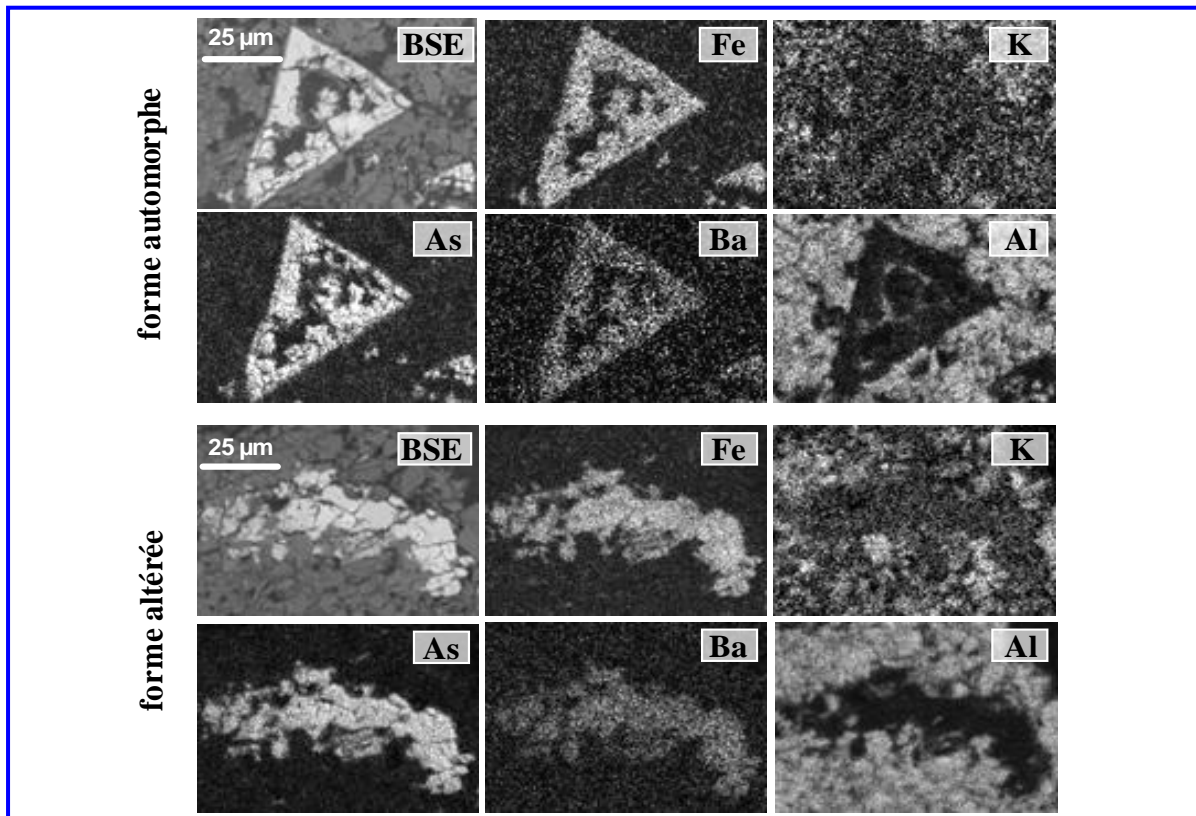
phases porteuses depuis la roche mère initiale constituant le fond géochimique du site, sachant que le sol actuel (alocrisol) est développé sur un ancien arénosol lui-même développé sur la roche mère granitique. Pour l'As, les facteurs d'enrichissement varient de 0,19 dans l'horizon 135-165 cm à 0,04 dans l'horizon de surface 0-5 cm, montrant un appauvrissement de cet élément au cours de la pédogenèse, alors que le Fe et l'Al restent conservatifs (Figure 27).

La caractérisation minéralogique à l'échelle de la particule des phases porteuses d'As dans la roche mère et le long du profil de sol a permis d'identifier 4 groupes de porteurs qui ont été définis en fonction de la teneur en arsenic mais aussi du rapport molaire Fe/As (Figure 28).

(i) Les **arséniates** sont les phases solides les plus concentrées en As contenant entre 14 et 26% pds d'As. Ils sont rencontrés dans la roche mère et l'horizon 135-165 cm et ne persistent pas en remontant dans le profil de sol. Les observations au MEB montrent que les arséniates présentent deux aspects morphologiques appelées ici forme « automorphe », pour les particules présentant des bords réguliers et bien délimités, et forme « altérée », pour les particules moins délimitées semblant correspondre à des agrégats remplissant les cavités de la matrice de la roche mère ou du sol (Figure 29). La forme dite « altérée » a été rencontrée majoritairement, par rapport à la forme dite « automorphe », dans la roche mère et dans l'horizon 135-165 cm représentant, respectivement, 86% et 88% des arséniates observés au MEB (n = 49 et 44 particules, respectivement). Grâce à la spectrométrie Raman, ces arséniates sont identifiés comme des pharmacosidérites ((K,Ba)Fe<sub>4</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>·5H<sub>2</sub>O) (Figure 30). Quelque soit l'aspect morphologique de l'arséniat, les spectres Raman montrent un pic principal à 483 cm<sup>-1</sup> qui est intermédiaire entre celui de la pharmacosidérite (475 cm<sup>-1</sup>) et celui de la bariopharmacosidérite (491,5 cm<sup>-1</sup>). Cependant, les particules dites « automorphes » présentent des spectres Raman mieux définis avec de plus fortes intensités comparé aux spectres des grains plus altérés. Afin de pouvoir confirmer la distinction de deux formes de pharmacosidérites, il serait nécessaire de réaliser des observations au MET (Microscope Electronique à Transmission) et/ou au MEB à très haute résolution. En effet, Morin *et al.* (2002) ont observé, sur des échantillons de même type, que les pharmacosidérites étaient composées d'un assemblage de cristaux de très petite taille (≤1 μm) de forme cubique qui remplissaient les cavités euhédrales résultant de la dissolution des sulfures primaires. Les cartographies effectuées au MEB permettent de mettre en évidence la présence de barium dans ces pharmacosidérites (Figure 31). Pour une bariopharmacosidérite pure, la teneur en Ba



**Figure 30.** Identification de la pharmacosidélite riche en barium par microspectrométrie Raman comparée aux spectres références de bariopharmacosidélite et pharmacosidélite pures (spectres disponibles sur le site ruff.info, base de données de spectrométrie Raman)



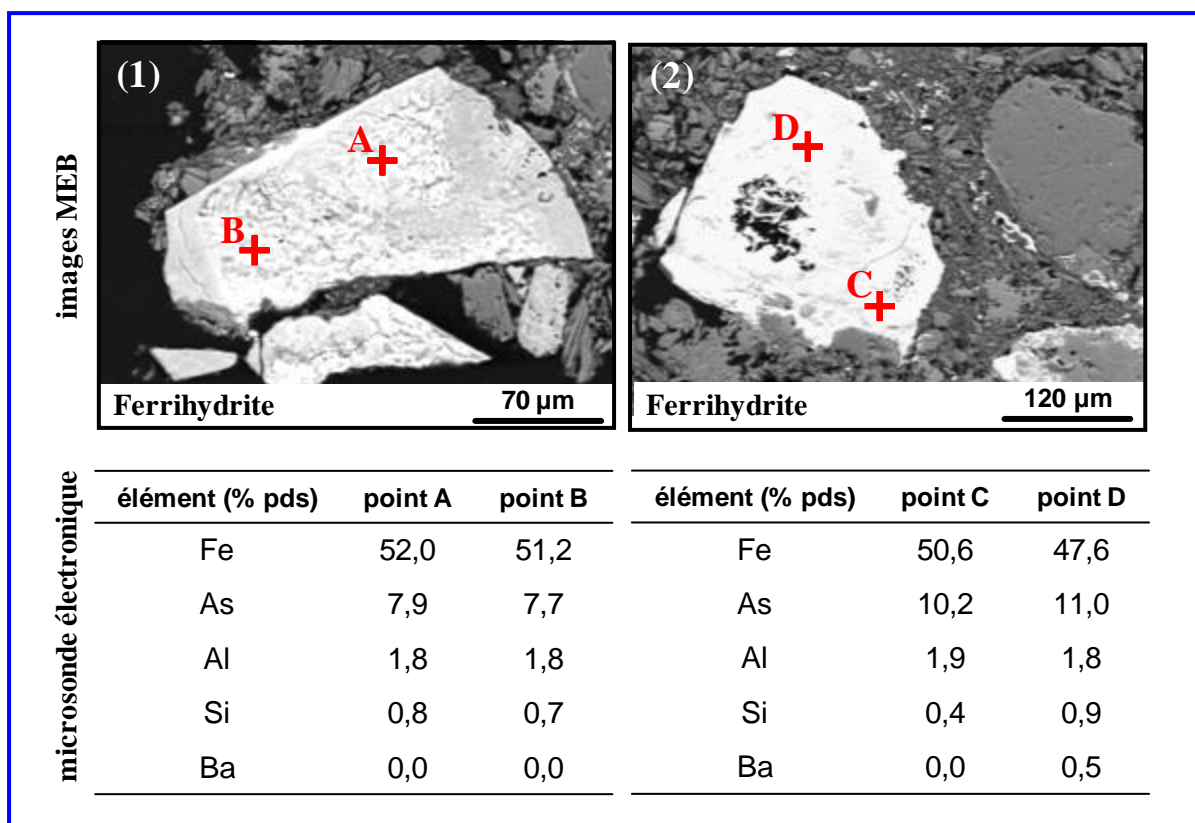
**Figure 31.** Distribution des éléments As, Fe, Ba, K et Al (image MEB et cartographie) dans les pharmacosidérites riche en barium pour les deux aspects morphologiques observés (« automorphe » et « altérée ») rencontrées dans l'horizons de sol 135-165 cm.



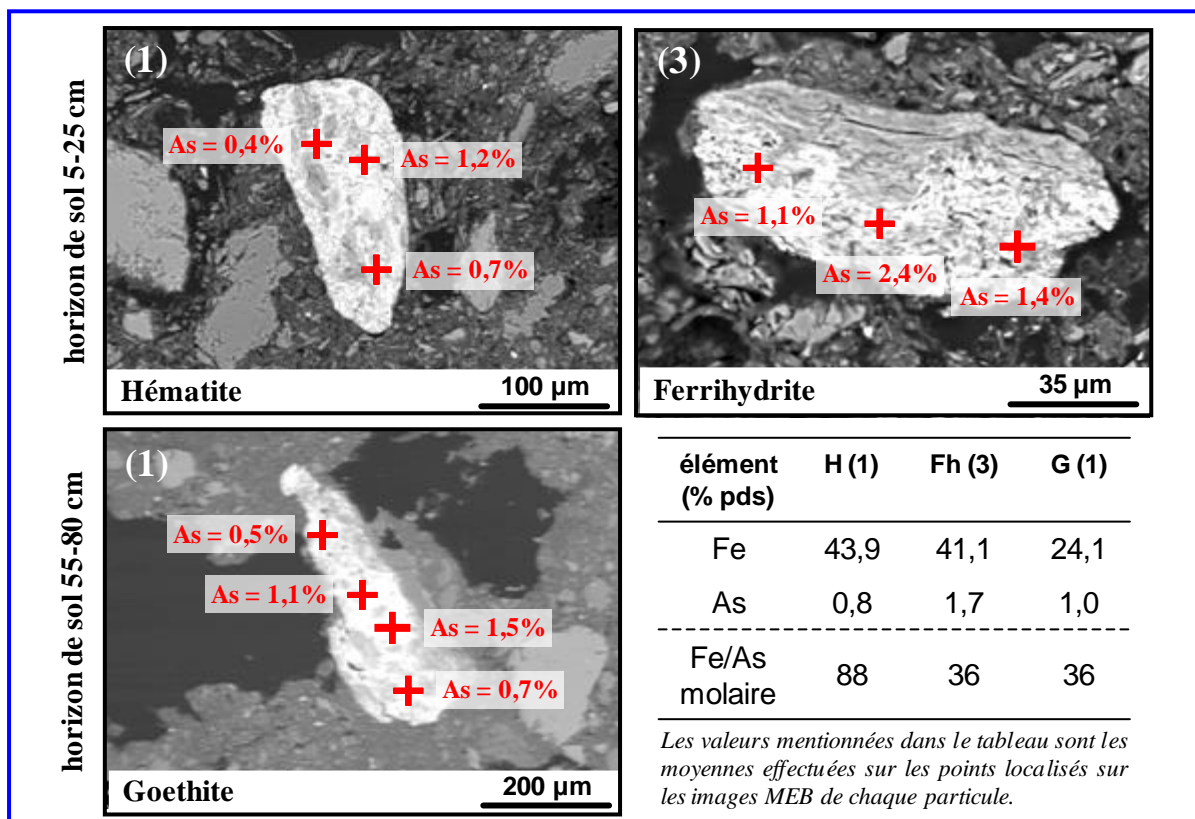
est de 14% pds. Or, les phases identifiées dans cette étude ont des teneurs en Ba plus faibles variant de 3,9 à 5,9% pds pour les particules rencontrées dans la roche mère et de 5,0 à 7,5%pds pour celles présentes dans l'horizon 135-165 cm. Par conséquent, à partir des spectres Raman, des cartographies MEB et des données, il a été choisi d'identifier ces arsénates comme des pharmacosidérites riche en barium. Le rapport molaire Fe/As de ces arsénates varie de 1,1 à 1,8. Ceci est similaire aux rapports molaires Fe/As rencontrés pour les minéraux du groupe pharmacosidérite variant de 1,0 à 1,5 (Paktunc *et al.*, 2004 ; Filippi *et al.*, 2007). Cependant, les rapports molaires Fe/As les plus élevés (ceux compris entre 1,5 et 1,8) sont probablement dus au fait que la pharmacosidérite peut échanger des ions dans sa structure engendrant des substitutions entre le Ba et le K, Na et parfois Ca (Mutter *et al.*, 1984 ; Morin *et al.*, 2002). Ceci peut aboutir à la formation de divers arsénates ferriques du groupe pharmacosidérite pouvant faire varier les rapports molaires Fe/As.

(ii) Les **oxyhydroxydes de fer arséniés** sont observés dans la roche mère et les deux horizons de sol les plus profonds (135-165 cm et 100-135 cm). Ces phases solides possèdent des teneurs en arsenic élevées variant de 4,1 à 16,2% pds (Figures 28 et 32) et présentent des rapports molaires Fe/As variant de 2 à 9. La spectrométrie Raman a permis d'identifier ces oxyhydroxydes de fer arsénié comme étant de type ferrihydrite 2-line. Les fortes concentrations en arsenic par rapport à d'autres oxyhydroxydes de fer est probablement lié au fait que ces phases sont pauvrement organisées.

(iii) Les **oxyhydroxydes de fer** sont les phases porteuses d'As les plus souvent observées dans le profil de l'alocrisol (de 0 à 80 cm) avec des teneurs en As atteignant jusqu'à 3,1% pds et des rapports molaires Fe/As variant de 19 à 99. Ces phases présentent une variabilité morphologique avec des formes bien cristallisées et des formes peu organisées ainsi que des tailles de particules très variables allant de 5  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$ . Globalement, la taille des particules a tendance à diminuer au cours de la pédogénèse, depuis la saprolite vers l'horizon de surface. Ceci est en accord avec le phénomène de fragmentation-dissolution observé dans le profil de sol en étudiant les paramètres granulométriques des horizons (Figure 24). Ce processus augmentant la surface de contact des particules de sol avec l'eau, celles-ci sont alors plus fortement soumises à l'altération, entraînant une solubilisation des minéraux et la perte d'oxyanion tel l'arsenic. En effet, ces oxyhydroxydes de fer sont moins riches en arsenic comparés aux oxyhydroxydes de fer vus précédemment dans les horizons profonds suggérant une plus forte érodabilité de ces phases dans les horizons de surface. L'identification



**Figure 32.** Images MEB et données de microsonde électronique (teneurs exprimées en % pds) de deux oxyhydroxydes de fer arséniés de type ferrihydrite rencontrés dans l'horizon de sol 100-135 cm. Les numéros correspondent à ceux inscrits dans la Figure 30 pour Fh (1) et Fh (2).



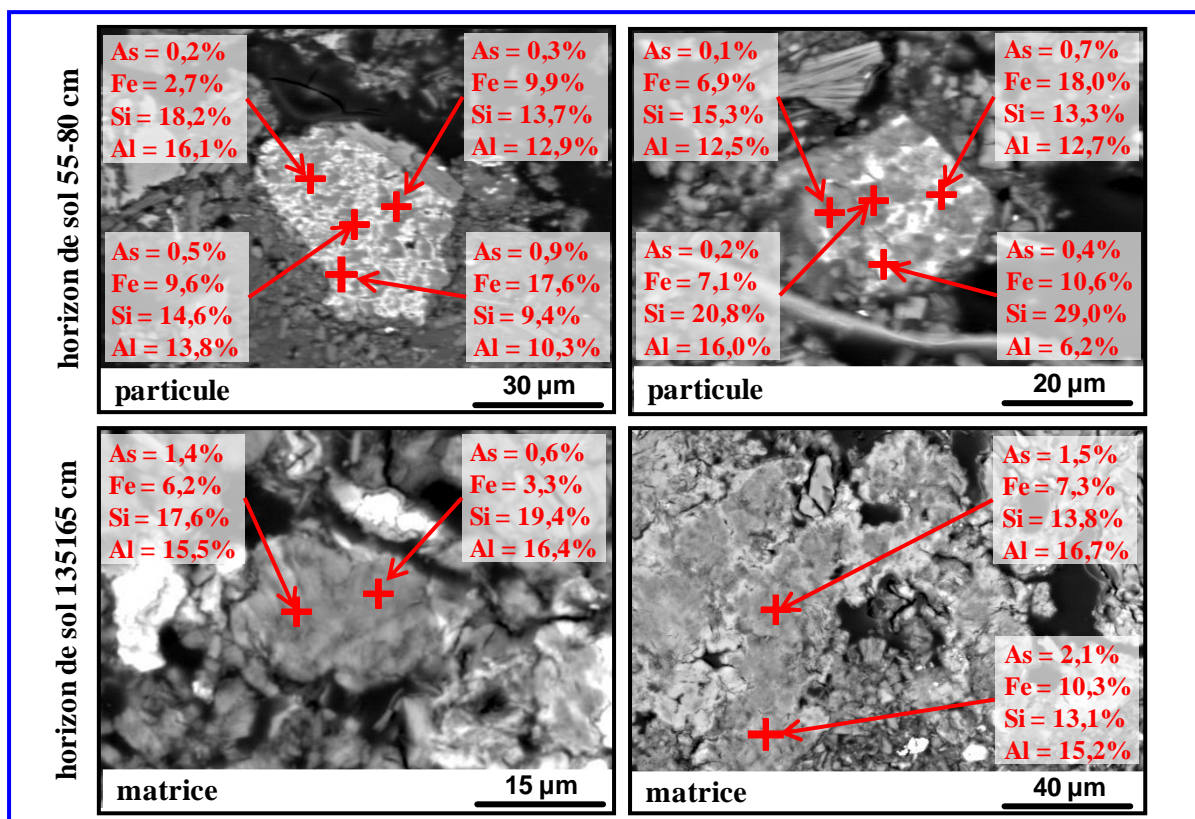
**Figure 33.** Images MEB et concentrations en As et Fe (valeurs de microsonde électronique exprimées en % pds) des 3 types d'oxyhydroxydes de fer identifiés (goethite, ferrihydrite et hématite) dans le profil de sol. Les numéros correspondent à ceux inscrits dans la Figure 30 pour H (1), Fh (3) et G (1).

par la spectrométrie Raman a permis d'identifier trois types d'oxyhydroxydes de fer : des goethites bien cristallisées ( $\alpha$ -FeOOH), des hématites bien cristallisées ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et des ferrihydrites peu organisées ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (Figure 33).

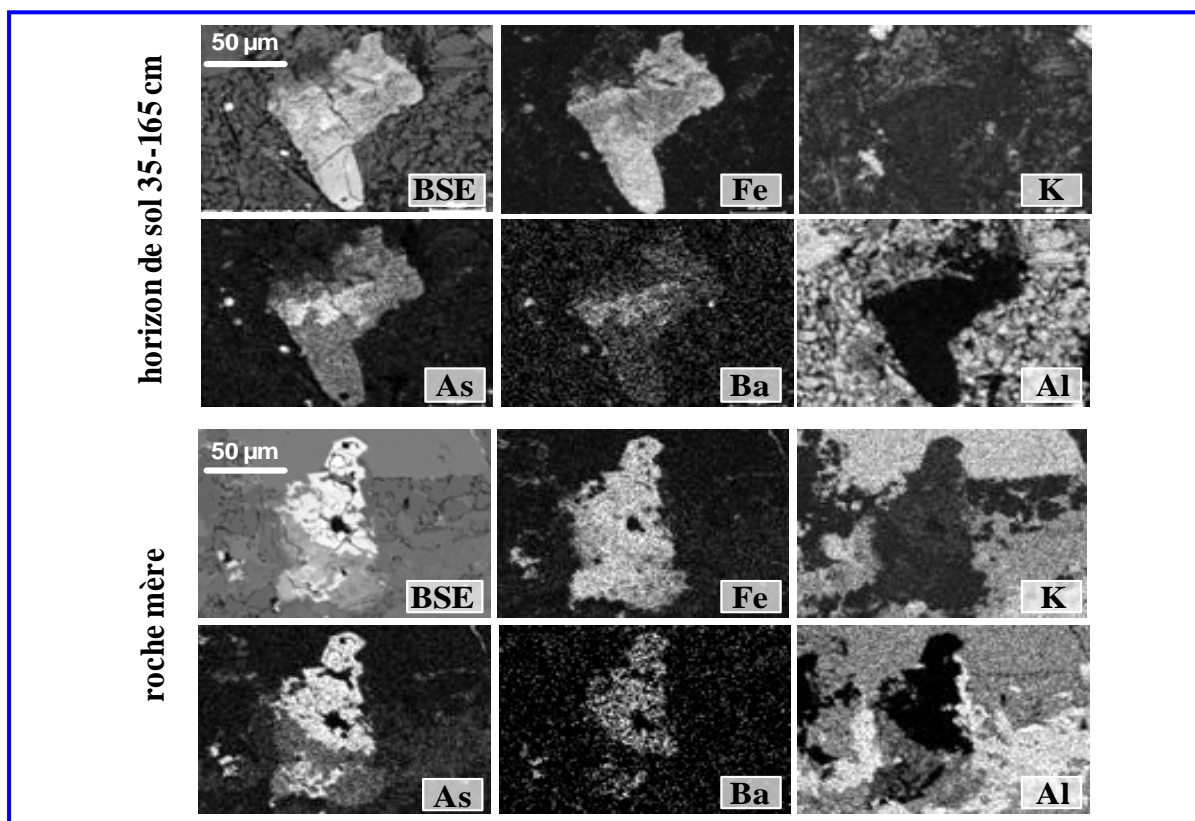
(iv) Les **aluminosilicates** sont les porteurs les moins concentrés en As avec des teneurs maximales de 1,9%. Ils sont rencontrés le long du profil de sol étudié, de la saprolite à l'horizon de surface. Ces phases peuvent être séparées en deux aspects morphologiques : les particules et la matrice argileuse (Figure 34). Concernant les particules, celles-ci sont généralement de petites tailles ( $<50 \mu\text{m}$ ) et sont souvent des particules composites. D'après les analyses de microsonde électronique, elles sont composées d'un mélange de minéraux argileux (teneurs en Si et Al variant de 10,3 à 20,5% pds et 5,0 à 17,2% pds, respectivement) et de minéraux ferriques (teneur en Fe variant de 1,5 à 11,9% pds). Concernant la matrice des horizons de sol, celle-ci possède une composition chimique élémentaire similaire à celle des particules avec des teneurs en Si et Al variant de 12,0 à 19,4% pds et 9,0 à 16,4% pds, respectivement. Comme les particules, cette matrice aluminosilicatée possède également du Fe (3,3-10,3% pds) et de l'As (0,2-1,9% pds).

La caractérisation minéralogique, couplée avec la diminution des concentrations totales en As pouvant être liée aux processus pédologiques comme la fragmentation-dissolution, a mis en évidence une évolution des phases porteuses d'arsenic au cours de la pédogénèse. En effet, les arsénates semblent se transformer en oxyhydroxydes de fer arséniés puis en oxyhydroxydes de fer de moins en moins riches en arsenic. Certaines phases solides sont composées de deux types de porteurs et ont montré une hétérogénéité des teneurs en arsenic avec des zones de la particule caractéristiques de la pharmacosidérite riche en barium (As = 22-25% pds, Fe/As molaire = 1,3-1,5) et des zones caractéristiques de la ferrihydrite (As = 9-11% pds, Fe/As molaire = 3,5-4,3) (Figure 35). Par conséquent, cette diminution des concentrations totales et à l'échelle de la particule en arsenic suggère que l'altération de ces phases porteuses d'As peut relarguer ce métalloïde dans les solutions de sol.

Les matières en suspension ont montré des concentrations variant de 0,2 à 30,2  $\text{mg.L}^{-1}$  dans les eaux de surface avec une moyenne de 14,2  $\text{mg.L}^{-1}$  sur les deux années hydrologiques suivies. Elles présentent des teneurs variables en arsenic allant de 492 à 11872  $\text{mg.kg}^{-1}$  (Figure 36). Les variations au cours de l'année hydrologique 2007-2008 montrent une concentration totale en arsenic moyenne de 1500  $\text{mg.kg}^{-1}$  durant les hautes eaux et des pics de



**Figure 34.** Images MEB et données de microsonde électronique (teneurs exprimées en % pds) des aluminosilicates (particules et matrice) rencontrées dans le profil de sol.



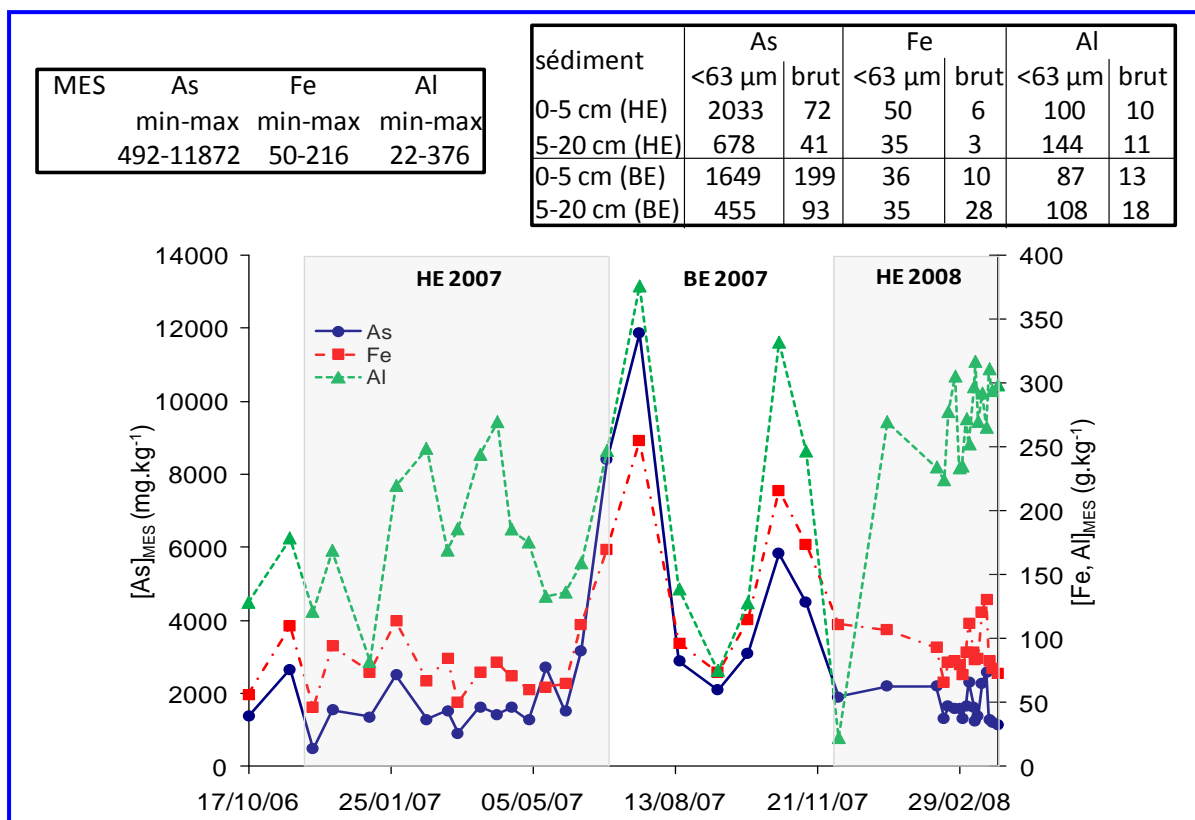
**Figure 35.** Distribution des éléments As, Fe, Ba, K et Al (image MEB et cartographie) dans des particules montrant l'évolution de la pharmacosidérite riche en barium vers la ferrihydrite rencontrée dans la roche mère.

fortes valeurs en arsenic durant les basses eaux ( $[As] = 11872$  et  $5837 \text{ mg.kg}^{-1}$  en juillet et octobre 2007, respectivement) (Figure 36). Ces teneurs dans les matières en suspension sont de 7 à 170 fois plus élevées que le fond géochimique. Concernant les sédiments du ruisseau drainant le sous-bassin versant, les concentrations totales en arsenic sont variables selon la fraction étudiée (Figure 36). En effet, dans les échantillons de sédiments bruts ( $<2 \text{ mm}$ ), les teneurs en arsenic varient de  $72 \text{ mg.kg}^{-1}$  durant la période des hautes eaux (HE) à  $199 \text{ mg.kg}^{-1}$  durant la période des basses eaux (BE) dans la couche 0-5 cm, et de la même façon, de  $41 \text{ mg.kg}^{-1}$  (HE) à  $93 \text{ mg.kg}^{-1}$  (BE) dans la couche 5-20 cm. Cette différence entre les deux périodes peut s'expliquer par une proportion plus importante de fractions fines de sédiments plus riches en arsenic durant la période des basses eaux. En effet, la fraction  $<63 \text{ }\mu\text{m}$  des sédiments montrent des teneurs totales en arsenic 5 à 28 fois plus concentrées que dans la fraction  $<2 \text{ mm}$  selon la période hydrologique. Par conséquent, dans le but d'évaluer l'évolution verticale de la teneur en As, ainsi que celle des phases porteuses, depuis les matières en suspension vers la couche de sédiments la plus profonde, seule la fraction  $<63 \text{ }\mu\text{m}$  a été caractérisée. De plus, lors des crues, c'est cette fraction fine qui est majoritairement transporter en aval. L'évolution verticale des teneurs en arsenic dans la fraction  $<63 \text{ }\mu\text{m}$  des sédiments montre que la couche 0-5 cm est environ 3 fois plus concentrée en arsenic que la couche 5-20 cm. Ceci peut être dû à un apport d'arsenic en surface tel l'érosion des sols et/ou à une dissolution anaérobie partielle ou totale des phases solides oxydées.

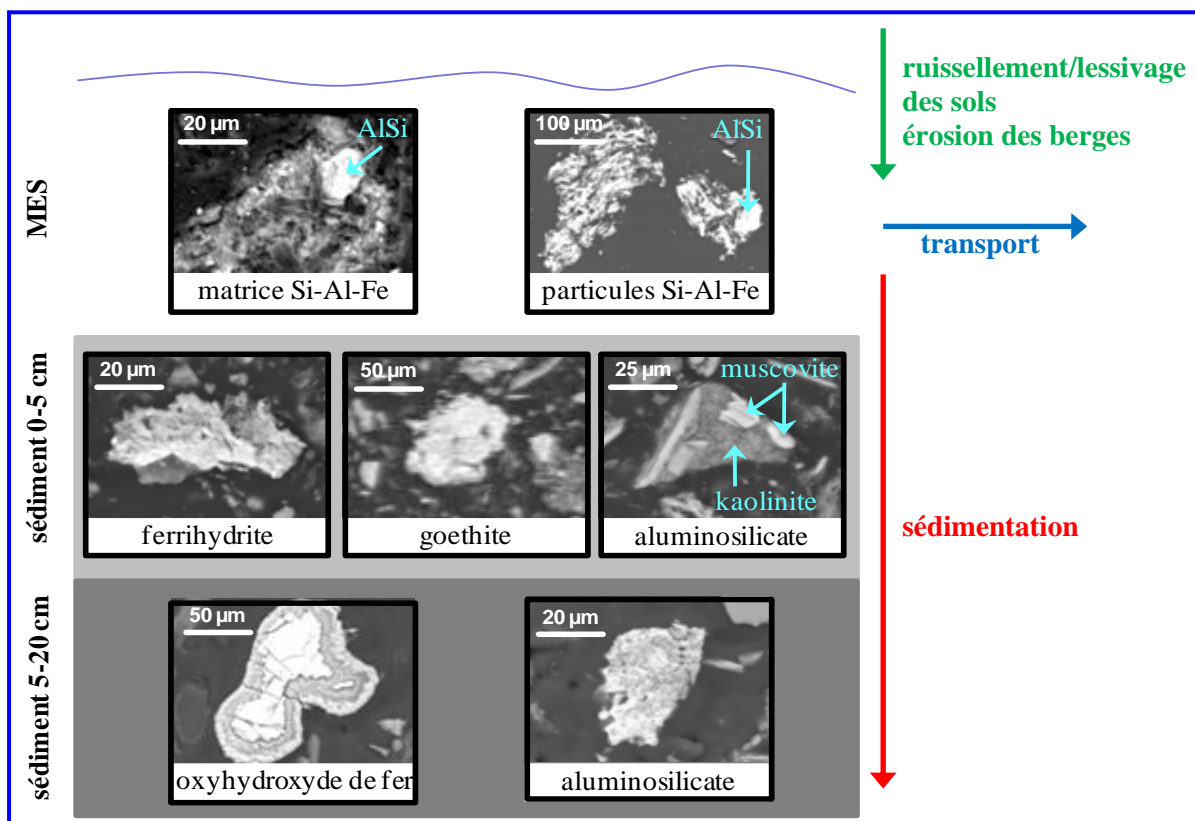
La caractérisation minéralogique des phases porteuses d'As dans les matières en suspension et les deux couches de sédiments a permis d'identifier 2 groupes de porteurs.

(i) Les **oxyhydroxydes de fer** sont rencontrés principalement dans la fraction  $<63 \text{ }\mu\text{m}$  des deux couches de sédiment. Les observations au MEB montrent que ces phases porteuses d'arsenic présentent des aspects morphologiques peu organisés (Figure 37). Ces porteurs possèdent de faibles teneurs en arsenic, variant de 0,4 à 2,3% pds dans la couche de sédiment 0-5 cm et de 0,04 à 0,9% pds dans la couche 5-20 cm. Cette évolution verticale montre des oxyhydroxydes de fer plus riche en arsenic dans la couche 0-5 cm que dans la couche plus profonde, ce qui est en accord avec les teneurs en arsenic totales observées dans la fraction  $<63 \text{ }\mu\text{m}$ . Grâce à la spectrométrie Raman et à la micro-diffraction des rayons X, ces porteurs sont identifiés comme des ferrihydrites et des goethites présentant des teneurs en arsenic similaires à celles rencontrées dans les horizons de sol. Le rapport molaire Fe/As de ces oxyhydroxydes de fer varie de 22 à 128 dans la couche de sédiment 0-5 cm, ce qui est du





**Figure 36.** Concentrations totales en As, Fe et Al ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) dans les matières en suspension (MES) et les sédiments, et variation temporelle de l'As, Fe et Al dans les MES durant l'année hydrologique 2007-2008. HE : hautes eaux, BE : basses eaux. Ces 2 périodes sont définies en fonction du débit du ruisseau (cf. chapitre IV).



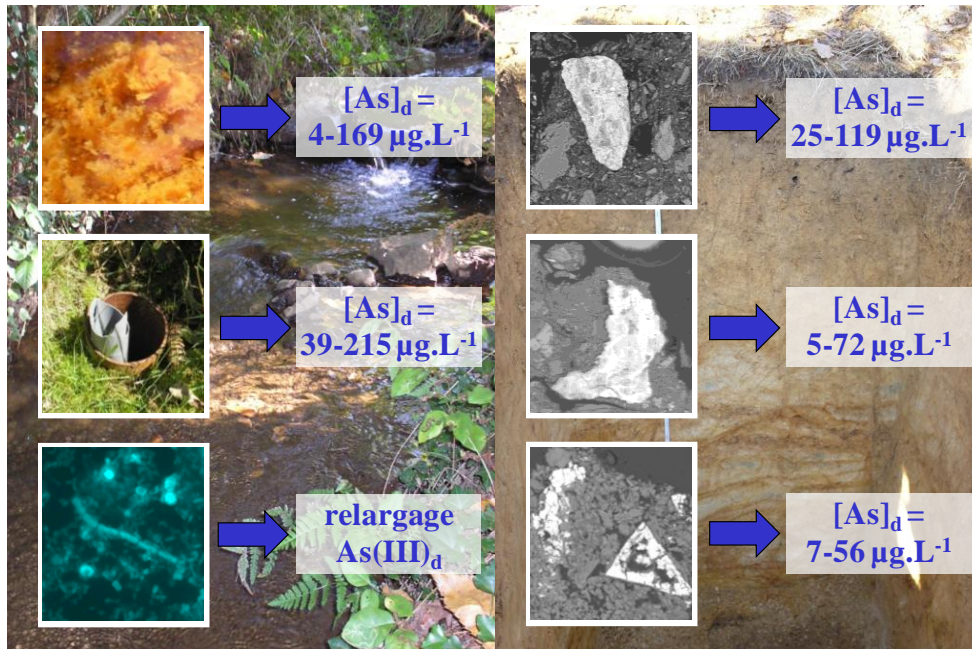
**Figure 37.** Images MEB des différentes phases porteuses d'arsenic rencontrées dans les matières en suspension et les sédiments. AlSi : particule aluminosilicatée, Si-Al-Fe : matrice ou particule aluminosilicatée riche en fer.

même ordre de grandeur que les rapports molaire Fe/As des oxyhydroxydes de fer dans les horizons de sol. En revanche, celui-ci est plus élevé dans la couche de sédiment 5-20 cm, variant de 38 à 600, lié aux plus faibles teneurs en arsenic. Le fait que les oxyhydroxydes de fer de la couche supérieure soient plus concentrés en arsenic que ceux de la couche inférieure peut être dû à un apport en arsenic en surface comme le transport des phases solides des horizons de sol superficiels ou encore l'érosion des berges. De plus, dans la zone à l'interface eau/sédiment, les conditions étant oxydantes, il peut y avoir précipitation d'oxyhydroxydes de fer de type ferrihydrite piégeant alors l'As alors que dans la couche inférieure des sédiments, les conditions étant plus réductrices, il peut y avoir dissolution des oxyhydroxydes de Fe engendrant la libération de l'As.

(ii) Les **aluminosilicates** sont observées principalement dans les matières en suspension et en moindre proportion dans les sédiments. Ce sont les phases solides les moins concentrées en arsenic avec des teneurs variant de 0,1 à 0,4% pds. Comme dans les horizons de sol, ce type de porteur correspond à des particules composites. Dans le cas des sédiments, ces aluminosilicates sont constitués d'un assemblage de minéraux argileux tels la kaolinite et la muscovite (Figure 37). Les matières en suspension, quant à elles, sont majoritairement composées d'une matrice et de particules aluminosilicatées. Cependant, ces aluminosilicates contiennent également du fer dont les teneurs peuvent atteindre jusqu'à 20% pds. C'est d'ailleurs dans les particules et matrices aluminosilicatées les plus riches en fer que sont mesurées les teneurs les plus élevées en arsenic, probablement lié à une plus forte association As-Fe comparée à l'association As-Al.

Cette caractérisation minéralogique, couplée avec la diminution des concentrations totales en As au cours de la sédimentation, suggère une stabilité des phases porteuses dans les sédiments de plus en plus faible. De plus, les aluminosilicates étant rencontrés principalement dans les matières en suspension et en plus faible proportion dans les sédiments (comparé aux oxyhydroxydes de fer), cela suggère un transport majoritaire des aluminosilicates dans les eaux de surface du ruisseau.

## Chapitre IV



Concentrations minimum et maximum en arsenic dissous observées dans le compartiment aqueux et dans les solutions de sol.

### CARACTERISATION DE LA FRACTION AQUEUSE : LE LESSIVAGE DES PHASES SOLIDES COMME SOURCE POTENTIELLE

*Le lessivage des sols et des sédiments enrichis en éléments traces peut être considéré comme une source de pollution. Les sources d'arsenic aux eaux de surface identifiées dans ce bassin versant sont : les eaux souterraines, les eaux de la zone humide, les eaux « de mine », les eaux de ruissellement et le lessivage des horizons de surface du sol. Les  $[As]$  dissous dans les différentes eaux ont montré un maximum durant la période des basses eaux. Dans ce chapitre, en plus des paramètres physico-chimiques du milieu, l'oxydation de l'arsenic par les activités bactériennes a montré une diminution des  $[As(III)]$  dissous dans toutes les eaux, suivi d'un relargage en  $As(III)$  dissous uniquement dans les eaux souterraines sous conditions inertes.*





La contribution du lessivage des éléments traces tels l'arsenic sur un fond géochimique naturel est plus difficile à quantifier à l'échelle d'un bassin versant à cause de sa nature diffuse, par rapport à des bassins versants impactés par les activités minières (Nriagu, 1994; Smedley and Kinniburgh, 2002). Dans un contexte d'anomalie géochimique, le lessivage des sols et des sédiments peut être une importante source de contamination des eaux et les mécanismes de transfert des phases solides vers les réservoirs aqueux doivent être étudiés de par la présence de fortes concentrations. Dans cette étude, l'arsenic est fixé sur des phases solides telles les arsénates ferriques (pharmacosidérite riche en barium), les oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite, goethite et hématite) et les aluminosilicates. Il est connu que la stabilité des phases porteuses d'arsenic au lessivage dépend de leur structure minéralogique (Craw *et al.*, 2003; Paktunc *et al.*, 2003) mais aussi des variations saisonnières des paramètres physico-chimiques tels que le pH, la force ionique ou les processus de réduction/oxydation (Masscheleyn *et al.*, 1991; Bissen and Frimmel, 2003) induisant des cycles de dissolution et de précipitation des phases secondaires (Guo *et al.*, 1997; Smedley and Kinniburgh, 2002; Olias *et al.*, 2004; Pfeifer *et al.*, 2004). Par conséquent, ces phases constituent des pièges à arsenic plus ou moins efficaces et celui-ci peut être relargué à partir des sols et des sédiments vers les eaux souterraines et les eaux de surface sous forme dissoute.

Les objectifs de cette partie sont d'identifier les sources potentielles d'arsenic sur une anomalie géochimique naturelle et d'évaluer leur contribution à la composition chimique des eaux de surface. Pour cela, plusieurs approches complémentaires ont été menées : (i) un suivi physico-chimique des différents réservoirs aqueux (eaux de pluie, eaux de surface, eaux souterraines, eaux « de mine » et eaux de la zone humide) afin d'observer les variations spatio-temporelles des éléments dissous à l'échelle du bassin versant étudié, (ii) une expérience sur l'oxydation de l'arsenic et du fer en présence de bactéries dans le but d'évaluer le rôle des bactéries dans la spéciation de ces deux éléments et (iii) un suivi physico-chimique des eaux de ruissellement et des solutions de sol prélevées par les rhizons ainsi que des tests de lessivage en colonne et des extractions sur les sols pour évaluer la contribution du lessivage de l'arsenic solide aux eaux de surface et observer la stabilité des phases porteuses d'arsenic.

**Tableau 8.** Valeurs minimales (min) et maximales (max) des principaux paramètres physico-chimiques et des concentrations totales dissoutes (<0,2 µm) en éléments majeurs et traces dans les différents types d'eau durant les années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008.

	eaux de pluie (n = 23)		eaux de surface (n = 90)		eaux de mine (n = 16)	
	min	max	min	max	min	max
pH	4,8	6,8	6,0	7,1	5,3	6,4
Eh (mV)	-	-	608	786	674	814
χ (µS.cm <sup>-1</sup> )	15	50	45	102	43	50
Na <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,2	2,6	5,0	7,9	6,0	7,7
Cl <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,3	3,4	4,7	8,5	3,0	4,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,5	1,8	1,4	2,8	1,7	2,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,5	6,7	2,0	8,9	0,2	2,5
Fe (µg.L <sup>-1</sup> )	1,4	30,0	70,0	1810	1,0	30,0
Mn (µg.L <sup>-1</sup> )	0,3	55,5	0,4	115,6	0,7	3,8
As (µg.L <sup>-1</sup> )	0,2	2,2	7,5	69,4	97,0	120,0
Cu (µg.L <sup>-1</sup> )	0,6	6,5	0,3	5,8	<0,1	1,3
Ni (µg.L <sup>-1</sup> )	0,1	3,7	0,4	15,7	0,4	0,8
Pb (µg.L <sup>-1</sup> )	<0,1	0,7	<0,1	2,1	<0,1	0,4
Zn (µg.L <sup>-1</sup> )	3,5	67,0	<0,1	68,1	2,6	10,5

	eaux de la ZH1 (n = 28)		eaux de la ZH2 (n = 15)		eaux souterraines (n = 28)	
	min	max	min	max	min	max
pH	5,1	6,6	4,9	6,0	5,8	6,3
Eh (mV)	513	754	495	754	380	473
χ (µS.cm <sup>-1</sup> )	26	121	58	108	120	201
Na <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	3,9	6,6	5,3	6,9	6,8	9,8
Cl <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	2,4	9,3	5,2	7,6	5,1	9,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,3	4,3	0,5	12,2	<0,1	1,7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,1	3,5	0,3	3,4	<0,1	8,5
Fe (µg.L <sup>-1</sup> )	60	13100	90	2940	216	1580
Mn (µg.L <sup>-1</sup> )	13,0	2140	10,9	207,7	117,8	300,0
As (µg.L <sup>-1</sup> )	4,4	169,0	7,4	107,4	39,5	215,0
Cu (µg.L <sup>-1</sup> )	<0,1	1,5	1,0	3,2	1,0	8,0
Ni (µg.L <sup>-1</sup> )	0,1	11,3	5,5	12,2	4,0	8,8
Pb (µg.L <sup>-1</sup> )	<0,1	0,4	<0,1	0,8	3,7	76,5
Zn (µg.L <sup>-1</sup> )	1,6	51,6	3,6	56,0	9,2	60,7

ZH1 = eaux de la zone humide 1, ZH2 = eaux de la zone humide 2

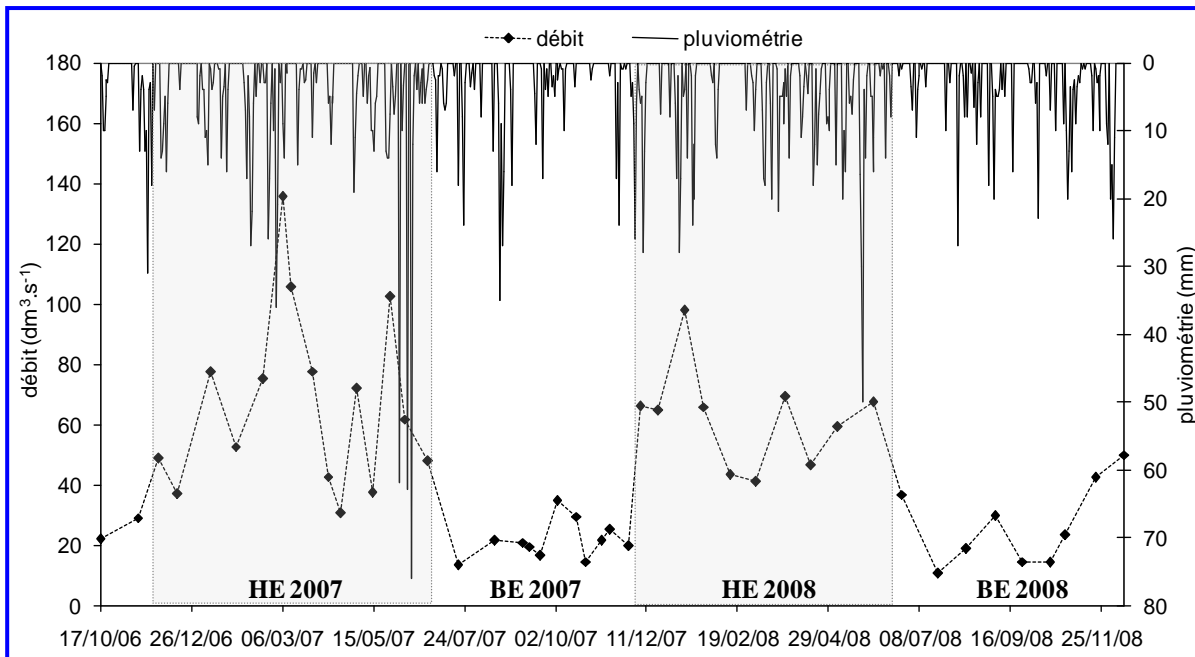
## IV.1. Variations spatio-temporelles de l'arsenic dans les différents réservoirs

### Les eaux de pluie

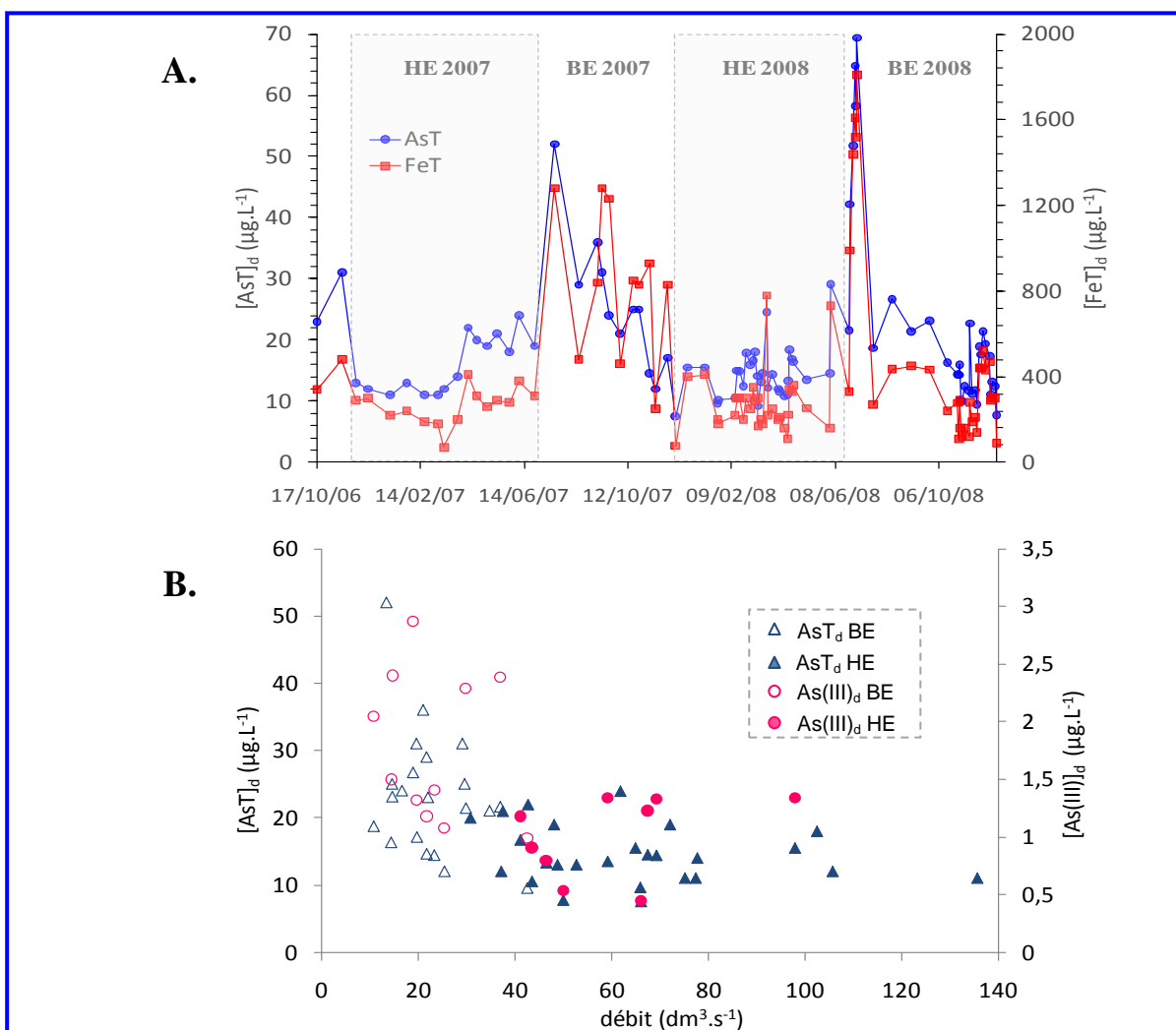
Durant la période étudiée, le bassin versant a reçu 1349 mm en 2007 et 1279 mm en 2008 ([www.climatheque.meteo.fr](http://www.climatheque.meteo.fr)). Ces précipitations présentaient un pH plutôt acide variant de 4,8 en hiver à 6,8 à la fin de l'été (moyenne = 5,9, n = 23) et des conductivités faibles (moyenne = 28  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , n = 23) variant de 15  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à la fin de l'été à 50  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en hiver (Tableau 8). Les analyses des eaux de pluie montrent que la contribution atmosphérique au bassin versant est une masse d'air d'origine plutôt maritime avec un ratio molaire moyen Na/Cl variant de 0,5 à 1,5 comparable au ratio molaire Na/Cl de l'eau de mer égal à 0,86 (Keene *et al.*, 1986; Thimonier *et al.*, 2008). Ces eaux de pluie sont aussi caractérisées par des concentrations élevées en  $\text{NO}_3^-$  (0,5-6,7  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et en  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,5-1,8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), ce qui est respectivement huit et deux fois supérieur en moyenne aux teneurs classiques retrouvées dans les eaux de pluies en France ( $[\text{NO}_3^-] = 0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Miquel, 2003). En ce qui concerne les éléments mineurs et traces, les eaux de pluie présentent de faibles concentrations en arsenic avec un maximum de 2,2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et en fer avec un maximum de 30  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### Les eaux de surface

Pendant les deux années hydrologiques, le débit du ruisseau variait entre 11  $\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$  (juillet 2008) et 136  $\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$  (mars 2007) et présentait des variations similaires entre les deux années (Figure 38). Le cycle hydrologique a été divisé en 2 périodes, avec de faibles débits (moyenne = 23  $\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ) de juillet à novembre (période des basses eaux, BE) et de forts débits (moyenne = 64  $\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ) de décembre à juin (période des hautes eaux, HE). Les variations de débit ont montré une augmentation rapide de celui-ci durant les événements pluvieux. De plus, la variabilité hydrologique est du même ordre de grandeur malgré une année 2007 plus humide que 2008. Les eaux de surface du ruisseau sont presque neutre (pH = 6,0 à 7,1) et ont une conductivité électrique variant de 45 à 102  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , ce qui est similaire aux eaux de surface de La Manaurie (Figure 7) dont les valeurs de pH varient de 5,8 à 7,1 et la conductivité de 68 à 99  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .



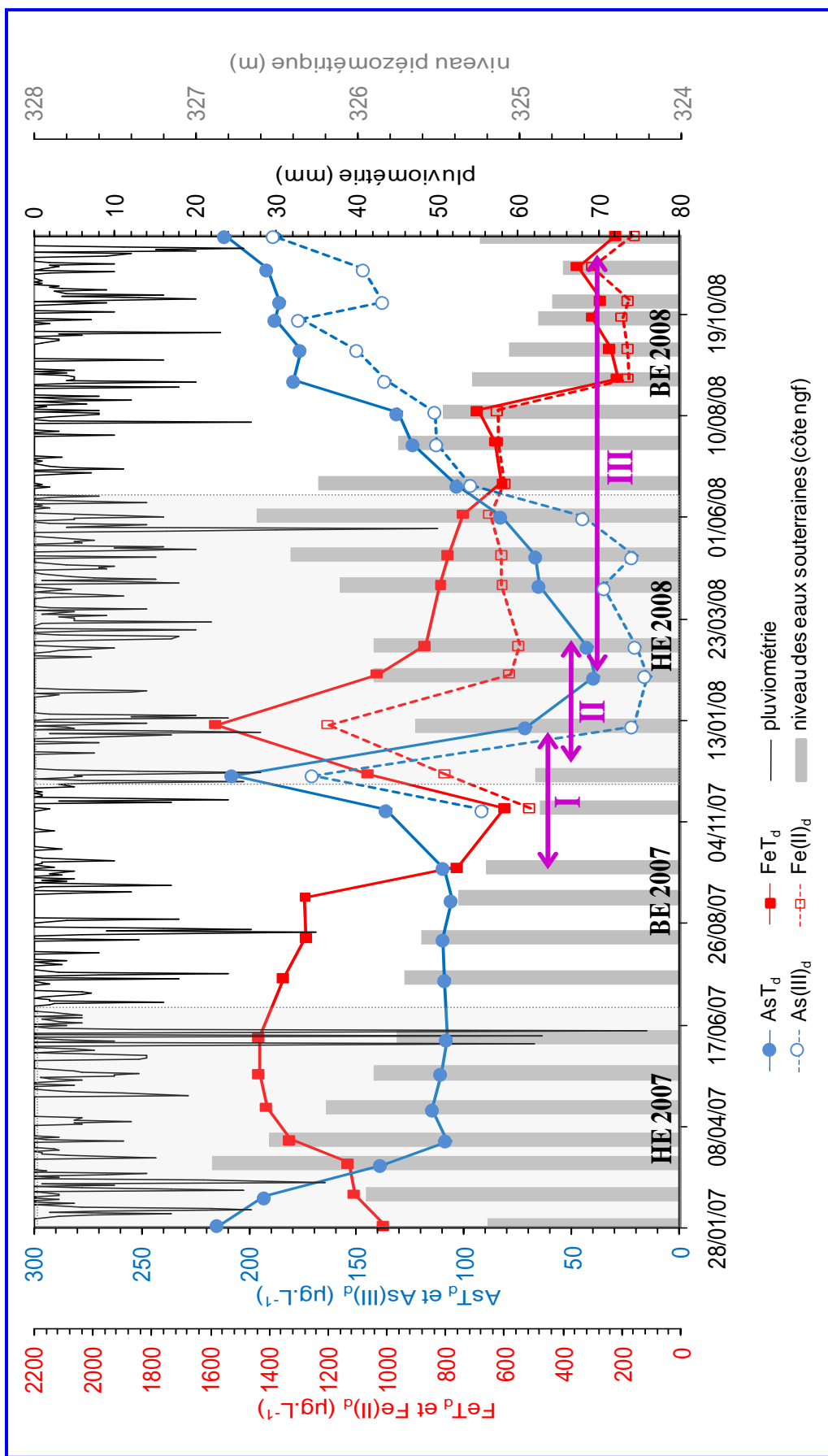
**Figure 38.** Variation temporelle du débit des eaux de surface ( $\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et de la pluviométrie (mm) durant les deux années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008. HE = hautes eaux, BE = basses eaux



**Figure 39.** Variation temporelle des concentrations totales dissoutes en fer ( $\text{FeT}_d$ ) et en As ( $\text{AsT}_d$ ) durant les deux années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008 (A) et Relation entre les concentrations dissoutes en  $\text{AsT}_d$  et  $\text{As(III)}_d$  en fonction du débit dans les eaux de surface (B).

HE = hautes eaux, BE = basses eaux

Durant la période étudiée, les concentrations les plus élevées dans les eaux de surface étaient  $\text{Na}^+$  (5,0-7,9  $\text{mg.L}^{-1}$ ) probablement dû à l'altération de la roche mère cristalline (granite et gneiss). Parmi les anions autre que  $\text{HCO}_3^-$ , les ions  $\text{Cl}^-$  (4,7-8,5  $\text{mg.L}^{-1}$ ) sont tout de même concentrés probablement dû à l'influence des apports atmosphériques (Tableau 8). En utilisant les valeurs d'alcalinité ( $\text{HCO}_3^-$  étant l'anion dominant) des eaux de surface de La Manaurie ( $[\text{HCO}_3^-]_{\text{moyenne}} = 9,1$  et  $15,2$   $\text{mg.L}^{-1}$  durant les HE et BE, respectivement) (Gautier, 2005), située sur le même contexte hydrologique et géologique que le ruisseau étudié, la balance ionique montre un équilibre (<15%) sauf en été avec un déficit de charge négative allant jusqu'à 21%. Ce déficit pourrait être expliqué par la matière organique principalement produite au printemps et en été (Sigg *et al.*, 1992; Berner and Berner, 1996). Les concentrations en Fe dissous varient de 70  $\mu\text{g.L}^{-1}$  durant les HE à 1810  $\mu\text{g.L}^{-1}$  durant les BE (Figure 39A), montrant une régression logarithmique négative significative avec le débit ( $r^2 = 0,363$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 47$ ). Les teneurs en Fe(II) dissous varient de 17 à 149  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , soit entre 10 et 34% du FeT dissous ( $\text{FeT}_d$ ), avec les plus forts pourcentages à la fin des basses eaux. Parmi les éléments traces analysés dans les eaux du ruisseau, l'arsenic est l'élément le plus concentré variant de 7,5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  durant les HE à 69,4  $\mu\text{g.L}^{-1}$  durant les BE (Figure 39A), ce qui est en moyenne environ 5 à 6 fois supérieur au fond géochimique pour les plus fortes teneurs ( $9 \pm 2$   $\mu\text{g.L}^{-1}$ , Grosbois *et al.*, 2009). Ces variations des concentrations en arsenic dissous sont représentées par une régression logarithmique négative significative avec le débit ( $r^2 = 0,337$ ,  $p = 0,005$ ,  $n = 47$ ) (Figure 39B). Les concentrations en As(III) sont faibles, variant de 0,5 à 2,9  $\mu\text{g.L}^{-1}$  et représentent entre 5 et 11% de l'AsT dissous ( $\text{AsT}_d$ ) avec les plus fortes concentrations retrouvées à la fin de la période des BE. La diminution des concentrations en  $\text{AsT}_d$  et  $\text{FeT}_d$  avec l'augmentation du débit pourrait être due à un effet de dilution avec les eaux de pluie et des eaux de ruissellement de tout le bassin versant durant la période des HE. La corrélation linéaire positive obtenue entre l' $\text{AsT}_d$  et le  $\text{FeT}_d$  sur toute la période étudiée ( $r^2 = 0,809$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 90$ ) suggère un comportement similaire de ces deux éléments ou lié par des sources et/ou des mécanismes communs.



**Figure 40.** Variations temporelles des précipitations journalières (mm), des concentrations en  $AsT_d$ ,  $As(III)_d$ ,  $FeT_d$  et  $Fe(II)_d$  ( $\mu g \cdot L^{-1}$ ) dans les eaux souterraines et du niveau des eaux (m) durant les années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008. Les numéros I, II et III correspondent aux périodes définies selon des critères géochimiques (cf. partie IV.1., paragraphe Les eaux souterraines)

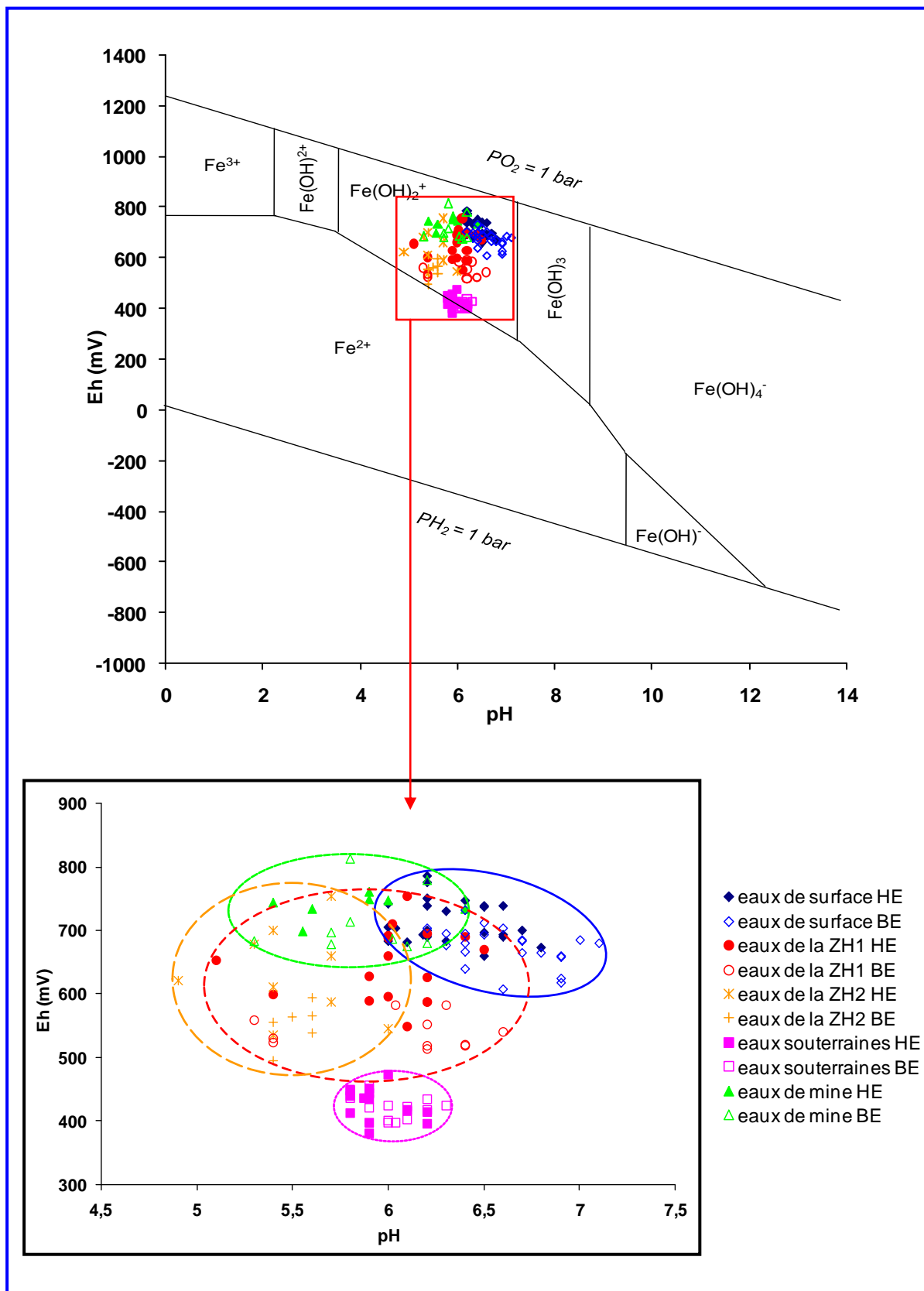
## Les eaux souterraines

Le niveau piézométrique (altitude normalisée au Nivellement Général de la France, côte NGF) des eaux souterraines varie de 326,8 m en mars 2007 à 324,8 m en septembre 2007 et de 326,6 m en juin 2008 à 324,7 m en septembre 2008 (Figure 40). Durant les périodes des HE (correspondant aux surfaces piézométriques des eaux souterraines les plus hauts), les variations du niveau piézométrique montrent que celles-ci commencent à augmenter en hiver en même temps que les augmentations de précipitation et de débit. Les niveaux piézométriques ont atteint un maximum à la fin de l'hiver 2007 et à la fin du printemps 2008. Sur ce site, les faibles niveaux durant les BE semblent contribuer à soutenir l'étiage pendant l'été. Au cours de la période étudiée, le pH des eaux souterraines varie de 5,8 à 6,3 indiquant des eaux légèrement acides comparées aux eaux de surface et une conductivité électrique plus élevée (120-201  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) puisqu'elles drainent une roche cristalline.

Les variations des concentrations en éléments dissous dans les eaux souterraines en fonction des périodes hydrologiques suggèrent des processus géochimiques différents selon les éléments. Contrairement aux eaux de surface, l'arsenic et le fer présentent une régression linéaire négative. En effet, la concentration en arsenic augmente durant les périodes des BE alors que la concentration en fer diminue. Afin d'expliquer au mieux les comportements géochimiques et les interactions entre ces deux éléments, les variations de l'arsenic et du fer ont été divisées en 3 périodes clés (Figure 40) :

I- La première période correspond à la fin des BE de l'année hydrologique 2006-2007. Elle est caractérisée par une augmentation des concentrations en  $\text{AsT}_d$  (109 à 207  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) plus précoce que celle du  $\text{FeT}_d$  (599 à 1580  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). L'augmentation du  $\text{FeT}_d$  pourrait être expliquée par 2 mécanismes. Le premier processus est la dissolution anaérobie des oxyhydroxydes de fer qui sont moins stables en conditions réductrices. En effet, le maximum de concentration en  $\text{FeT}_d$  correspond à la valeur minimum du potentiel d'oxydo-réduction ( $E_h = 380 \text{ mV}$ ) situant les eaux souterraines dans le domaine de stabilité du fer dissous sous la forme  $\text{Fe}^{2+}$  (Figure 41). De plus, la spéciation du fer dissous montre que le Fe(II) représente entre 75 et 86% du  $\text{FeT}_d$  au cours de cette période. L'autre mécanisme possible pourrait être l'apport d'eaux souterraines ayant un temps de résidence plus long conduisant à des eaux enrichies en fer mais aussi en arsenic (principalement sous forme As(III), 67 à 82%) sollicitant alors une partie de l'aquifère plus ancienne. Ceci est en accord avec les niveaux piézométriques qui étaient les plus bas au cours de cette période.





**Figure 41.** Variations des potentiels d'oxydo-réduction (Eh, mV) et des pH dans les différentes eaux étudiées durant les deux années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008, replacés dans le diagramme de spéciation du Fe en solution (concentration totale =  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ), à  $25^\circ\text{C}$  et une pression de 1 bar (modifié d'après Brookins, 1988).

En terme de source, l'apport en arsenic dans les eaux souterraines pourrait provenir de l'altération de la roche mère cristalline riche en arsenic ( $[As] = 5661 \text{ mg.kg}^{-1}$  ; Bossy *et al.*, 2010). Cependant, ces mécanismes ne permettent pas d'expliquer le décalage entre l'augmentation des concentrations en  $AsT_d$  et en  $FeT_d$  suggérant la contribution d'autres processus comme par exemple ceux issus des activités bactériennes.

II- La deuxième période correspond au début des HE de l'année hydrologique 2007-2008, allant jusqu'à fin février-début mars. Les concentrations en  $AsT_d$  et  $FeT_d$  diminuent de 207,3 à  $39,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  et de 1580 à  $870 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivement. Ces diminutions pourraient être liées d'une part, à la précipitation des oxyhydroxydes de fer, puisque le milieu est plus oxygène et sursaturé, entraînant la fixation de l'arsenic et d'autre part, aux apports d'eaux souterraines plus récentes ayant eu un temps de résidence faible et donc moins riches en arsenic et en fer. Cet effet dilution semble coïncider avec la réalimentation de l'aquifère (augmentation des niveaux d'eaux souterraines) caractérisée par la contribution des eaux de surface et des eaux de pluie diluées en arsenic et en fer, engendrant des conditions plus oxydantes et donc l'augmentation du potentiel d'oxydo-réduction. L'arsenic et le fer montrent des proportions d'As(III) et de Fe(II) plus faibles que pendant la période I (en moyenne 34 et 60%, respectivement). Cependant, comme au cours de la première période, ces processus ne permettent pas d'expliquer le fait que l' $AsT_d$  diminue avant le  $FeT_d$  suggérant de nouveau la contribution d'un mécanisme supplémentaire.

III. La troisième période correspond à la fin des HE et aux BE de l'année hydrologique 2007-2008. Les concentrations en  $FeT_d$  continuent de diminuer jusqu'à  $220 \mu\text{g.L}^{-1}$  alors que l' $AsT_d$  ré-augmente jusqu'à  $210,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ . La diminution des concentrations en  $FeT_d$  pourrait être expliquée par le même mécanisme que celui de la période II, soit un apport d'eaux souterraines plus récentes moins chargées en fer. Cependant, à partir de Juin 2008, ce processus semblerait ne plus pouvoir intervenir car les niveaux d'eaux souterraines diminuent (plus d'apport d'eaux récentes) et les concentrations en  $FeT_d$  continuent tout de même de diminuer. Par conséquent, un autre mécanisme comme par exemple la précipitation des oxyhydroxydes de fer pourrait intervenir durant le début des HE mais malgré celle-ci, les concentrations en  $AsT_d$  continuent d'augmenter probablement dû aux apports des eaux souterraines chargées en arsenic avec un temps de résidence long. La spéciation de l'arsenic montre une augmentation de la proportion en As(III) au cours de cette période pouvant représenter jusqu'à 94% de l' $AsT_d$ . Pour des pH de 5-6, l'As(III) a autant d'affinité pour les



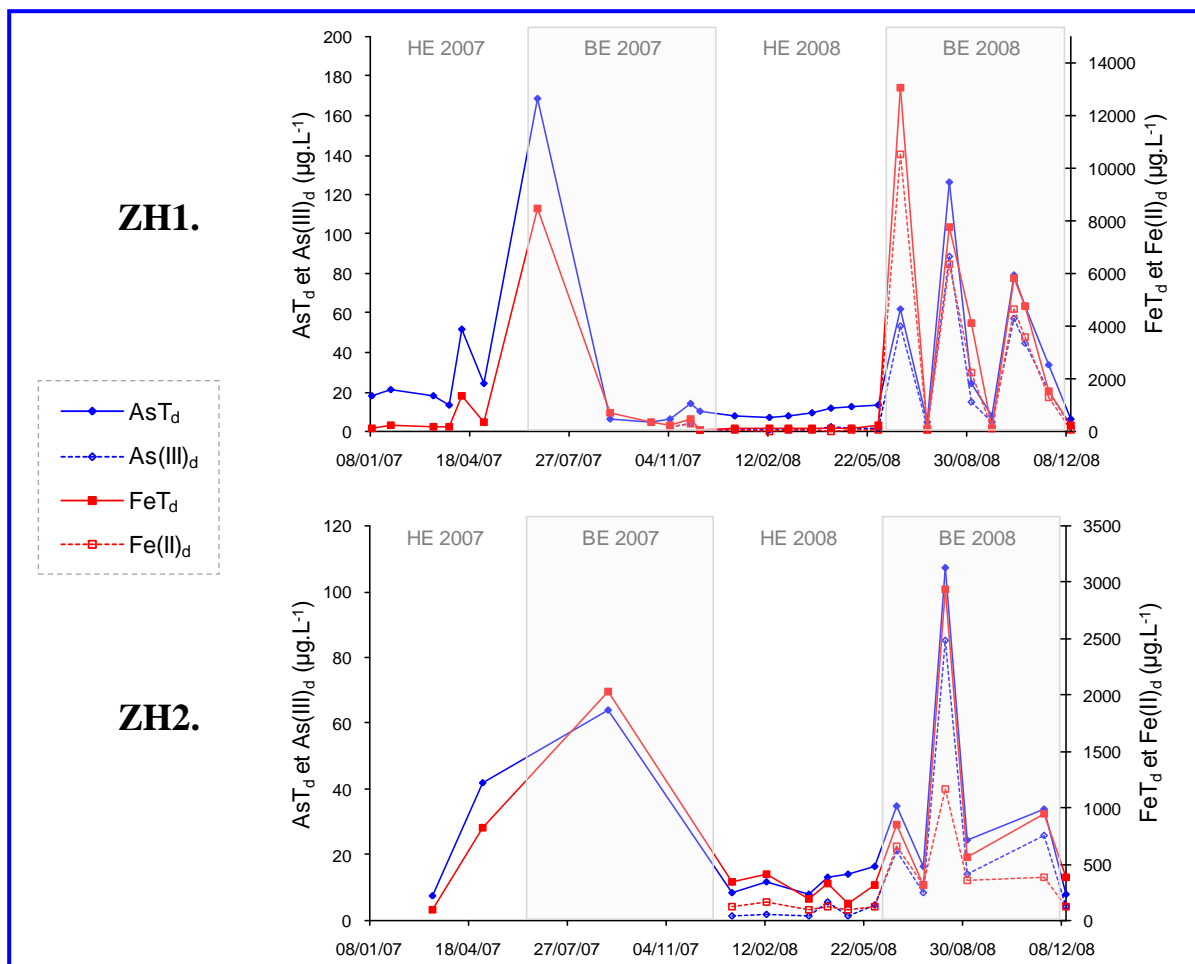
oxyhydroxydes de Fe que l'As(V) (Inskip *et al.*, 2002). Cependant, les conditions deviennent plus réductrices au cours de cette période et l'As en solution non entraînant par les oxyhydroxydes de Fe serait alors principalement sous forme As(III). A la fin de cette période, le cycle recommence à la période I avec l'augmentation des concentrations en AsT<sub>d</sub> et FeT<sub>d</sub>.

Parmi les autres éléments analysés, seul le Mn est également présent en fortes concentrations dans les eaux souterraines variant de 118 à 300 µg.L<sup>-1</sup> mais il ne présente pas de corrélation avec l'arsenic ni de variations significatives en fonction des périodes hydrologiques.

### **Les eaux « de mine »**

(Ici, les eaux « de mine » correspondent à la sortie des eaux circulant dans les anciennes galeries de prospection partiellement rebouchées à l'heure actuelle.) Le débit des eaux « de mine » est faible et varie de 0,7 dm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> à 3,5 dm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> au cours de la période étudiée avec un débit moyen de 1,7 dm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (n = 16). Comme les eaux souterraines, les eaux « de mine » sont légèrement acides avec un pH variant de 5,3 à 6,4. En revanche, la conductivité électrique est faible comparée aux autres types d'eau du bassin versant, variant de 43 à 50 µS.cm<sup>-1</sup>.

Pendant la période étudiée, les eaux « de mine » étaient riches en Na<sup>+</sup> (6,0 à 7,7 mg.L<sup>-1</sup>)<sup>1</sup>) car ces eaux drainent une ancienne galerie d'exploration creusée dans le granite. Les concentrations en éléments majeurs dissous (Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) n'ont pas montré de relation avec le débit excepté Na<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> qui diminuaient avec l'augmentation du débit. En regardant les variations des éléments traces, l'arsenic est l'élément le plus concentré variant de 97 à 120 µg.L<sup>-1</sup> (Tableau 8), ce qui est en moyenne environ 10 fois plus élevé que le fond géochimique (9 ± 2 µg.L<sup>-1</sup>, Grosbois *et al.*, 2009). Bien que la relation entre les concentrations en AsT<sub>d</sub> et le débit ne soit pas significative (r<sup>2</sup> = 0,117, p = 0,194, n = 16), celles-ci tendaient à être plus faibles quand le débit augmentait. Contrairement aux eaux souterraines, les eaux « de mine » contiennent très peu de FeT<sub>d</sub> (maximum 30 µg.L<sup>-1</sup>) et de Mn dissous (maximum 3,8 µg.L<sup>-1</sup>). Ceci pourrait suggérer une formation d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse à l'intérieur des galeries. Malgré cette hypothèse, les eaux « de mine » sont tout de même chargées en AsT<sub>d</sub> dont 99% est sous forme d'As(V). Ces fortes concentrations en AsT<sub>d</sub> pourraient être expliquées par la présence d'eaux initialement très riches en As(III) qui ne s'adsorberait pas et qui aurait été rapidement oxydé laissant en



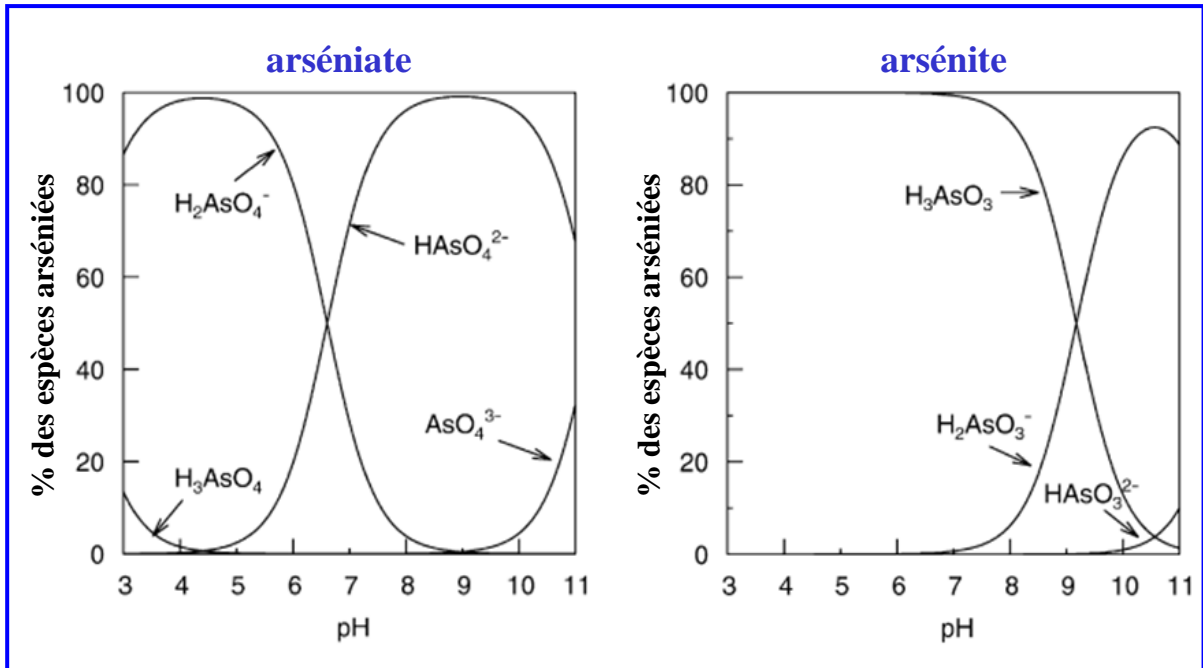
**Figure 42.** Variations des concentrations en  $AsT_d$ ,  $As(III)_d$ ,  $FeT_d$  et  $Fe(II)_d$  dans les deux rus de la zone humide (ZH1 et ZH2) durant les deux années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008.

solution une grande quantité d'As(V).

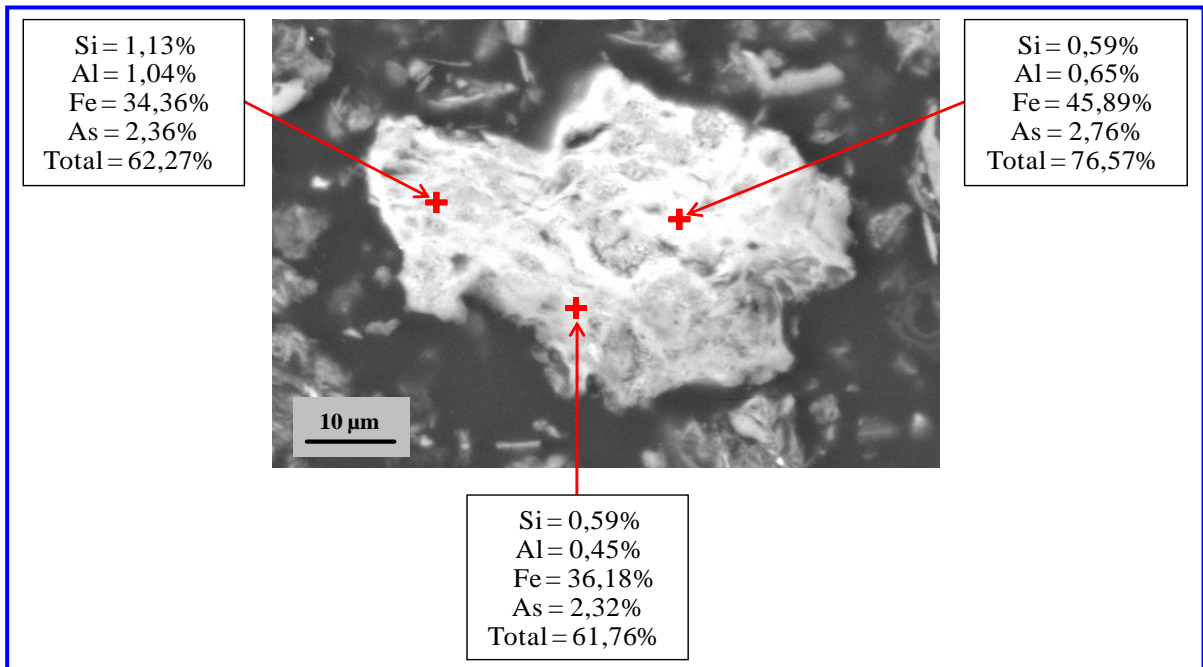
### **Les eaux de la zone humide**

Au niveau de la zone humide, deux rus ont été identifiés avec les eaux de la zone humide 1 (ZH1) drainant la rive gauche et les eaux de la zone humide 2 (ZH2) drainant la rive droite en amont du ruisseau (Figure 7). Ces 2 zones humides présentent des caractéristiques hydrologiques et chimiques différentes. Le débit moyen de la ZH1 est de  $1,93 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et celui de la ZH2 plus faible est de  $0,42 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui représente en terme de flux, une faible contribution au débit des eaux de surface : 10 et 2%, respectivement. Comme les eaux de surface, les variations de débit sont influencées par les précipitations avec une augmentation du débit durant les évènements pluvieux. En revanche, durant la période des BE, le niveau des eaux dans la ZH1 semblait être principalement soutenu par les eaux souterraines et la ZH2 était plus souvent asséchée en été. Les eaux de la ZH1 sont légèrement acides ( $\text{pH} = 5,1$  à  $6,6$ ) et celles de la ZH2 un peu plus acide ( $\text{pH} = 4,9$  à  $6,0$ ). Les valeurs de potentiel d'oxydo-réduction varient de 495 à 754 mV pour les deux rus de la zone humide les situant sur le diagramme Eh-pH (Figure 41) dans le domaine  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  entre les eaux de surface (608 à 786 mV), les eaux « de mine » (674 à 814 mV) et les eaux souterraines (380 à 473 mV). Les eaux de la ZH1 et ZH2 présentent des conductivités électriques assez constantes autour de 48 et  $62 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  en moyenne durant les HE, respectivement et des valeurs plus élevées durant les BE allant jusqu'à 121 et  $108 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , respectivement.

Comme les eaux de surface, les eaux de la ZH1 et ZH2 sont riches en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  au cours de la période étudiée (Tableau 8). L'AsT<sub>d</sub> est le plus concentré dans les deux rus avec de faibles concentrations en AsT<sub>d</sub> autour de 10-20  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  durant la période étudiée excepté pendant les BE où de fortes concentrations en AsT<sub>d</sub> ont été observées en particulier en été. Les mêmes pics de concentrations sont observés dans les deux rus avec des valeurs atteignant jusqu'à 169,0  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  dans les eaux de la ZH1 et jusqu'à 107,4  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  dans les eaux de la ZH2 (Figure 42). Ces concentrations en AsT<sub>d</sub> élevées pourraient être liées à une contribution d'eaux plus contaminées telles que les eaux souterraines durant les BE. De plus, la spéciation de l'arsenic pendant cette période montre que l'As(III) dissous représente en moyenne 60 et 65% de l'AsT<sub>d</sub> dans la ZH1 et ZH2, respectivement. Cette forte proportion d'As(III) pourrait représenter la signature des eaux souterraines dans les eaux de la zone humide montrant alors une contribution d'eaux plus anoxiques expliquant les Eh plus faibles dans les eaux de la zone humide comparé aux eaux de surface. Comme l'arsenic, le fer



**Figure 43.** Distribution des espèces arséniques en fonction du pH (d'après Smedley and Kinniburgh, 2002).

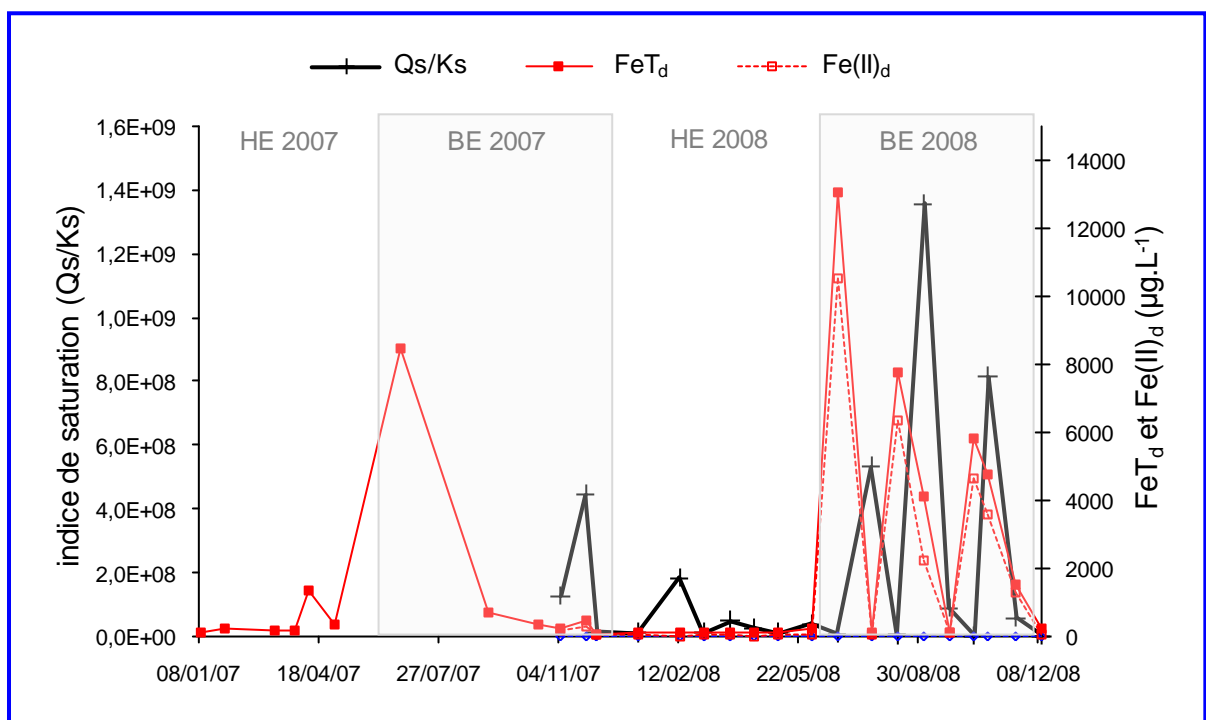


**Figure 44.** Image MEB d'un grain de ferrihydrite, phase porteuse d'arsenic représentative dans les dépôts rouilles observés dans la zone humide 1 et analyses de microsonde électronique associées (teneurs exprimées en poids, % = g.100g<sup>-1</sup>).

dissous montre les mêmes variations avec une concentration constante autour de 100-200  $\mu\text{g.L}^{-1}$  durant la période étudiée excepté pendant les BE où d'importants pics de concentrations ont été observés dans les deux rus atteignant jusqu'à 13,1  $\text{mg.L}^{-1}$  dans la ZH1 et 2,9  $\text{mg.L}^{-1}$  dans la ZH2. La proportion du Fe(II) dissous est plus élevée durant les BE (en moyenne 72 et 64% du  $\text{FeT}_d$  dans la ZH1 et ZH2, respectivement) que durant la période de hautes eaux (en moyenne 36 et 41% du  $\text{FeT}_d$  dans la ZH1 et ZH2, respectivement). Cependant, les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction et de pH situent les ZH1 et ZH2 dans le domaine de stabilité du Fe(II) et As(V) même pendant les basses eaux, suggérant des eaux de transition oxiq/anoxiq pour lesquelles l'équilibre rédox n'est pas en place. Ceci constitue alors une zone d'accumulation d'arsenic dissous sous forme As(III) et As(V) plus ou moins sorbé en fonction du pH (Figure 43) et associé au cycle d'oxydo-réduction du fer.

Au cours des deux années hydrologiques suivies, la formation de dépôts ocres a été observée dans les deux rus de la zone humide à chaque début de la période des BE (fin du printemps-début de l'été). Ces précipités en se formant pouvant sorber de l'arsenic, ils ont donc été identifiés par les méthodes de caractérisation minéralogique décrites dans le chapitre 2 dans le but de déterminer leur nature et les concentrations d'arsenic. Dans les deux cas, les précipités ont été identifiés comme des ferrihydrites 2-line contenant des teneurs en arsenic totales de 0,4% pds dans ceux de la ZH1 et de 0,8% pds dans ceux de la ZH2. La modélisation des spectres XANES et EXAFS a montré que plus de 90% de ces précipités rouilles de la ZH1 et ZH2 étaient de la ferrihydrite 2-line avec de l'arsenic principalement sous forme d'As(V) (environ 60 et 70%, respectivement) et As(III) (environ 40 et 30%, respectivement). Les observations au MEB et les analyses à la microsonde électronique (Figure 44) ont montré la présence majoritaire de particules d'oxyhydroxydes de fer avec des concentrations en As variant de 1,1 à 2,9% pds. Ces teneurs sont similaires à celles retrouvées dans les oxyhydroxydes de fer du groupe II présents dans les sols et la couche 0-5 cm des sédiments (maximum 3,1%, Bossy *et al.*, 2010) tout comme le ratio molaire Fe/As variant de 17 à 46. Cependant, ces teneurs en arsenic sont relativement faibles comparées aux ferrihydrites se formant en aval du ruisseau sur la rive gauche de La Manaurie (1,1 à 9,5% pds ; Gautier, 2005) et aux oxyhydroxydes de fer du groupe III atteignant jusqu'à 16,2% pds As. Les calculs de la constante de solubilité (Qs) et de l'indice de saturation (Qs/Ks) des eaux de la zone humide ont montré que ces eaux étaient sursaturées en Fe dissous avec des Qs moyens de  $2,0 \cdot 10^{-29}$  pour la ZH1 et  $3,5 \cdot 10^{-31}$  pour la ZH2 supérieurs à la constante de solubilité (Ks) de la ferrihydrite ( $10^{-37}$  ; Schwertmann, 1991) permettant la formation de ces



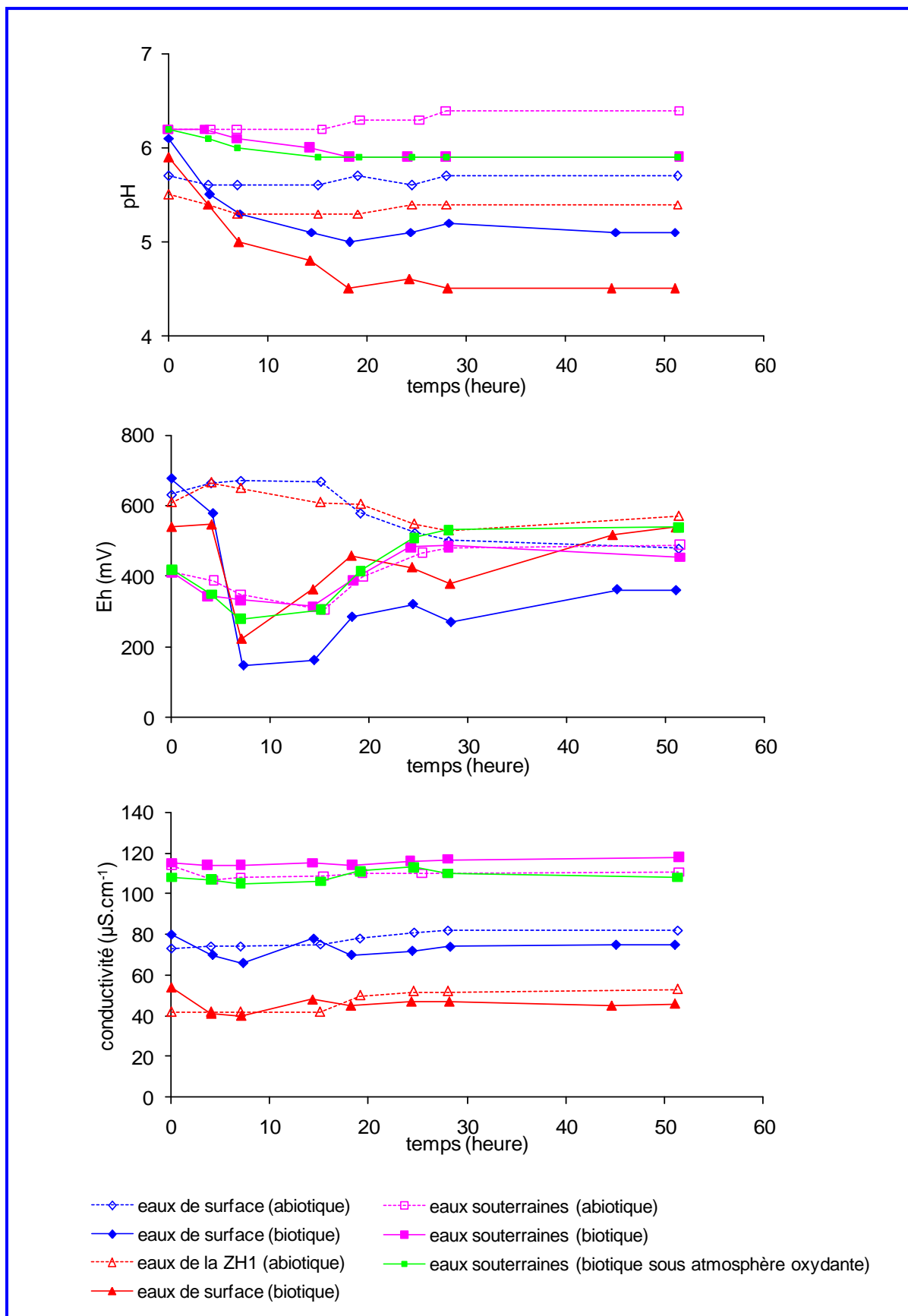


**Figure 44.** Variations de l'indice de saturation ( $Q_s/K_s$ ) et des concentrations en  $FeT_d$  et  $Fe(II)_d$  dans les eaux de la zone humide 1 durant les deux années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008.

oxyhydroxydes de fer. Dans les eaux de la ZH1, les variations des indices de saturation et des concentrations en fer dissous évoluaient de la même façon mais de manière décalée (Figure 45). Ces variations pourraient être expliquées par l'alternance de cycles de dissolution et de précipitation des oxyhydroxydes de fer, identifiés ici comme de la ferrihydrite 2-line. En effet, durant la période des BE, lorsque que le Fe(II) dissous apporté par les eaux souterraines arrive en surface, il s'oxyde en Fe(III) pour former ensuite des précipités ferriques qui constituent de véritables réservoirs piégeant l'arsenic. Le fait que les concentrations en arsenic et en fer dissous restent élevées dans les eaux de la ZH1 peuvent alors être dues (i) à un apport très important en fer et en arsenic laissant un surplus de ces deux éléments en solution et (ii) à la cinétique de formation de la ferrihydrite.

*En résumé, l'étude des variations temporelles de l'arsenic dans les réservoirs aqueux a mis en évidence :*

- des eaux plus concentrées en arsenic à la fin de la période des basses eaux*
- la présence d'As(III) et Fe(II) plus élevée au cours de cette même période*
- la contribution des eaux souterraines et des eaux de la zone humide aux eaux de surface en se basant sur les concentrations en arsenic et en fer*
- un décalage entre les variations des [As] et [Fe] dans les eaux souterraines*
- les processus mis en jeu tels que la dissolution et la précipitation des oxyhydroxydes de fer mais aussi l'influence du temps de résidence pour les teneurs en arsenic et en fer dans les eaux souterraines.*



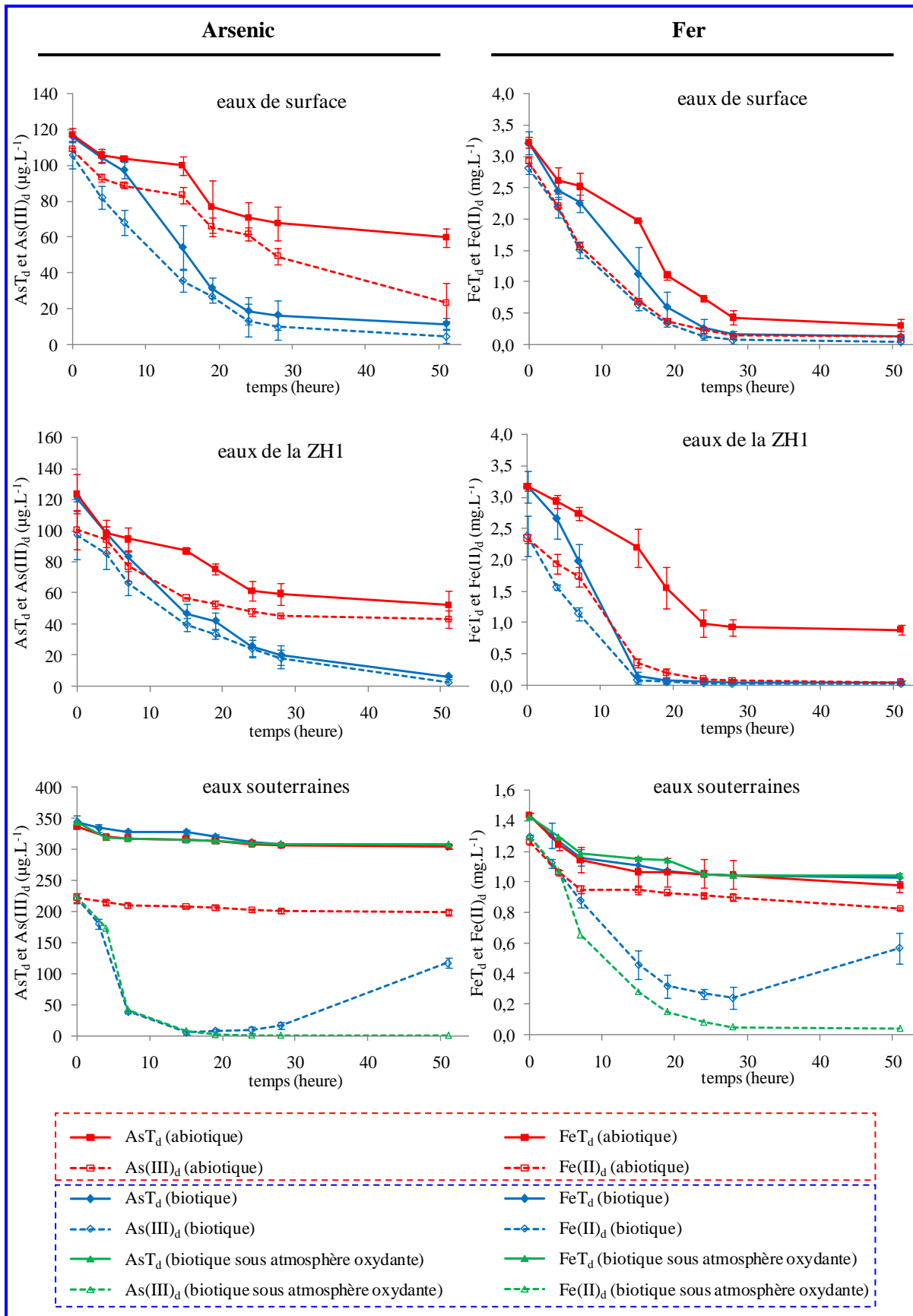
**Figure 46.** Variations des paramètres physico-chimiques (pH, Eh et conductivité) au cours de l'expérience d'oxydation du Fe et de l'As par les bactéries dans les différents types d'eau (eaux de surface, eaux de la ZH1 et eaux souterraines).

## IV.2. Oxydation de l'arsenic et du fer par les populations bactériennes

Afin d'évaluer le pouvoir d'oxydation biologique de l'As(III) et du Fe(II) par les bactéries indigènes, un suivi des paramètres physico-chimiques et des concentrations en arsenic dissous (AsT<sub>d</sub> et As(III)) et en fer dissous (FeT<sub>d</sub> et Fe(II)) a été effectué en laboratoire durant 50 heures sur trois types d'eaux du bassin versant contenant ces bactéries : les eaux de surface, les eaux de la zone humide 1 et les eaux souterraines, suivi d'une estimation de la diversité de la population bactérienne As(III)-oxydante. Pour chaque type d'eau étudié, des incubations abiotiques (eaux brutes autoclavées) ont été effectuées en parallèle dans les mêmes conditions que les incubations dites biotiques (eaux brutes).

### **Evolution des paramètres physico-chimiques au cours de l'expérience**

Durant l'expérience, la température des différentes eaux était relativement homogène avec une moyenne de  $20,8 \pm 1,8^\circ\text{C}$ . Le suivi des conductivités a montré que celles-ci étaient constantes dans chacune des conditions biotiques et abiotiques pour toutes les eaux incubées (Figure 46) avec les valeurs les plus élevées dans les eaux souterraines ( $110 \pm 2,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $115 \pm 1,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $109 \pm 2,7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en conditions abiotique, biotique sous azote et biotique sous oxygène, respectivement) puis dans les eaux de surface ( $77 \pm 3,9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $73 \pm 4,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en conditions abiotique et biotique, respectivement) et les plus faibles dans les eaux de la zone humide 1 ( $47 \pm 5,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $46 \pm 4,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en conditions abiotique et biotique, respectivement), comme dans le milieu naturel. Les valeurs du pH étaient légèrement acides et relativement stables pour les conditions abiotiques : 5,3 à 5,5 dans la ZH1, 5,6 à 5,7 dans les eaux de surface et 6,2 à 6,4 dans les eaux souterraines. En revanche, pour les conditions biotiques, le pH montrait une diminution durant les 19 premières heures suivie d'une stabilisation le reste de l'expérience à 4,5, 5,1 et 5,9 dans la ZH1, les eaux de surface et les eaux souterraines, respectivement. Le potentiel d'oxydo-réduction a montré une très légère diminution pour les conditions abiotiques de la ZH1 et des eaux de surface alors que pour les conditions biotiques, Eh diminuait fortement d'un facteur 2 à 6 pendant les 7 premières heures (de 541 à 222 mV et de 677 à 147 mV, respectivement) puis ré-augmentait progressivement jusqu'à la fin de l'expérience atteignant 540 mV dans les eaux de la ZH1 et 360 mV dans les eaux de surface. Ces mêmes variations ont été observées dans les eaux souterraines mais de façon moins prononcée pour les conditions abiotiques et biotiques.



**Figure 47.** Variations des concentrations en As<sub>Td</sub>, As(III)<sub>d</sub>, Fe<sub>Td</sub> et Fe(II)<sub>d</sub> au cours de l'expérience dans les différents types d'eau (eaux de surface, eaux de la ZH1 et eaux souterraines) en conditions abiotiques et biotiques.

### **Variation temporelle de l'oxydation bactérienne de l'As(III) et du Fe(II) dans les eaux**

Dans les conditions abiotiques, une diminution des concentrations en arsenic et en fer a été observée au cours de l'expérience pour tous les types d'eau (Figure 47). L'évolution des concentrations dissoutes d'As(III) et du Fe(II) a montré une oxydation plus faible dans les eaux souterraines (diminution de 11% pour l'As et 35% pour le Fe) sous atmosphère inerte (azote) comparé aux eaux de surface (diminution de 79% pour l'As et 96% pour le Fe) et eaux de la ZH1 (diminution de 57% pour l'As et 98% pour le Fe) sous atmosphère oxydante. L'oxydation moins élevée dans les eaux souterraines s'explique par les conditions inertes mais aussi par les valeurs de potentiel d'oxydo-réduction autour de 400 mV, plus faibles comparées aux 2 autres types d'eau qui sont autour de 600 mV. Le suivi des concentrations en  $AsT_d$  et  $FeT_d$  a montré également une diminution au cours de l'expérience plus faible dans les eaux souterraines (perte de 9 et 32%, respectivement) comparé aux autres eaux (>49% pour l' $AsT_d$  et >72% pour le  $FeT_d$ ). Ces diminutions des concentrations en  $FeT_d$  seraient probablement dues à une précipitation des oxyhydroxydes de fer ferriques qui entraînent l'arsenic puisque les concentrations en  $AsT_d$  diminuent aussi. En effet, la formation de précipités rouilles a été observée au cours de l'expérience dans les eaux de la ZH1 et les eaux de surface qui sont tous deux des milieux sursaturés en Fe dissous (valeurs de  $Q_s > K_s$  ferrihydrite).

Dans les conditions biotiques, les eaux de surface et les eaux de la ZH1 ont montré que l'oxydation de l'As(III) était similaire avec une diminution d'As(III) dissous >95% en 50 heures (Tableau 9), ce qui était plus rapide qu'en conditions abiotiques mettant ainsi en évidence une oxydation bactérienne de 17% dans les eaux de surface et de 41% dans les eaux de la ZH1. L'évolution des concentrations en Fe(II) dissous au cours de l'expérience a montré une oxydation du Fe(II) similaire aux conditions abiotiques pour les eaux de surface et les eaux de la ZH1 (perte >95% au bout de 50 heures). Cela suggère que la part d'oxydation bactérienne du Fe(II) serait alors négligeable ou bien que l'oxydation atmosphérique serait très rapide ne permettant pas d'observer l'oxydation par les bactéries. Les concentrations en  $FeT_d$  et  $AsT_d$  dans les conditions biotiques ont également montré une diminution (perte >90%) plus accentuée par rapport aux conditions abiotiques. Cette diminution pourrait être liée à une précipitation des oxyhydroxydes de fer ferriques entraînant l'arsenic. Cependant, cette diminution des concentrations étant moins importante dans les conditions abiotiques que biotiques, cela suggère que l'activité bactérienne accélère les processus de précipitation en

**Tableau 9.** Pourcentages de diminution ( $AsT_d$  et  $FeT_d$ ) et d'oxydation ( $As(III)_d$  et  $Fe(II)_d$ ) au cours de l'expérience (51 heures) dans les conditions abiotiques et biotiques pour les différents types d'eau étudiés (eaux de surface, eaux de la ZH1 et eaux souterraines). Le signe (-) signifie une diminution correspondant à une sorption pour l' $AsT_d$  et  $FeT_d$  et à une oxydation pour l' $As(III)_d$  et  $Fe(II)_d$ , et le signe (+) désigne un relargage en solution.

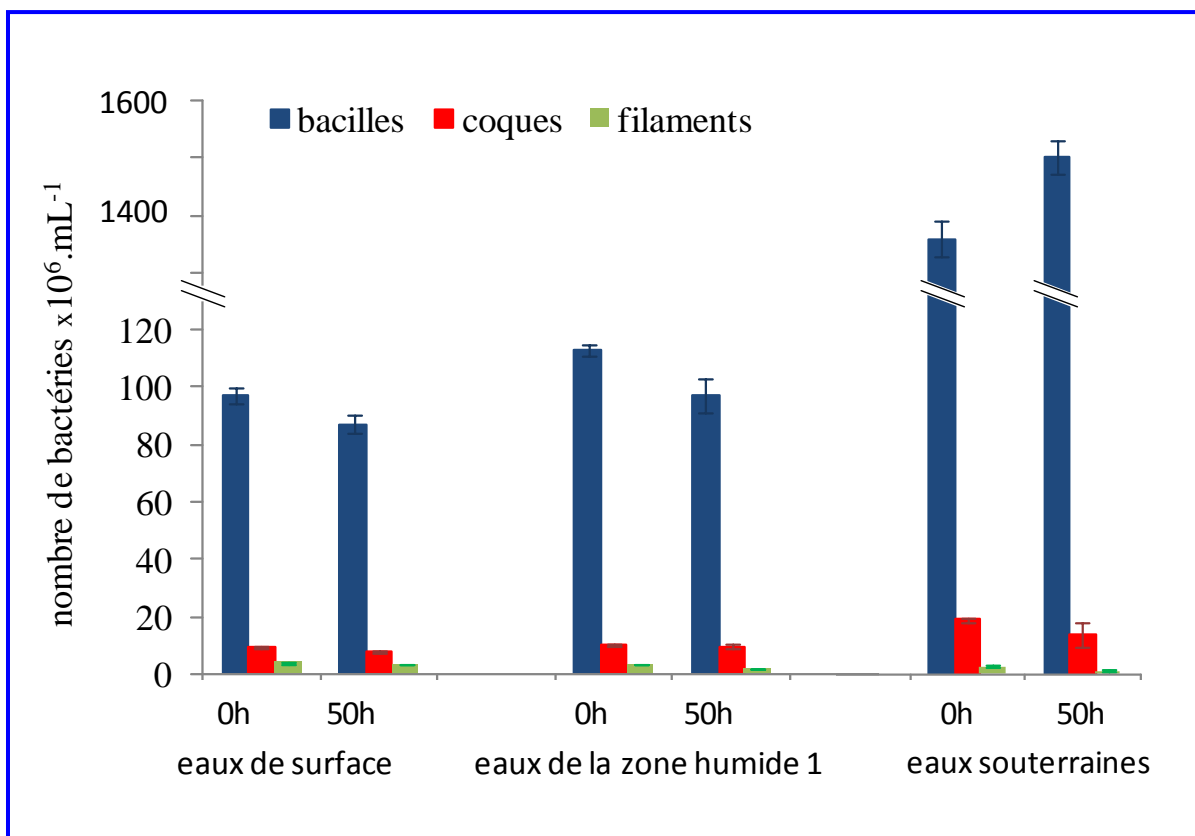
	eaux de surface		eaux de la ZH1		eaux souterraines		
	abiotique	biotique	abiotique	biotique	abiotique	biotique	biotique sous atmosphère oxydante
$AsT_d$	-49	-90	-58	-95	-9	-11	-10
$As(III)_d$	-79	-96	-57	-98	-11	-98 (15h) et +51 (51h)	-99
$FeT_d$	-91	-96	-72	-99	-32	-28	-27
$Fe(II)_d$	-96	-99	-98	-99	-35	-73 (28h) et +25 (51h)	-97

oxydant le Fe(II) dissous (Kasama and Murakami, 2001 ; James and Ferris, 2004). De plus, en se formant, les oxyhydroxydes de Fe(III) entraînent une diminution des concentrations en arsenic accélérée par les bactéries oxydant l'As(III) en As(V) plus facilement sorbable. Comme dans les conditions abiotiques, la formation de précipités ocre a été observée au cours de l'expérience.

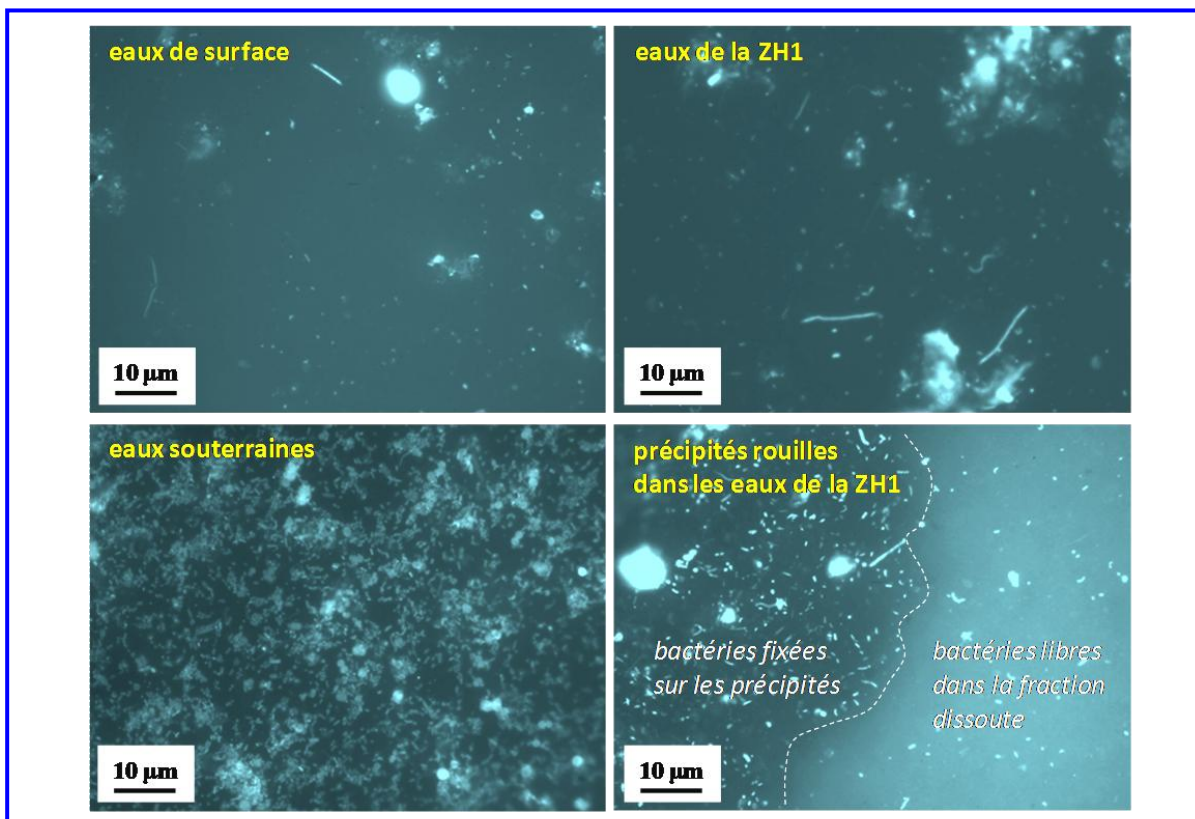
Dans les eaux souterraines en condition biotique, l'As(III) dissous était dans un premier temps plus rapidement oxydé que dans les 2 autres eaux que ce soit sous atmosphère inerte ou oxydante avec une diminution de 98% d'As(III) au bout de 15 h (Tableau 9). Cependant, après ces 15 h un relargage d'As(III) vers la solution a été observée sous atmosphère inerte augmentant de  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  jusqu'à  $117 \mu\text{g.L}^{-1}$  (soit 51% de l'As(III) initial) alors qu'une oxydation quasi-totale de l'As(III) se poursuivait sous atmosphère oxydante. De la même façon, le Fe(II) a été dans un premier temps oxydé à 73% en 28 h puis un relargage de Fe(II) vers la solution, plus tardif que celle de l'As(III), a été observée sous atmosphère inerte (augmentation jusqu'à  $570 \mu\text{g.L}^{-1}$ , soit 25% du Fe(II) initial) n'existant pas sous atmosphère oxydante. Contrairement aux eaux de surface et eaux de la ZH1, les variations des concentrations en  $\text{AsT}_d$  et  $\text{FeT}_d$  dans les eaux souterraines ont montré une diminution plus faible au cours du temps (perte  $<12\%$  pour l' $\text{AsT}_d$  et  $<28\%$  pour le  $\text{FeT}_d$ ) suggérant que ces deux éléments restaient en solution probablement à cause des conditions plus réductrices du milieu ne favorisant pas les processus de précipitation des oxyhydroxydes de fer ferriques.

De plus, le suivi des concentrations en As(III) et Fe(II) dissous a montré un décalage au niveau du relargage d'As(III) et du Fe(II) en conditions moins oxydantes par les activités bactériennes, ce qui a été également signalé dans diverses eaux souterraines (Nickson *et al.*, 2000 ; Horneman *et al.*, 2004 ; van Geen *et al.*, 2004, 2006). Ce décalage a aussi été mis en évidence au cours de l'expérience dans les eaux souterraines sous atmosphère inerte avec un relargage d'As(III) plus précoce que le Fe(II) et durant le suivi hydrologique des eaux souterraines. Ceci suggère que les variations observées sur le terrain seraient contrôlées par les activités bactériennes. Ces diverses variations dans les réservoirs aqueux peuvent être dues, en plus des processus géochimiques, à l'activité bactérienne telles que les populations de bactéries As(III)-oxydantes dans les eaux de surface et de la ZH1 mais également dues à d'autres bactéries comme celles respirant l'As(V) dans les eaux souterraines. Par conséquent, une quantification et une analyse de la diversité des populations bactériennes a été effectuée dans ces différents types d'eau.





**Figure 48.** Quantification des principales formes de bactéries retrouvées dans les eaux de surface, les eaux de la ZH1 et les eaux de surface au début et à la fin de l'expérience.

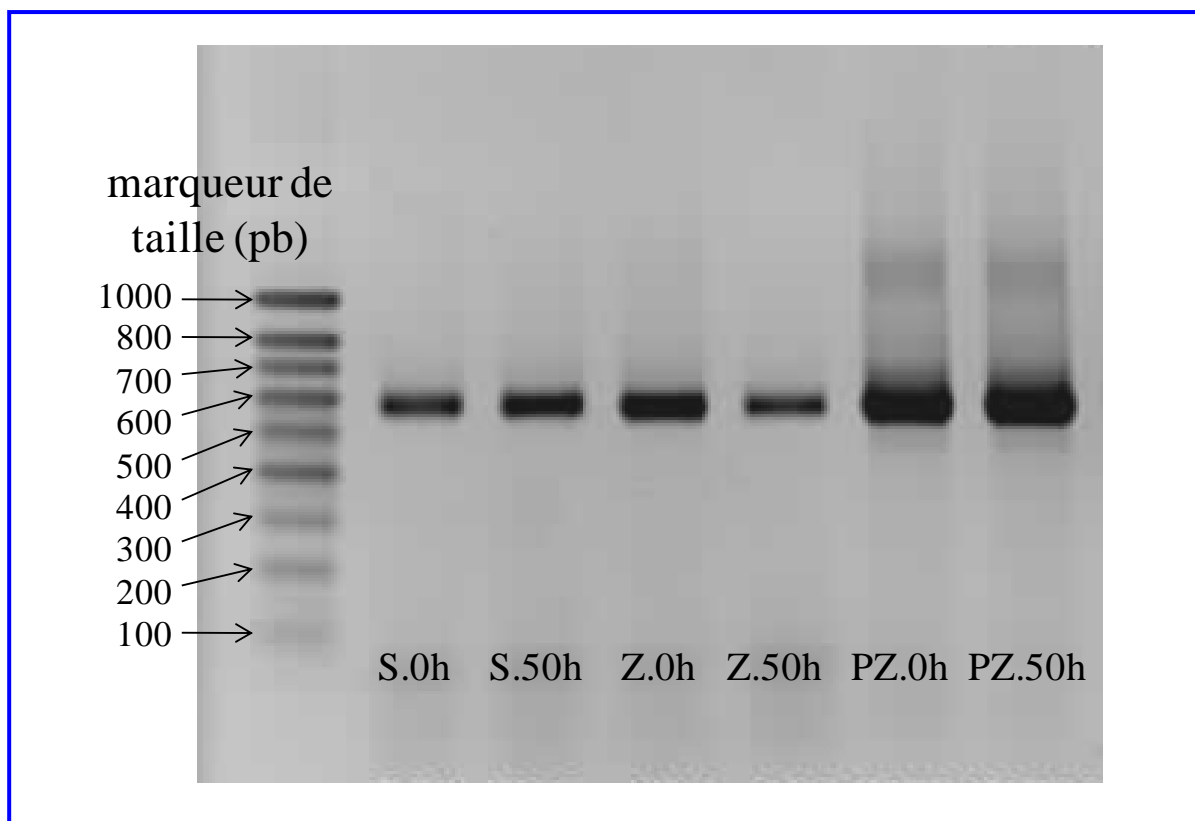


**Figure 49.** Observations des bactéries dans les différents types d'eau au microscope à fluorescence après coloration au réactif DAPI.

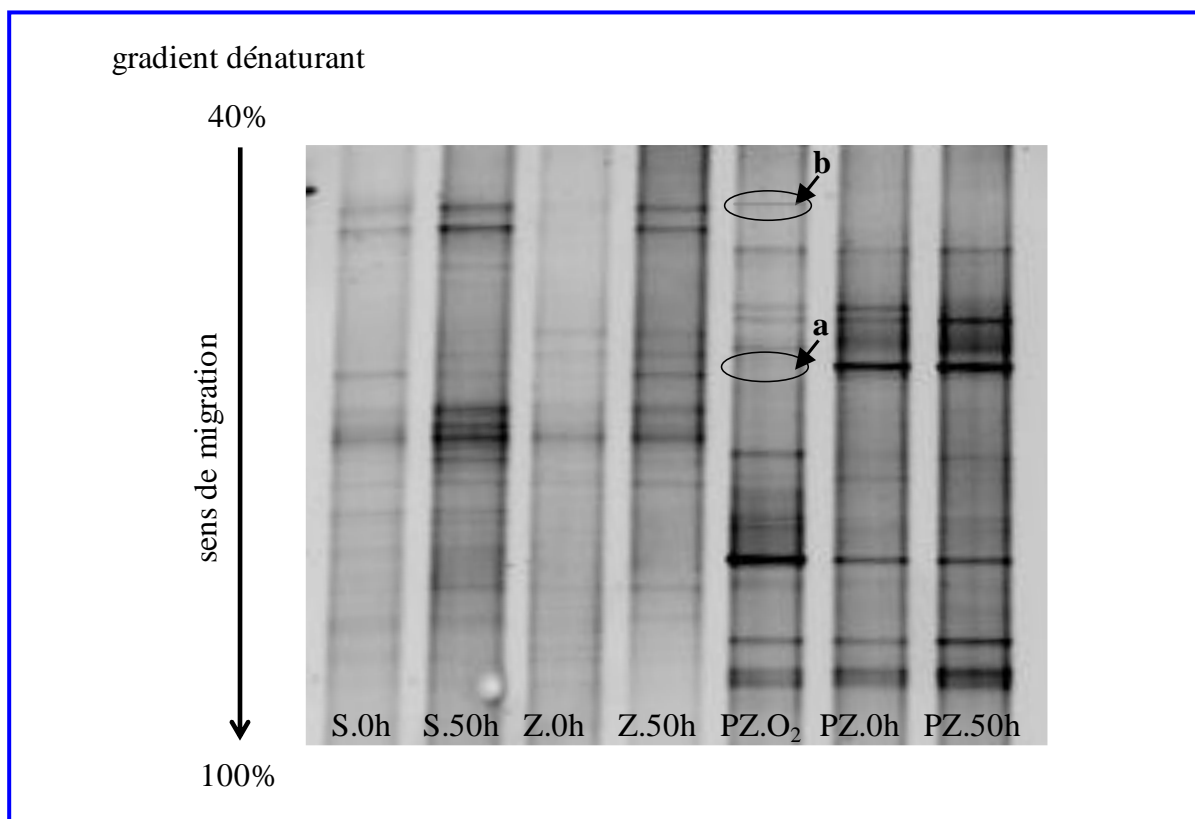
## Quantification de la population bactérienne dans les eaux

La quantification de la population bactérienne par coloration DAPI a montré la présence de 3 formes principales de bactéries dans les différents types d'eau : bacilles, coques et bactéries filamenteuses. Les résultats de comptage indiquaient un nombre de bactéries similaire dans les eaux de surface (en moyenne  $1,0 \cdot 10^8$  bactéries.mL<sup>-1</sup>) et les eaux de la ZH1 (en moyenne  $1,2 \cdot 10^8$  bactéries.mL<sup>-1</sup>). Par contre, les eaux souterraines étaient 13 à 14 fois plus chargées en bactéries avec en moyenne  $1,5 \cdot 10^9$  bactéries.mL<sup>-1</sup> (Figure 48). Cette différence entre les eaux souterraines et les deux autres eaux pourrait être expliquée par une concentration en arsenic plus élevée. En effet, il a été montré que le développement de certaines bactéries telles que les *Geobacter*, communément retrouvées dans les eaux souterraines, était corrélé avec l'augmentation de la concentration en arsenic (Weldon and MacRae, 2006). Un des paramètres à considérer est la température qui influence fortement la croissance bactérienne avec une inhibition à des températures <4°C pour un grand nombre de bactéries dans l'environnement. Les eaux souterraines avaient des températures comprises entre 8 et 20°C durant les deux années hydrologiques suivies et étaient rarement inférieures à 10°C même en hiver contrairement aux eaux de surface et aux eaux de la ZH1 pouvant suggérer un développement bactérien plus élevé. De plus, leur croissance serait peu limitée due à la présence de fortes teneurs en Fe et As dissous constituant les substrats pour les bactéries. Pour les 3 types d'eau, la forme majoritaire de bactéries était des bacilles représentant plus de 85% de la population totale (Figures 48 et 49). Ceci est en accord avec les nombreuses bactéries identifiées à ce jour par diverses études montrant une majorité de bacilles dans les bactéries liées à la biotransformation de l'arsenic appartenant principalement au phylum *Proteobacteria* (Ahmann *et al.*, 1994 ; Stolz and Oremland, 1999 ; Santini *et al.*, 2002 ; Rhine *et al.*, 2005 ; Krumova *et al.*, 2008).

Même si la quantification des bactéries dans les eaux ne montre pas de différence significative entre le début et la fin de l'expérience quelle que soit la forme de la bactérie, d'une manière générale le nombre de bactéries montrait une tendance à diminuer excepté les bacilles présents dans les eaux souterraines. Cette tendance à diminuer pourrait être expliquée par la fixation des bactéries sur les précipités d'oxyhydroxydes de fer présents dans les eaux de surface et eaux de la ZH1 à la fin de l'expérience (Figure 49).



**Figure 50.** Révélation sur gel d'agarose après amplification des gènes *aoxB* dans les différents types d'eau (S = eaux de surface, Z = eaux de la ZH1 et PZ = eaux souterraines) au début (0 h) et à la fin de l'expérience (50 h).

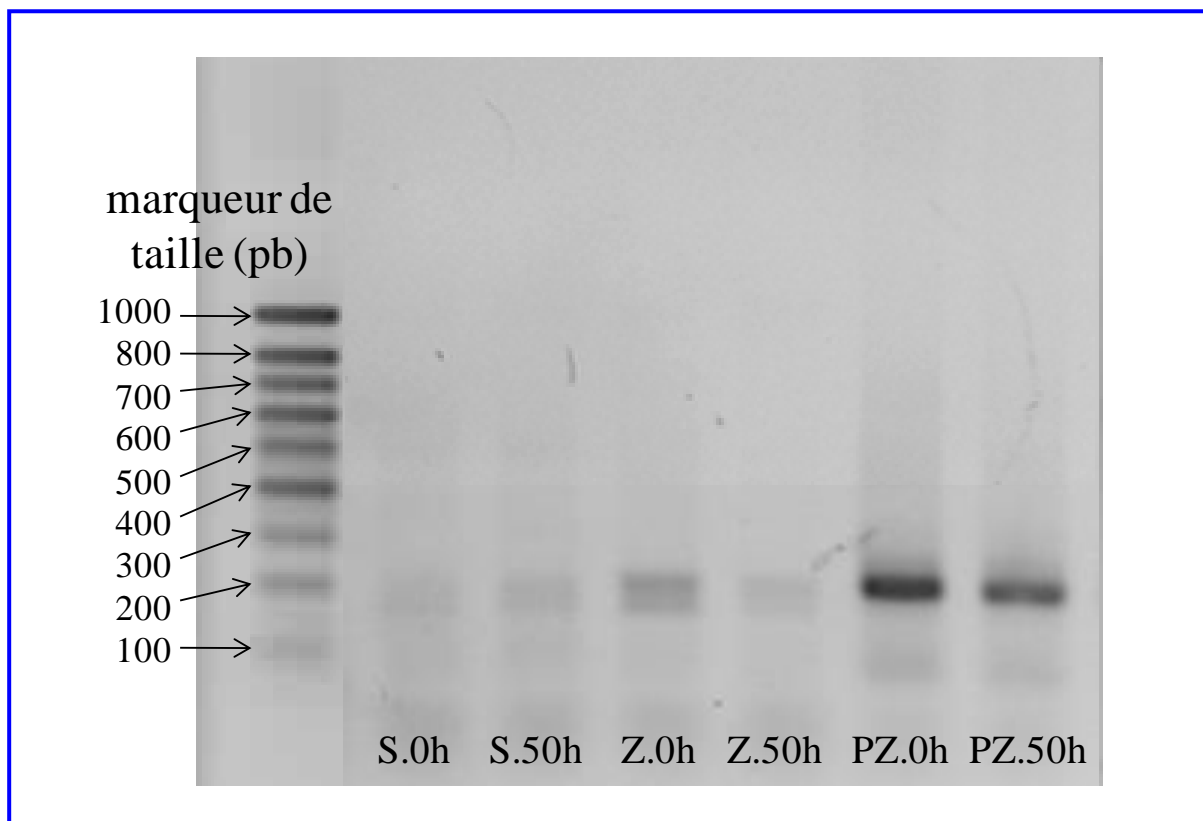


**Figure 51.** Analyse de la diversité bactérienne par révélation sur gel DGGE après amplification des gènes *aoxB* dans les différents types d'eau (S = eaux de surface, Z = eaux de la ZH1, PZ.O<sub>2</sub> = eaux souterraines à 50 h sous atmosphère oxydante et PZ = eaux souterraines) au début (0 h) et à la fin de l'expérience (50 h).

### **Diversité et identification de la population bactérienne As(III)-oxydante**

Dans un premier temps, la présence de bactéries As(III)-oxydantes a été recherchée dans les eaux souterraines, les eaux de la ZH1 et les eaux de surface. Après amplification par PCR des fragments du gène *aoxB* (codant la sous-unité catalytique de l'arsénite oxydase) avec le couple d'amorces spécifiques, les résultats obtenus par migration sur gel d'agarose (Figure 50) ont montré une bande d'environ 550 paires de bases (pb) correspondant au fragment de taille attendue pour chaque échantillon d'eau indiquant alors la présence de bactéries As(III)-oxydantes dans les 3 types d'eau. Ces fragments *aoxB* amplifiés de même taille peuvent contenir plusieurs souches bactériennes chacune caractérisée par une séquence nucléotidique spécifique donnant alors un profil de migration spécifique. Par conséquent, l'analyse de la diversité des bactéries As(III)-oxydantes a été étudiée à l'aide de la DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis), qui est une méthode d'empreinte moléculaire, dans le but d'évaluer la variabilité qualitative des communautés bactériennes dotées des gènes *aoxB* dans les eaux du bassin versant présentant différentes concentrations en arsenic.

Les profils DGGE (Figure 51) présentaient des bandes d'intensité variable migrant à différentes positions selon les eaux indiquant une variation de la structure de la communauté bactérienne As(III)-oxydante indigène dans les eaux du bassin versant. Les 3 eaux étudiées présentaient chacune un profil avec 14 bandes visibles. Cependant, le profil DGGE obtenu des eaux souterraines était très différent de celui des eaux de surface et de celui des eaux de la ZH1. En effet, aucune des bandes visibles dans ces eaux souterraines n'a été détectée dans les 2 autres eaux. Cette divergence de structure au sein du groupe bactérien As(III)-oxydant est probablement due aux conditions d'oxygène dissous plus faible dans les eaux souterraines ainsi que le potentiel d'oxydo-réduction et à la présence d'une teneur en As(III) plus importante (Quéméneur *et al.*, 2010). La majorité des bandes du profil des eaux souterraines (PZ) a été retrouvée entre le début (0 h) et la fin de l'expérience (50 h), excepté celle migrant à la position indiquée par la flèche « a » sur la Figure 51 dans les eaux souterraines sous atmosphère oxydante. La comparaison entre les profils des eaux souterraines sous atmosphère inerte et oxydante à 50 heures a montré une autre différence avec la présence d'une bande supplémentaire indiquée par la flèche « b » sur la Figure 51. De plus, cette bande correspond à la même position que la première bande détectée dans les eaux de surface et les eaux de la ZH1. Par conséquent, dans les eaux souterraines, le développement des mêmes souches bactériennes a été favorisé à l'exception près de deux souches (celles correspondantes aux différences mentionnées ci-dessus) suggérant que leur croissance est influencée par les



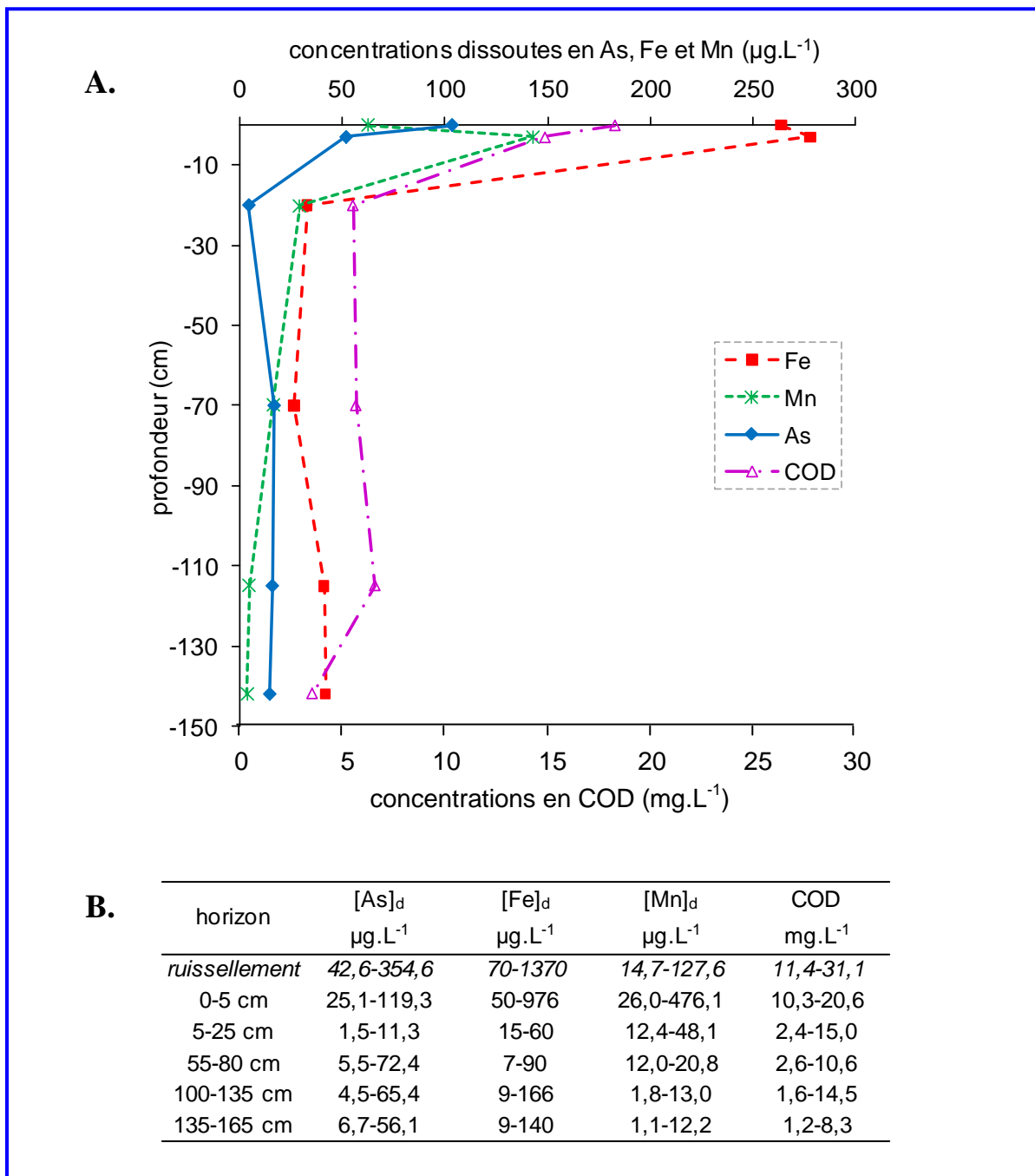
**Figure 52.** Révélation sur gel d'agarose après amplification des gènes *arrA* dans les différents types d'eau (S = eaux de surface, Z = eaux de la ZH1 et PZ = eaux souterraines) au début (0 h) et à la fin de l'expérience (50 h).

conditions plus ou moins oxydantes des eaux.

Le suivi des concentrations dissoutes dans les eaux souterraines ayant montré un relargage de l'As(III) au cours de l'expérience, la recherche de bactéries respirant l'As(V) a été effectuée simplement dans le but de mettre en évidence leur présence éventuelle dans ces eaux. Après amplification par PCR des fragments du gène *arrA* (codant la sous-unité catalytique de l'arséniate réductase respiratoire) avec le couple d'amorces spécifiques, les résultats obtenus par migration sur gel d'agarose (Figure 52) ont montré une bande d'environ 200 pb correspondant au fragment de taille attendue dans les eaux souterraines indiquant alors la présence de bactéries respirant l'As(V).

*En résumé, l'étude de l'oxydation de l'As et du Fe dans les réservoirs aqueux par les populations bactériennes indigènes a mis en évidence :*

- dans les eaux de surface et eaux de la ZH1, le rôle de l'activité bactérienne avec une amplification du processus de précipitation des oxyhydroxydes de fer, ce qui entraîne une diminution des concentrations en arsenic et en fer*
- dans les eaux souterraines en conditions inertes, une oxydation de l'arsenic et du fer dans un premier temps suivi d'un relargage d'As(III)<sub>a</sub> et de Fe(II)<sub>a</sub> en solution*
- un nombre de bactéries plus élevé dans les eaux souterraines comparé aux 2 autres types d'eaux*
- une population bactérienne As(III)-oxydante différente entre les eaux souterraines et les 2 autres types d'eau et également la présence de bactéries respirant l'As(V) dans les eaux souterraines*



**Figure 53.** Evolution verticale des concentrations moyennes (A) et valeurs minimales et maximales (B) en As, Fe, Mn et COD dans les solutions de sol (le niveau 0 étant les eaux de ruissellement exposé ici en comparaison avec l'horizon de surface 0-5 cm).

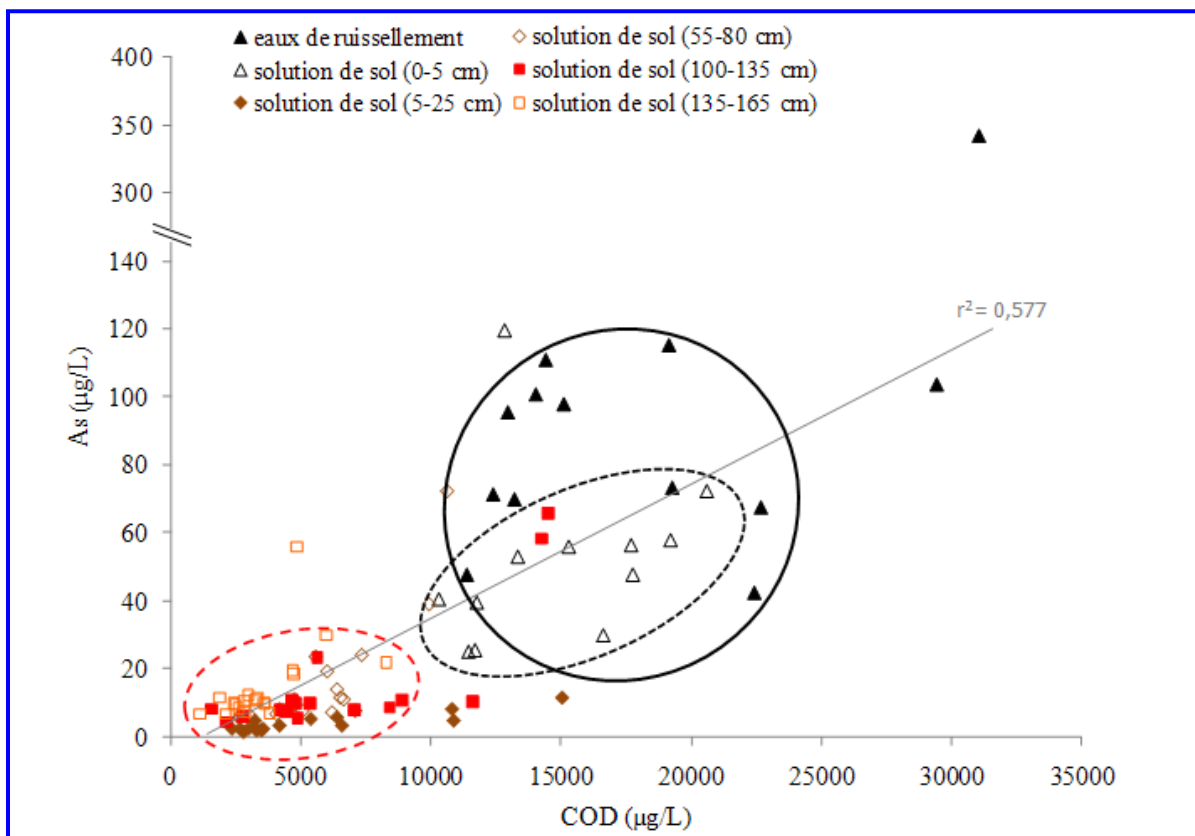
### IV.3. Relargage potentiel de l'arsenic au cours du lessivage des réservoirs solides

L'étude du relargage de l'arsenic au cours du lessivage des réservoirs solides a été effectuée en réalisant un suivi de terrain des eaux de ruissellement et des solutions de sol à différentes profondeurs sur une année hydrologique. Cela a aussi permis d'évaluer la stabilité des phases solides porteuses d'arsenic à l'échelle du profil pédologique pouvant participer à la contamination des eaux de surface. Ceci a été complété par des tests de lessivage en colonne sur les sols et les sédiments et par des extractions plus ou moins fortes dans le but d'aider à estimer la proportion de phases solides amorphes et cristallines porteuses d'arsenic.

#### **Disponibilité de l'arsenic dans les sols**

Dans le profil de sol, le pH des solutions de sol est plus acide dans les horizons de surface comparé aux horizons plus profonds (pH moyen =  $4,6 \pm 0,2$  et  $5,2 \pm 0,2$  dans les horizons 0-5 cm et 135-165 cm, respectivement). La conductivité électrique est faible dans les horizons profonds atteignant des valeurs minimales de  $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  puis augmente vers les horizons de surface avec des valeurs de conductivité  $>60 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Au cours de la période étudiée, les variations des concentrations en éléments majeurs dissous dans les solutions de sol le long du profil pédologique ont montré une augmentation vers la surface excepté  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Cet apport en profondeur de ces deux éléments pourrait être dû à l'altération de la roche mère cristalline (granite) avec des concentrations en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  dissous 2,2 et 1,5 fois plus élevées comparé aux horizons de surface. Les concentrations en Fe et en Mn dissous variaient respectivement, de 41,7 et 3,7  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans l'horizon 135-165 cm à 277,7 et 142,8  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans l'horizon 0-5 cm (Figure 53). Cette augmentation des concentrations dans les solutions de sol le long du profil suggère un accroissement du lessivage du fer et du manganèse au cours de la pédogénèse. Parmi les éléments traces analysés dans les solutions de sol, l'arsenic est l'élément le plus concentré variant de 14,4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans la saprolite à 51,9  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans l'horizon de surface suggérant un relargage plus élevé en surface qu'en profondeur. A partir de ces observations, deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'évolution des concentrations en arsenic dissous : (i) un relargage de l'arsenic au cours de la pédogénèse lié à l'érodabilité des phases porteuses présentant alors des teneurs de moins en moins d'arsenic et (ii) un apport en arsenic dissous à la surface du sol qui serait ensuite dilué en percolant dans le sol et/ou piégé dans les premiers horizons. La deuxième hypothèse est peu probable car





**Figure 54.** Relation entre les concentrations en As dissous et les teneurs en COD dans les solutions de sol et les eaux de ruissellement.

d'une part, les eaux de pluie sont très peu concentrées en arsenic et d'autre part, l'horizon de surface est le moins riche en arsenic total solide. Par conséquent, la première hypothèse sera testée. La caractérisation des phases porteuses de l'arsenic (Bossy *et al.*, 2010) a montré une évolution de phases arsénates vers des oxyhydroxydes de fer de moins en moins riches en arsenic au cours de la pédogénèse. De plus, la relation entre l'arsenic et le fer dans les solutions de sol et les eaux de ruissellement montre une régression linéaire positive significative ( $r^2 = 0,837$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 94$ ). Ces résultats indiquent que les arsénates (pharmacosidérite riche en barium) riches en arsenic laissent moins d'arsenic en solution que les oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite, goethite et hématite) qui semblent être plus érodables. Par conséquent, ces résultats reflètent un relargage d'arsenic plus important en surface dû à la solubilisation des oxyhydroxydes de fer présent dans la matrice du sol.

Cependant, plusieurs facteurs potentiels peuvent aussi intervenir pour favoriser le relargage de l'arsenic comme les activités biologiques, une surface spécifique importante ou encore la matière organique. Le carbone organique dissous (COD) a donc été mesuré dans les solutions de sol et les eaux de ruissellement. La distribution verticale du COD a montré que les teneurs augmentaient le long du profil variant en moyenne de  $3,5 \pm 1,6 \text{ mg.L}^{-1}$  dans l'horizon le plus profond à  $14,9 \pm 3,4 \text{ mg.L}^{-1}$  dans l'horizon 0-5 cm. Cette évolution correspond à la variation des concentrations en carbone organique total dans le solide avec de faibles teneurs en profondeur ( $< 1 \text{ g.kg}^{-1}$ ) et de fortes valeurs dans l'horizon 0-5 cm ( $92,6 \text{ g.kg}^{-1}$ ). La relation entre l'arsenic et le COD (Figure 54) dans les solutions de sol et les eaux de ruissellement a montré une régression linéaire positive significative ( $r^2 = 0,577$ ,  $p < 0,001$ ,  $n = 94$ ), suggérant la participation de la matière organique dans la mobilisation de l'As. Même si cette corrélation montre une certaine dispersion des valeurs de COD, les teneurs les plus importantes ont été rencontrées dans les eaux de ruissellement ( $18,3 \pm 6,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) puis dans les solutions de sol de l'horizon 0-5 cm comparé aux autres horizons dont les teneurs étaient généralement  $< 10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ces fortes concentrations en COD et en arsenic dissous peuvent être liées (i) à une altération physique des phases solides due un écoulement plus rapide des eaux de pluie en surface comparé à l'horizon 0-5 cm où les eaux percolent moins vite et (ii) à la présence de matière organique sous forme colloïdale contribuant au lessivage de l'arsenic (non étudié ici). En effet, la présence de matière organique dans les horizons de surface semble être un facteur important affectant la dissolution des minéraux et les processus pédogénétiques. Selon Jones (1998), la décomposition de la matière organique et les exsudats racinaires libèrent des acides organiques qui agissent comme des agents chélatants. Certains

**Tableau 10.** Concentrations solides totales en As, Fe et Mn, valeurs minimales et maximales des concentrations dissoutes en As, Fe et Mn dans les solutions de sol (prélevées par les rhizons durant l'année hydrologique 2007-2008) et les solutions de lessivage (issues du test de lessivage en colonne) pour les différents horizons de sol. Les log de Kd sont exposés pour les 2 types de solutions avec Kd initialement exprimé en L.kg<sup>-1</sup>.

<b>As</b>					
horizon	[As] solide mg.kg <sup>-1</sup>	[As] <sub>d</sub> solution sol µg.L <sup>-1</sup>	[As] <sub>d</sub> colonne µg.L <sup>-1</sup>	log Kd solution sol	log Kd colonne
0-5 cm	385	25,1-119,3	213,1-217,7	3,5-4,2	3,2-3,3
5-25 cm	589	1,5-11,3	13,1-13,9	4,7-5,6	4,6-4,7
55-80 cm	690	5,5-72,4	8,5-8,9	4,0-5,1	4,8-4,9
100-135 cm	606	4,5-65,4	9,4-9,5	4,0-5,1	4,8-4,8
135-165 cm	1494	6,7-56,1	9,5-9,9	4,4-5,3	5,1-5,2

<b>Fe</b>					
horizon	[Fe] solide mg.kg <sup>-1</sup>	[Fe] <sub>d</sub> solution sol µg.L <sup>-1</sup>	[Fe] <sub>d</sub> colonne µg.L <sup>-1</sup>	log Kd solution sol	log Kd colonne
0-5 cm	13000	50,0-976,0	62,8-69,6	4,1-5,4	5,2-5,3
5-25 cm	16000	15,0-60,0	2,0-2,2	5,4-6,0	6,8-6,9
55-80 cm	18000	7,0-90,0	1,0-1,8	5,3-6,4	7,0-7,3
100-135 cm	14000	9,2-166,0	0,4-1,8	4,9-6,2	6,9-7,5
135-165 cm	13000	8,9-140,0	0,2-0,4	4,9-6,1	7,5-7,8

<b>Mn</b>					
horizon	[Mn] solide mg.kg <sup>-1</sup>	[Mn] <sub>d</sub> solution sol µg.L <sup>-1</sup>	[Mn] <sub>d</sub> colonne µg.L <sup>-1</sup>	log Kd solution sol	log Kd colonne
0-5 cm	87	26,0-476,1	272,3-292,7	2,3-3,5	2,4-2,5
5-25 cm	122	12,4-48,1	164,0-165,8	3,4-4,0	2,8-2,9
55-80 cm	76	12,0-20,8	18,9-29,6	3,5-3,8	3,4-3,6
100-135 cm	93	1,8-13,0	12,3-13,2	3,8-4,7	3,8-3,9
135-165 cm	83	1,1-12,2	3,8-5,0	3,8-4,9	4,2-4,3

ont une forte affinité pour l'Al et le Fe et vont solubiliser les minéraux entraînant la mobilisation des éléments associés tel l'As. De plus, ces acides organiques peuvent entrer en compétition avec l'As sur les sites de fixation des phases porteuses engendrant une diminution de la teneur en As dans ces phases et une augmentation de la concentration en As dissous dans les solutions du sol. De plus, Bauer and Blodau (2009) ont mis en évidence que la mobilité de l'arsenic augmentait en présence de matière organique dissoute liée d'une part, à la compétition en l'arsenic et les molécules organiques pour les sites de sorption des oxyhydroxydes de fer et d'autre part, à la présence de colloïdes (<0,2 µm) de type oxyhydroxydes de fer dans les solutions du sol.

Afin de valider la première hypothèse, l'étude de la mobilité de l'arsenic et de sa répartition dans les sols a été complétée par des essais de lessivage en laboratoire. Dans le but d'obtenir l'information la plus proche possible de l'échantillon de sol analysé, la méthodologie employée a consisté (i) à simuler la fraction d'éléments directement disponibles par un test de lessivage en colonne afin d'avoir une estimation de la composition des solutions de sol comparables à celles prélevées sur le terrain et (ii) à évaluer la mobilisation de l'arsenic et des autres éléments traces en utilisant une extraction faible (CaCl<sub>2</sub>) pour quantifier la fraction échangeable (adsorption non spécifique à la phase solide, échanges ioniques faciles) et une extraction forte (EDTA) pour déterminer la fraction potentiellement disponible ou peu échangeable (adsorption spécifique à la surface des phases porteuses, extractible par les plantes).

En comparant les résultats de lessivage en colonne avec les solutions de sol prélevées sur le site, les concentrations en fer dissous ont montré la même évolution le long du profil en augmentant vers la surface (Tableau 10). Cependant, le relargage de fer en solution a été sous-estimé par l'expérience de lessivage en colonne avec des teneurs variant de 0,3 µg.L<sup>-1</sup> en profondeur à 66,4 µg.L<sup>-1</sup> en surface contre 41,7 à 277,7 µg.L<sup>-1</sup> dans les solutions de sol. Comme le fer, les variations des concentrations en Mn ont montré une évolution semblable le long du profil pour le test en colonne et les solutions de sol mais contrairement au fer, le test en colonne avait surestimé les teneurs dissoutes surtout dans les deux horizons de surface. Quant à l'arsenic, la comparaison entre le test en colonne et les solutions de sol a montré des concentrations du même ordre de grandeur dans tous les horizons excepté le 0-5 cm avec une concentration moyenne en arsenic de 215,1 µg.L<sup>-1</sup> obtenu par le test de lessivage et de 51,9 µg.L<sup>-1</sup> dans la solution de sol de l'horizon 0-5 cm. En calculant les coefficients de partage  $K_d$  selon la formule suivante :  $K_d = [As]_{\text{horizon}}/[As]_{\text{dissous}}$ , où  $[As]_{\text{horizon}}$  est la concentration en



arsenic dans l'horizon et  $[As]_{\text{dissous}}$  est la concentration en arsenic dissous dans la solution de sol correspondant à l'horizon (avec  $K_d$  généralement exprimé en log), les plus faibles valeurs ont été observées dans l'horizon de surface. Ceci suggère une moins grande affinité de l'arsenic pour la phase solide en surface du sol et est en accord avec les concentrations dissoutes obtenues dans les solutions de sol plus élevées dans cet horizon et des phases porteuses moins concentrées. De plus, ce comportement semble être corrélé avec le pH et la matière organique. En effet, la diminution du pH semble influencer le relargage d'arsenic et pourrait être attribué à la dissolution des phases porteuses car le même comportement a été observé pour Fe, Mn et Al ( $K_d$  plus faible en surface) suggérant que ces phases sont plus érodées dans les horizons de surface. Il a également été montré que la matière organique pouvait contribuer au relargage de l'arsenic (Jackson and Miller, 1999) en diminuant l'adsorption de l'arsenic sur les oxyhydroxydes de fer, d'aluminium ou encore les argiles (Xu *et al.*, 1988, 1991 ; Grafe *et al.*, 2001, 2002 ; Redman *et al.*, 2002 ; Wang and Mulligan, 2006, 2009) gouvernant principalement la mobilité de l'arsenic (Jia and Demopoulos, 2005). Par conséquent, dans le cas de cette étude, en plus de la dissolution des phases solides, un autre processus pourrait aussi être envisageable à savoir la désorption due à une compétition entre l'arsenic et les autres composés anioniques organiques (Lin *et al.*, 2002 ; Bauer and Blodau, 2006).

Par conséquent, que ce soit par des tests en laboratoire ou des mesures de solutions de sol prélevées sur le terrain, les variations des concentrations en arsenic dissous ont montré des teneurs plus importantes en surface traduisant un relargage d'arsenic au cours de la pédogénèse. De plus, les eaux de ruissellement correspondant au lessivage superficiel du sol ont montré des concentrations du même ordre de grandeur que celles des solutions de sol de l'horizon 0-5 cm. Les différences entre les résultats obtenus par le test de lessivage en colonne et les concentrations mesurées dans les solutions de sol peuvent être expliquées par des processus présents sur le terrain non observés en condition de laboratoire comme (i) les activités bactériennes (fortement ralenties en conditions de laboratoire par une incubation des colonnes à 4°C et dans l'obscurité), (ii) le ratio solide/solution variable dans le milieu naturel dû aux précipitations plus ou moins importantes selon les saisons (celui-ci était fixe en laboratoire), (iii) une percolation de l'eau différente car le sol a été séché à l'air pour les tests de lessivage en colonne augmentant probablement la surface spécifique et changeant les voies des percolations préférentielles dans le sol et (iv) les processus d'échanges d'ions et de désorption basique caractérisant les phénomènes de surface qui peuvent augmenter la

**Tableau 11.** Valeurs minimales et maximales des concentrations en As, Fe, Mn et Al (exprimées en  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) extraits par le lessivage en colonne, le  $\text{CaCl}_2$  et l'EDTA pour les différents horizons de sol. Les pourcentages de perte par rapport à la concentration solide totale initiale ont également été reportés dans le tableau pour chaque horizon. Le signe (x) signifie que les données ne sont pas disponibles.

<b>As</b>						
horizon	[As] colonne		[As] $\text{CaCl}_2$		[As] EDTA	
	$\text{mg.kg}^{-1}$	% perte	$\text{mg.kg}^{-1}$	% perte	$\text{mg.kg}^{-1}$	% perte
0-5 cm	0,85-0,87	0,22-0,23	0,83-0,88	0,21-0,23	13,6-16,7	3,5-4,3
5-25 cm	0,05-0,06	0,008-0,010	0,17-0,19	0,02-0,03	4,7-4,9	0,7-0,8
55-80 cm	0,03-0,04	0,004-0,006	0,12-0,16	0,01-0,02	3,7-5,0	0,5-0,7
100-135 cm	0,03-0,04	0,005-0,007	0,12-0,16	0,01-0,03	4,8-5,0	0,7-0,8
135-165 cm	0,03-0,04	0,002-0,003	0,15-0,16	0,010-0,011	5,9-6,1	0,3-0,4

<b>Fe</b>						
horizon	[Fe] colonne		[Fe] $\text{CaCl}_2$		[Fe] EDTA	
	$\text{mg.kg}^{-1}$	% perte	$\text{mg.kg}^{-1}$	% perte	$\text{mg.kg}^{-1}$	% perte
0-5 cm	0,25-0,28	0,001-0,002	1,56-1,62	0,01-0,01	182,6-185,4	1,40-1,43
5-25 cm	0,008-0,009	<0,001	0,12-0,17	<0,001	15,9-16,7	0,09-0,10
55-80 cm	0,004-0,007	<0,001	0,07-0,09	<0,001	18,6-20,4	0,10-0,11
100-135 cm	0,002-0,007	<0,001	0,02-0,05	<0,001	1,8-2,0	0,012-0,014
135-165 cm	0,001-0,002	<0,001	0,02-0,05	<0,001	2,6-2,7	0,020-0,021

<b>Mn</b>						
horizon	[Mn] colonne		[Mn] $\text{CaCl}_2$		[Mn] EDTA	
	$\text{mg.kg}^{-1}$	% perte	$\text{mg.kg}^{-1}$	% perte	$\text{mg.kg}^{-1}$	% perte
0-5 cm	1,09-1,17	1,25-1,34	26,5-27,7	30,4-31,8	31,9-36,9	36,6-42,5
5-25 cm	0,65-0,66	0,53-0,54	3,36-3,57	2,75-2,92	4,11-4,56	3,37-3,74
55-80 cm	0,07-0,12	0,09-0,16	0,54-0,63	0,71-0,83	0,59-0,67	0,78-0,88
100-135 cm	0,04-0,05	0,04-0,05	0,59-0,62	0,63-0,67	0,99-1,27	1,06-1,36
135-165 cm	0,01-0,02	0,01-0,02	0,24-0,26	0,28-0,31	0,47-0,59	0,56-0,71

<b>Al</b>						
horizon	[Al] colonne		[Al] $\text{CaCl}_2$		[Al] EDTA	
	$\text{mg.kg}^{-1}$	% perte	$\text{mg.kg}^{-1}$	% perte	$\text{mg.kg}^{-1}$	% perte
0-5 cm	8,16-11,99	0,01-0,02	146-152	0,21-0,22	1183-1448	1,74-2,13
5-25 cm	2,46-2,58	0,002-0,003	77-82	0,09-0,10	872-919	1,10-1,16
55-80 cm	0,77-0,91	<0,001	106-108	0,09-0,10	361-460	0,32-0,41
100-135 cm	0,12-0,16	<0,001	106-109	0,10-0,11	342-381	0,32-0,37
135-165 cm	0,07-0,17	<0,001	116-121	0,10-0,11	388-401	0,36-0,37

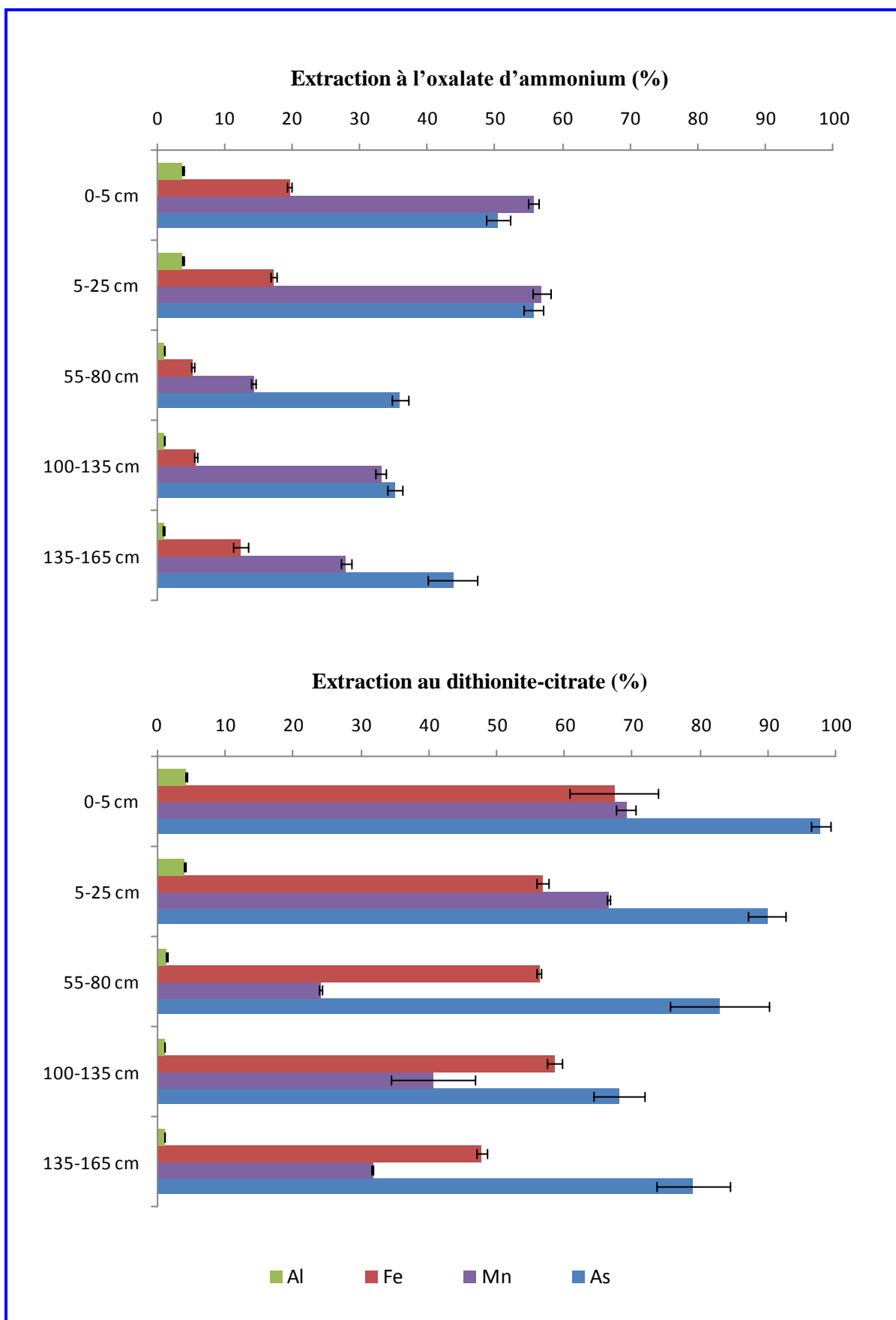
libération du Fe et de l'As dans le milieu. De plus, lorsque l'eau traverse les différents horizons de sol, elle peut se charger au niveau des horizons de surface arrivant ainsi avec une certaine teneur initiale en éléments dissous dans les horizons profonds ce qui n'était pas le cas dans les tests de lessivage en colonne.

En relation aux phases porteuses identifiées précédemment (arséniates de fer riches en barium, oxyhydroxydes de fer et alumino-silicates), seuls les résultats des différentes extractions pour As, Fe, Mn et Al ont été exposés dans le Tableau 11. En regardant la distribution de ces éléments dans les différentes fractions, il a été observé que les concentrations extraites étaient les plus élevées dans l'horizon de surface pour tous les éléments quelle que soit l'extraction. Ceci permet de mettre en évidence une perte systématique en As, Fe, Mn et Al (moins marquée pour l'Al que les autres) à la surface du profil de sol pouvant être liée d'une part, à la présence de matière organique plus élevée comparé aux autres horizons et d'autre part, à la stabilité des phases porteuses. Les distributions du fer et de l'arsenic ont montré de faibles proportions dans la fraction échangeable extraite au  $\text{CaCl}_2$  avec des pertes de  $1,6 \text{ mg Fe.kg}^{-1}$  et de  $0,8 \text{ mg As.kg}^{-1}$  représentant 0,01% et 0,22% de la concentration solide totale, respectivement. Les résultats d'extraction à l'EDTA ont montré une proportion plus élevée avec des valeurs extraites de  $183,8 \text{ mg Fe.kg}^{-1}$  et  $15,0 \text{ mg As.kg}^{-1}$  correspondant respectivement à 1,4% et 3,9% de fer et arsenic potentiellement disponibles. Bien que ces pourcentages extraits soient très faibles, les concentrations dans les solutions de sol restent élevées dans les horizons de surface. Par exemple, les valeurs d'arsenic sont environ 5 fois supérieures à la norme utilisée comme critère d'évaluation des risques pour la santé ( $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ , Council Directive 98/83/EC). En plus de représenter un risque écotoxicologique, ce lessivage des sols en surface pourrait alors être une source de contribution à la pollution des eaux de surface.

### **Les formes de l'arsenic dans les sols**

Dans ce paragraphe, le couplage des résultats d'extraction avec ceux des analyses XAS et des caractérisations par MEB, microsonde électronique et Raman sera effectuée afin de mettre en évidence l'importance du compartiment Fe, Mn et Al en terme de phases porteuses d'arsenic dans les sols. Considérant les phases porteuses d'arsenic (arséniates, oxyhydroxydes de fer et aluminosilicates) identifiées dans le chapitre III, il a été choisi d'utiliser dans le cadre de cette étude des extractions considérées comme spécifiques (Jackson *et al.*, 1986 ; Kostka and Luther, 1994) de phases données : oxalate d'ammonium (OA) et





**Figure 55.** Pourcentages (moyenne  $\pm$  écart-type) d'As, Fe, Mn et Al extraits à l'oxalate d'ammonium et au dithionite-citrate dans les différents horizons.

dithionite-citrate (DC). En effet, cette approche permet d'extraire les oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn, et de doser l'As libéré lors de l'extraction de ces phases afin de mieux comprendre leur rôle dans la répartition de l'arsenic. L'OA a été sélectionné pour estimer la fraction peu organisée des oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn et le DC pour estimer la fraction peu organisée et cristalline des oxydes de fer principalement. La quantification par les extractions à l'OA et au DC a mis en évidence une mobilisation des éléments essentiellement par les formes de nature peu organisée. Les résultats montrent que 35 à 56% de l'arsenic total est extrait à l'OA alors que 68 à 98% est extrait au DC dans le profil de sol (Figure 55). En ce qui concerne les principaux éléments présents dans les phases porteuses préalablement identifiées, les extractions montrent de faibles pourcentages extraits pour l'Al variant de 1 à 4% en remontant dans le profil de sol pour les 2 extractions. Cette même variation spatiale dans le profil de sol est également obtenue pour le Fe et le Mn avec les teneurs les plus concentrées dans l'horizon de surface pour les deux extractions. Considérant que les oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al peu organisés représentent les principales phases porteuses d'As (Violante and Pigna, 2002), la distribution minéralogique de ce métalloïde a été évaluée en déterminant les proportions des formes peu organisées. Pour cela, le ratio  $[X]_{OA}/[X]_{DC}$  a été calculé avec  $[X]_{OA}$  correspondant à la concentration de l'élément X (As, Fe, Mn, Al) extrait à l'oxalate d'ammonium et  $[X]_{DC}$  correspondant à la concentration de l'élément X extrait au dithionite-citrate. Les ratios  $As_{OA}/As_{DC}$  montrent qu'entre 43 et 62% de l'arsenic est associé aux formes peu organisées, ce qui suggère qu'il est environ à moitié associé aux formes peu organisées et à moitié lié aux phases cristallisées. Parmi les phases solides, les ratios  $Fe_{OA}/Fe_{DC}$  montrent que seulement 9 à 30% des oxyhydroxydes de Fe sont peu organisés. D'après les identifications minéralogiques (chapitre III), ces oxyhydroxydes de Fe peu organisés correspondraient principalement à la ferrihydrite. Celle-ci a été quantifiée par la modélisation des données XAS (Bossy *et al.*, 2010) et est présente à plus de 60% dans l'horizon de surface. Pour les phases cristallines, les oxyhydroxydes de Fe sont principalement représentés par la goéthite et l'hématite, rencontrées dans les horizons supérieurs à 80 cm. Le Mn serait majoritairement sous forme peu organisée avec des proportions variant de 59 à 88% le long du profil ainsi que l'Al avec des proportions variant de 82 à 95%, mais ce dernier a été très peu extrait (environ 20 fois moins comparé aux autres éléments). Ceci s'explique par le fait que l'extraction au DC sous-estime de manière significative le pool d'Al associé aux silicates dans les sols (Ross and Wang, 1993). Les phases solides alumineuses pourraient correspondre aux particules composites aluminosilicatées, observées dans le profil de sol, caractérisées par un mélange de minéraux argileux tels la kaolinite et la muscovite contenant jusqu'à 2% pds d'As (Bossy *et*

al., 2010). De plus, le pourcentage d'Al extrait est positivement corrélé au pourcentage d'argiles qui augmente de 8 à 24% au cours de la pédogénèse. Ceci s'explique vraisemblablement par la plus forte teneur en matière organique dans les horizons de surface car le DC extrait plus efficacement l'Al complexé aux formes organiques que l'Al inorganique non cristallin (Ross and Wang, 1993).

Ces résultats d'extraction ont mis en évidence l'importance des phases porteuses d'arsenic peu organisées comme la pharmacosidérite (forme la plus amorphe dans la saprolite et la roche mère) et la ferrihydrite (le long du profil de sol) dans la rétention de l'arsenic. Le couplage avec les analyses de microsonde électronique et le suivi des teneurs en arsenic dissous dans les solutions de sol permettrait de suggérer d'une part, que les arsénates et les oxyhydroxydes de fer arséniés constituent un véritable réservoir en arsenic et d'autre part, que les oxyhydroxydes de fer peu organisés contribuent probablement au relargage de l'arsenic dans les horizons de sol.

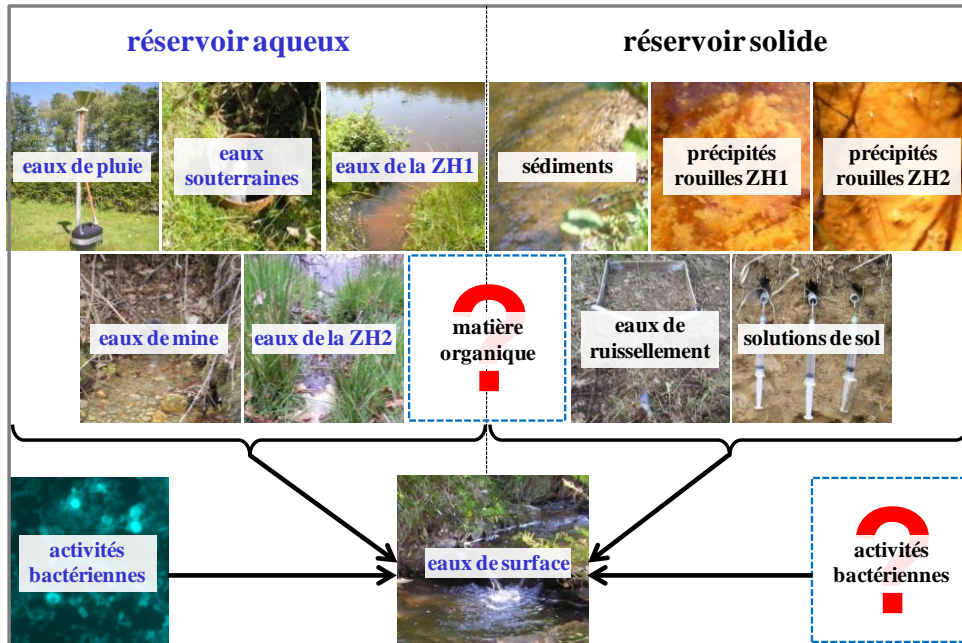
*En résumé, l'étude du relargage potentiel de l'arsenic au cours du lessivage des réservoirs solides a mis en évidence :*

- un relargage d'arsenic plus important dans les horizons de surface, lié à des phases porteuses d'arsenic de plus en plus érodées et à la contribution de la matière organique*
- qu'environ 50% de l'arsenic est lié aux phases peu organisées telles que les oxyhydroxydes de fer (principalement la ferrihydrite) et la matrice argileuse.*





# Chapitre V



Contribution des différents réservoirs aqueux et solides à la pollution des eaux de surface.

## SYNTHESE ET PERSPECTIVES

*Cette étude a mis en évidence que le lessivage des horizons de sol et des sédiments peut être considéré comme une source de pollution en arsenic en dehors de toute anthropisation. A cela s'ajoute les contributions des eaux souterraines, des eaux de mine et occasionnellement des eaux de la zone humide. En plus de l'altération, l'influence des activités bactériennes a été mise en évidence dans les réservoirs aqueux : oxydation de l'arsenic (piégeage dans les oxyhydroxydes de Fe) ou transformation en As(III) mobile. Ces éléments permettent d'identifier les mécanismes de transfert de l'arsenic à l'échelle du bassin versant et de comprendre les origines de la pollution des eaux de surface en arsenic.*



La toxicité reconnue de l'arsenic et sa présence d'origine naturelle sur le district aurifère de Saint-Yieix-la-Perche ont motivé cette thèse, dont les objectifs étaient de caractériser les mécanismes de transfert de cet élément depuis les sols et les sédiments vers les eaux, d'évaluer la contribution du lessivage des phases solides riches en arsenic et d'estimer l'importance du rôle des activités bactériennes dans l'oxydation de ce métalloïde. Ces travaux effectués sur ce district minier aurifère sont complémentaires à ceux des thèses réalisées par C. Roussel (1998), A. Courtin-Nomade (2001) et J. Gautier (2005) et aux études conduites par C. Grosbois (Grosbois *et al.*, 2007, 2009), visant à comprendre les mécanismes du relargage des éléments traces tels l'arsenic, en déterminant les teneurs mais aussi la spéciation des éléments dans ce site.

L'origine de l'arsenic dans les eaux, les sols et les sédiments de ce district est liée à deux sources principales : (i) un fond géochimique élevé en arsenic et (ii) le lessivage des stériles miniers ainsi que la remobilisation de l'arsenic liée aux activités minières qui ont, par l'ouverture de galeries, augmenté les surfaces de contact avec la roche mère et enrichi les eaux souterraines en arsenic. Le sous-bassin versant étudié ici représente uniquement un fonctionnement naturel de l'anomalie géochimique lié aux processus d'érosions mécanique et chimique. Les fortes teneurs en arsenic mesurées dans les eaux de ce bassin versant sont liées à la lithologie environnante composée de roches granitiques et métamorphiques (gneiss micaschisteux) riches en arsenic, avec la présence de filons de quartz aurifères et de minéralisations sulfurées (FeAsS et FeS<sub>2</sub> riches en arsenic ; Grosbois *et al.*, 2007). L'oxydation des sulfures arséniés provoque la libération partielle de l'arsenic et son transfert vers de nombreux compartiments (sols, sédiments, eaux de surface et souterraines).

L'évaluation de la contribution des différentes sources d'arsenic à l'échelle du bassin versant a nécessité la partition du travail par compartiment : roche mère, sol, matières en suspension et sédiments, eaux.

#### *Compartiment solide : de l'anomalie géochimique à la formation du sol*

L'évolution verticale des concentrations totales en arsenic a permis de montrer une diminution de l'arsenic depuis la roche mère vers le profil de sol. De cette évolution, plusieurs points importants ont pu être dégagés en termes de **mécanismes d'altération**. D'après les paramètres pédologiques, le processus principal de mise en place du sol semble être la fragmentation dans cet alocrisol actuel surimposé à une saprolite d'arénoisol ancien, cette différence de nature du sol dans un même profil étant sans doute due à des variations climatiques post Würm. Les bilans géochimiques et le calcul des facteurs d'enrichissement



ont montré une perte importante de l'arsenic (environ 70%) au cours de la pédogénèse. Cette perte d'arsenic est expliquée par un taux d'érosion chimique et mécanique élevé engendrant un transfert de l'arsenic d'une part, sous forme solide (transport des matières en suspension et formation des sédiments) et d'autre part, vers la fraction dissoute. L'une des hypothèses pouvant expliquer cette perte d'arsenic est une hydrolyse très importante des phases porteuses d'arsenic stables engendrant une perte de matière. En effet, le calcul du coefficient d'altération ( $\omega$ ) a montré que 71 à 81% de la saprolite était nécessaire pour former le sol en place, mettant en évidence une importante perte de matière au cours de la pédogénèse.

Les conséquences de ce phénomène d'hydrolyse est visible dans l'évolution des phases porteuses. L'**association arsenic-fer** bien marquée et une association arsenic-aluminium un peu moins bien identifiée par EXAFS indique que les oxyhydroxydes de fer et les argiles, sont les porteurs majoritaires piégeant l'arsenic. La caractérisation des phases solides a permis d'identifier 3 types de phases porteuses : les **arséniates** (pharmacosidérite riche en Ba), les **oxyhydroxydes de fer** (goethite, hématite et ferrihydrite) et les **aluminosilicates**. L'évolution des arséniates en oxyhydroxydes de fer de moins en moins riches en arsenic a été mise en évidence depuis la roche mère vers l'horizon de surface.

#### *Compartiment solide : résultats des érosions*

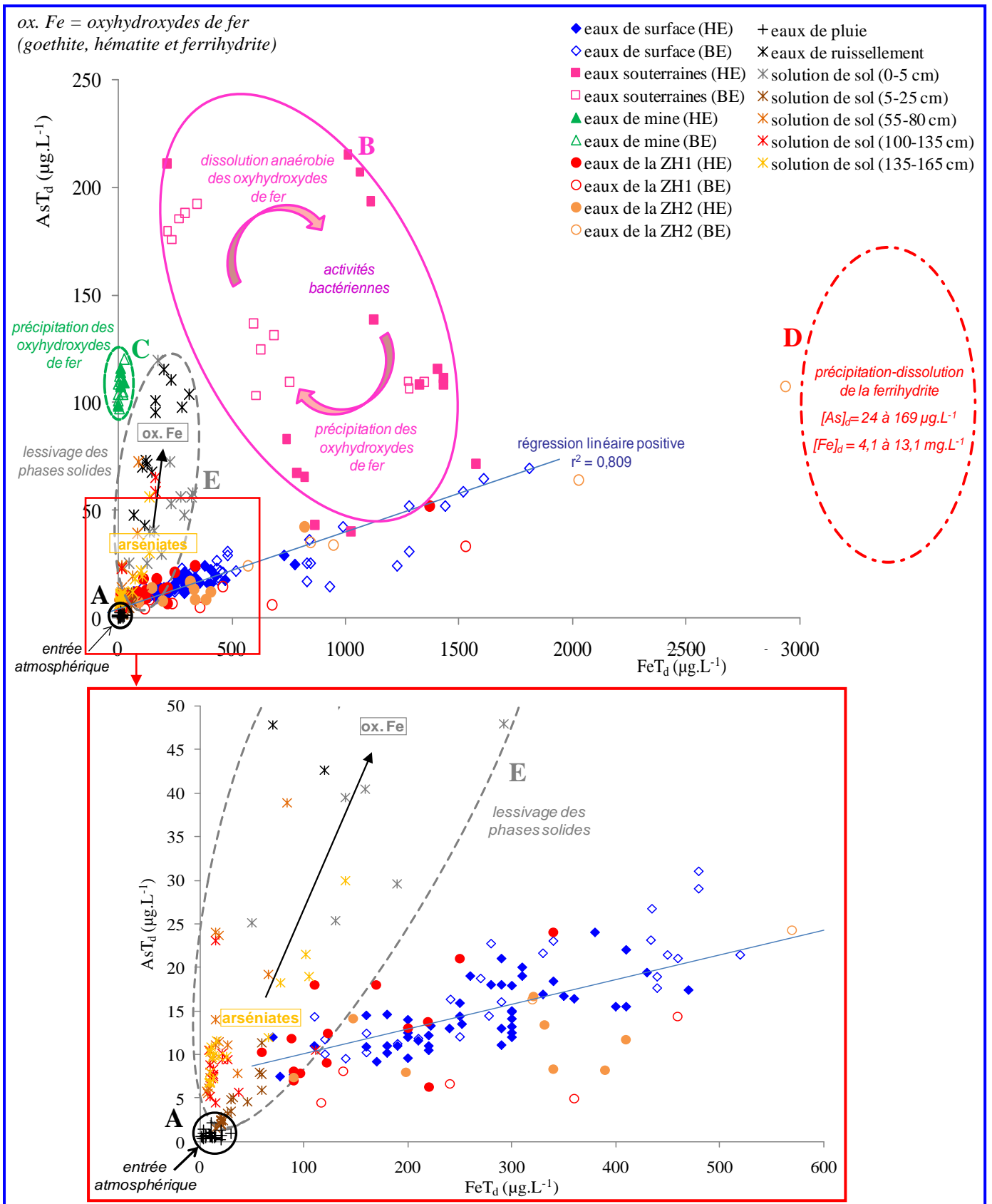
La variation de l'arsenic dans la fraction  $<63 \mu\text{m}$  des sédiments a montré une plus forte teneur en arsenic dans la couche oxisol 0-5 cm ( $1649 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) comparé à la couche anoxique 5-20 cm ( $455 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Ces teneurs en arsenic sont 24 fois plus élevées que le fond géochimique et 2 à 10 fois plus concentrées que les teneurs en arsenic mesurées dans les sédiments de la rivière Isle drainant le district minier à plus grande échelle. Il s'avère également que les matières en suspension sont riches en arsenic présentant des teneurs autour de  $1500 \text{ mg.kg}^{-1}$  au cours de la période étudiée avec deux pics de concentrations (jusqu'à  $11872 \text{ mg.kg}^{-1}$  en juillet 2007 et jusqu'à  $5837 \text{ mg.kg}^{-1}$  en octobre 2007) correspondant aux plus faibles débits des eaux de surface, montrant l'importance des variations saisonnières dans ce compartiment solide. La comparaison avec la fraction  $<63 \mu\text{m}$  des sédiments de la rivière Isle (Grosbois *et al.*, 2007) suggère que, comme dans le cas des activités minières, l'altération d'une anomalie géochimique peut aussi largement influencer la composition des sédiments. En complément de ces teneurs totales, la caractérisation des phases porteuses a été effectuée dans les matières en suspension et les deux couches de sédiments montrant la présence d'**oxyhydroxydes de fer** de type goethite et ferrihydrite et de phases **aluminosilicatées** correspondant à un assemblage de minéraux argileux de type kaolinite et muscovite.

L'analyse qualitative des phases porteuses dans les sédiments n'a pas permis de déceler de différence entre les phases présentes dans la couche anoxique et dans la couche oxique. Cependant, les oxyhydroxydes de fer de la couche anoxique contenaient moins d'arsenic ( $[As] < 0,87\%$ ) que ceux de la couche supérieure ( $[As] < 2,25\%$ ).

Durant la période des basses eaux, la formation de précipités d'oxyhydroxydes de fer a été observée en amont du ruisseau dans la zone humide. Ces précipités ont été identifiés comme des ferrihydrites 2-line peu organisées contenant des teneurs en arsenic totales variant de 0,4 à 0,8% pds. Il est reconnu que la spéciation chimique et la mobilité de l'arsenic sont conditionnées par la présence d'oxyhydroxydes de fer, principales phases porteuses d'arsenic et que ces précipités constituent une source importante d'arsenic. De plus, Courtin-Nomade *et al.* (2003, 2005) ont montré que le piégeage de l'arsenic par sorption au sein de ces précipités étaient efficaces. Cependant, la déstabilisation de ces oxyhydroxydes de fer lors d'un changement de ces conditions permet la remobilisation de l'arsenic vers la fraction dissoute et constitue donc un risque pour les écosystèmes et les organismes aquatiques.

*Compartiment solide : de la stabilité des phases porteuses d'arsenic dans les sols au transfert vers la fraction aqueuse*

Le suivi des solutions du sol et les tests de lessivage en colonne des différents horizons de sol ont permis de mettre en évidence un **relargage de l'arsenic** plus important en surface (maximum  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Les calculs de  $K_d$  ont montré de plus faibles valeurs en remontant vers l'horizon de surface suggérant une moins grande affinité de l'arsenic pour la phase solide. Ceci est en accord avec les plus fortes concentrations en arsenic dissous dans les solutions du sol de l'horizon 0-5 cm et la présence des phases porteuses moins riches en arsenic (goethite, ferrihydrite et hématite). Ceci montre que la stabilité des phases porteuses d'arsenic est différente selon les horizons de sol avec une évolution voire même une dissolution de celles-ci au cours de la pédogénèse, relarguant alors l'arsenic piégé jusqu'alors. Par conséquent, le lessivage de ces phases solides contribue à la contamination en arsenic des eaux de surface suite au ruissellement des eaux (Figure 56).



**Figure 56.** Relation As/Fe dans les réservoirs étudiés durant les deux années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008 montrant les différentes sources d'arsenic (entourées sur la figure) et les processus (*en italique*) impliqués dans les variations des concentrations. Les plus fortes valeurs observées dans la ZH1 n'apparaissent pas sur le graphique et sont représentées par le cercle « tiret-pointillé » rouge avec les teneurs minimum et maximum en arsenic et en fer dissous.

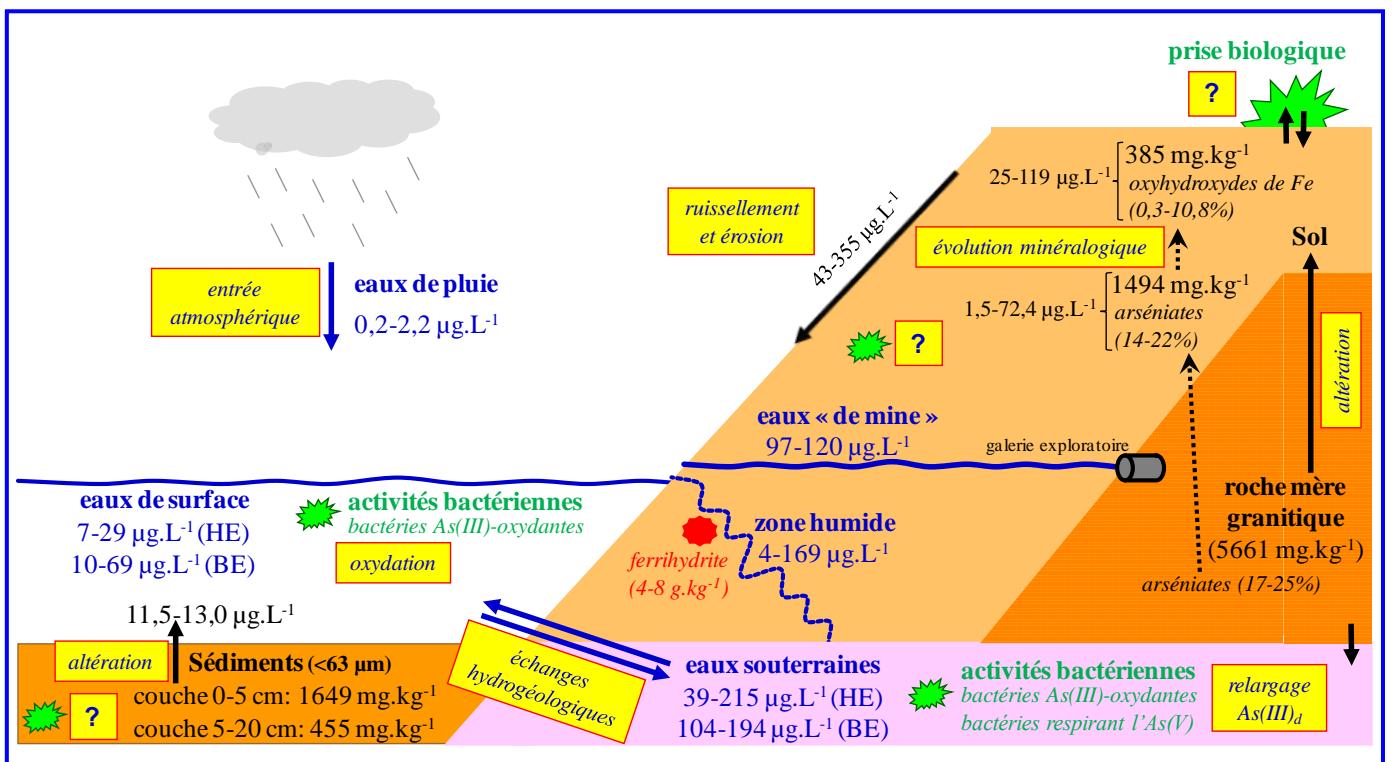
### *Compartiment aqueux : contribution des différentes sources d'arsenic*

L'identification des **sources** d'arsenic contribuant aux variations de la composition chimique des eaux de surface a permis de mettre en évidence, à travers la relation arsenic-fer, 5 pôles de mélange (Figure 56) :

- A- **Les apports atmosphériques** caractérisés par de faibles concentrations en arsenic et en fer,
- B- **Les eaux souterraines** avec de fortes concentrations en arsenic et en fer dans lesquelles ont lieu plusieurs processus (i) à la fin des basses eaux (dissolution anaérobie des oxyhydroxydes de fer, apport d'eaux souterraines à temps de résidence long et altération de la roche mère riche en arsenic), (ii) au début des hautes eaux (précipitation des oxyhydroxydes de fer et apport d'eaux souterraines plus récentes à temps de résidence plus faible) et (iii) à la fin des hautes eaux et au début des basses eaux suivants (recharge de l'aquifère par des eaux oxygénées, précipitation d'oxyhydroxydes de fer et apport d'eaux souterraines chargées en arsenic),
- C- **Les eaux « de mine »** avec de fortes concentrations en arsenic et de faibles concentrations en fer liées à la précipitation des oxyhydroxydes de fer avec saturation des sites de sorption,
- D- **Les eaux de la zone humide** avec des concentrations en arsenic et en fer variables liées aux cycles de précipitation-dissolution de la ferrihydrite,
- E- **Les solutions de sol** avec des concentrations variables en arsenic et modérées en fer, montrant un lessivage des phases porteuses plus important en surface (solubilité des oxyhydroxydes de fer).

### *Compartiment aqueux : contribution des bactéries dans la spéciation de l'arsenic*

Cette étude a également montré l'implication de **bactéries** dans les processus d'oxydation de l'arsenic, dans les réservoirs aqueux, avec la présence de bactéries As(III)-oxydantes. La quantification de la population bactérienne a montré un nombre de bactéries 13 à 14 fois plus élevé dans les eaux souterraines comparé aux eaux de surface et eaux de la zone humide 1. L'analyse de la diversité de la population bactérienne As(III)-oxydante a montré une divergence de structure des souches bactériennes présentes dans les eaux souterraines et les deux autres types d'eau, suggérant alors l'action de bactéries différentes selon les réservoirs aqueux. Le suivi des concentrations en As(III) dissous a aussi mis en avant un



**Figure 57.** Comportement de l'arsenic dans les différents réservoirs et identification des mécanismes de transfert à l'échelle du bassin versant, exposant les concentrations (minimum-maximum) en arsenic dissous.

relargage d'As(III)<sub>d</sub> dans les eaux souterraines au cours de l'expérience. Ces résultats sont en accord avec les variations des teneurs en As(III) observées dans le milieu naturel. En effet, il est ressorti un relargage d'As(III)<sub>d</sub> plus précoce que le Fe(II)<sub>d</sub> dans les eaux souterraines à la fin de la période des basses eaux, et ce décalage ne peut pas être expliqué par le processus de dissolution anaérobie des oxyhydroxydes de fer en conditions réductrices.

#### *Comportement de l'arsenic à l'échelle du bassin versant*

La contribution des différentes sources d'arsenic est résumée par un **schéma** à l'échelle du bassin versant (Figure 57). Ce schéma permet de mettre en évidence les processus impliqués dans la mobilisation de l'arsenic et leur importance dans un environnement non-impacté par des activités minières. Cette étude conjointe des réservoirs solides et aqueux (incluant une partie de la composante biologique) a donc permis d'établir le cycle de l'arsenic à l'échelle du bassin versant. Au niveau des réservoirs solides, les entrées au bassin versant sont gouvernées par l'altération chimique et mécanique de la roche mère, donnant un sol riche en arsenic avec une altération des phases minéralogiques au cours de la pédogénèse (contribution importante de leur lessivage à la surface du sol). Les origines d'arsenic dissous sont principalement représentées par les eaux souterraines (eaux dans les altérites et eaux de fractures), constituant la contribution majeure au bassin versant pendant la période des basses eaux (Figure 56), ainsi que les eaux de mine et plus occasionnellement les eaux de la zone humide. Les entrées atmosphériques sont très faiblement contributives en terme de source d'arsenic mais elles constituent un pôle de dilution important durant la période des hautes eaux (Figure 56), favorisant l'apport d'arsenic par les eaux de ruissellement ainsi que la sortie d'arsenic du bassin versant par l'augmentation du débit des eaux de surface et l'apport d'eaux récentes diluées dans l'aquifère.

Ces travaux de thèse nous ont permis d'évaluer les mécanismes responsables de la mobilisation de l'arsenic dans les différents compartiments à l'échelle d'un bassin versant localisé sur une anomalie géochimique naturelle. Il en ressort un schéma général sur le comportement de l'arsenic, prenant en compte les processus pédologiques influant sur le transfert de l'arsenic, la stabilité des phases porteuses et le rôle de l'activité bactérienne influant dans le piégeage et la mobilité de ce métalloïde, applicable à des sites naturellement riches en arsenic.



### *Perspectives*

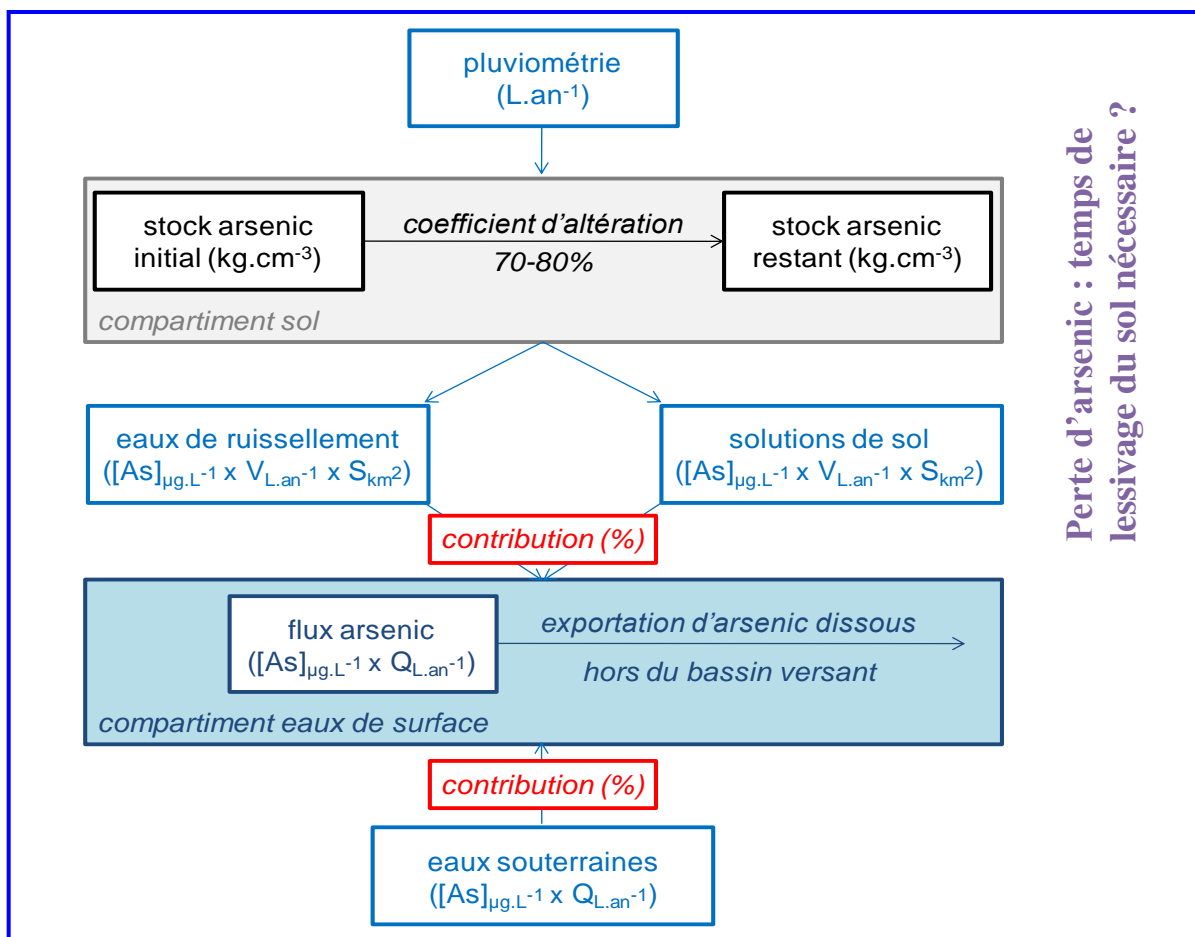
- Cette étude a montré une évolution des phases porteuses d'arsenic dans le profil de sol et a mis en évidence la contribution du lessivage de ces porteurs minéralogiques sur l'introduction de l'arsenic dans les eaux de surface du bassin versant étudié. Cette mise en évidence s'est faite de manière indirecte au travers du suivi des teneurs en arsenic dissous dans les solutions de sol.

A court terme, il serait intéressant de poursuivre cette étude par une analyse directe de **l'altération des phases porteuses d'arsenic** en caractérisant les phases solides après lessivage en laboratoire. Il s'agira alors de s'attacher à déterminer plus précisément les processus de dissolution, de précipitation, d'adsorption/désorption responsables de la libération de l'arsenic au cours de l'altération. Pour mettre en évidence l'influence de l'altération des phases porteuses d'arsenic dans les sols, il serait nécessaire d'employer des méthodes complémentaires permettant d'identifier les porteurs d'arsenic avant et après lessivage telles les techniques de caractérisation minéralogique (DRX, MEB, microsonde électronique, RAMAN, EXAFS...) mais aussi des méthodes spectroscopiques plus précises permettant de déterminer l'environnement moléculaire de l'arsenic et la nature des complexes de surface à l'échelle de la particule (micro-EXAFS). Concernant les tests de lessivage en colonne des sols, il serait judicieux d'effectuer des colonnes de sol humide et de les lessiver avec des eaux de pluie afin de simuler au mieux les conditions environnementales. De plus, des expérimentations de cinétiques de dissolution/altération des phases pourraient être envisagées en complément. Il serait également intéressant d'étudier l'altération des phases porteuses d'arsenic dans les sédiments *via* des tests de lessivage en batch, car les sédiments peuvent constituer une fraction importante du piégeage de l'arsenic au cours de l'altération jouant donc un rôle dans le contrôle de la concentration en arsenic dissous dans les eaux de surface.

A moyen terme, ces résultats obtenus sur l'évolution et l'altération des phases porteuses d'arsenic pourraient être appréhendés par des **outils statistiques** permettant, par exemple, d'en déterminer un indice d'altération des phases porteuses d'arsenic au cours du temps (en cours, collaboration avec Jean-François Lenain, laboratoire GRESE).

- Il a été montré une relation positive entre l'arsenic et le carbone organique dissous dans les solutions de sol étudiés, suggérant une association de ce métalloïde avec la matière organique. Il conviendrait alors de suivre la **matière organique** ainsi que la **phase colloïdale** dans les réservoirs aqueux et les solutions de sol pouvant jouer un rôle important dans la





Perte d'arsenic : temps de lessivage du sol nécessaire ?

**Figure 58.** Schéma simplifié des paramètres à prendre en compte pour une approche de modélisation permettant de quantifier la contribution des sources d'arsenic dissous aux eaux de surface (ici, les deux principales sources : eaux souterraines et lessivage des sols) et d'estimer la quantité d'arsenic perdu à l'échelle du bassin versant.  $[As]$  = concentration en arsenic dissous,  $Q$  = débit des eaux,  $V$  = volume d'eau,  $S$  = surface du bassin versant

mobilité de l'arsenic, ce qui permettrait de compléter le comportement de l'arsenic entre la phase solide et la phase dissoute (thématique développée au laboratoire GRESE dans la thèse de Bo Hu). De plus, il serait intéressant d'observer plus en détail les relations entre la fraction dissoute, les matières en suspension et la couche superficielle des sédiments (notamment les laisses de crue) dans le but de documenter les changements de phases potentiels (transfert solide-solution) intervenant au cours des divers événements hydrologiques comme par exemple pendant les crues permettant également le transport des matières en suspension.

- En plus des processus géochimiques, cette étude a mis en évidence l'**implication des bactéries** indigènes sur la spéciation de l'arsenic dans les eaux du bassin versant. Ces résultats sur l'oxydation de l'arsenic liée aux activités bactériennes devront être affinés. Une perspective directe de ce travail de thèse serait d'évaluer les facteurs influençant les cinétiques d'oxydation de l'arsenic par les bactéries sous diverses conditions physico-chimiques (température, teneur en oxygène dissous, concentration en As ou autres éléments tels le Fe...), pouvant faire varier l'activité des différentes souches bactériennes présentes dans les eaux du bassin versant. En prolongation de ce travail effectué sur l'implication des bactéries dans la mobilité de l'arsenic dans le compartiment aqueux, le rôle de l'activité bactérienne dans le transfert de ce métalloïde *via* l'altération des phases porteuses dans les matières en suspension, les sédiments et les sols serait à envisager. Pour cela, il serait nécessaire d'employer des approches complémentaires permettant (i) d'identifier les populations bactériennes indigènes des sols et sédiments par des méthodes d'identification de biologie moléculaire telles la PCR et des techniques d'empreinte moléculaire (DGGE), (ii) d'évaluer l'altération des phases solides par les bactéries, par des expériences en batch en incubant les échantillons de sol et de sédiment et en effectuant un suivi temporel du relargage d'arsenic dissous dans les solutions et (iii) de caractériser les phases solides porteuses d'arsenic après altération bactérienne par des méthodes de caractérisation minéralogique citées précédemment. Dans cette perspective, différents projets sont en place au laboratoire GRESE avec des études sur l'altération de matériaux solides par des populations bactériennes (thématique développée au laboratoire par Malgorzata Grybos) et également un projet post-doctoral (collaboration Université de Tours et BRGM).

- L'approche pluri-disciplinaire de cette étude par l'analyse minéralogique des compartiments solides et le suivi hydro-géochimique des compartiments aqueux a permis d'aborder la complexité du comportement de l'arsenic à l'échelle d'un bassin versant. Dans le

but de quantifier les différentes sources d'arsenic aux eaux de surface et d'estimer la quantité d'arsenic perdue à l'échelle du bassin versant *via* le débit des eaux de surface, une approche de **modélisation** serait à envisager (Figure 57). Ce modèle pourra être établi en intégrant l'ensemble des données obtenues et devra prendre en compte les processus de transfert de l'arsenic entre les divers compartiments, dépendant de nombreux paramètres biologiques et de facteurs abiotiques liés aux caractéristiques hydrodynamiques, minéralogiques et géochimiques de l'écosystème étudié. Par conséquent, ce modèle aura dans un premier temps une approche intégrée sur le bassin versant étudié pour lequel les sources de pollution pouvaient être bien localisées et identifiées. Cependant, il apparaît important d'étendre par la suite ce modèle d'estimation des flux d'arsenic à une plus grande échelle. Toutefois, cette perspective s'inscrit dans le long terme car un suivi spatio-temporel d'une longue période serait nécessaire pour être représentative de la variabilité d'un plus grand bassin versant.

- L'analyse de la répartition de l'arsenic au sein du profil de sol a permis d'évaluer le transfert de cet élément au cours de la pédogenèse avec une perte de ce métalloïde vers les horizons de surface. D'autres profils de sol développés sur cette même anomalie géochimique du district aurifère de Saint-Yrieix-la-Perche ont été échantillonnés. Par conséquent, une **comparaison** des résultats obtenus pour les divers profils de sol pourrait donc être envisagée afin d'identifier les possibles mécanismes communs entre les différents profils de sol. Cela pourrait aussi permettre l'identification de processus bien spécifiques à chaque type de sol. Une attention particulière pourrait être apportée à l'identification des facteurs pédologiques accentuant l'altération des phases porteuses d'arsenic ainsi qu'une analyse de leur impact à long terme (en cours, collaboration avec Catherine Néel, laboratoire GRESE). En complétant les études de profils de sol par un suivi des compartiments aqueux, le modèle établi précédemment pourrait alors être appliqué à ces autres bassins versants naturellement riches en arsenic. Ceci permettrait de comparer le comportement de l'arsenic selon les sites et pourrait permettre de mieux appréhender les risques de pollution liés à l'arsenic dans le cadre de la gestion des sites et sols pollués. Une approche similaire pourrait également être envisagée pour l'étude du transfert d'autres éléments métalliques dans les écosystèmes.





## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Afkar, E., Lisak, J., Saltikov, C., Basu, P., Oremland, R.S., Stolz, J.F., 2003. The respiratory arsenate reductase from *Bacillus selenitireducens* strain MLS10. FEMS Microbiol. Lett. 226, 107-112.
- Ahmann, D., Roberts, A.L., Krumholz, L.R., Morel, F.M.M., 1994. Microbe grows by reducing arsenic. Nature 371, 750.
- Al Rmalli, S.W., Haris, P.I., Harrington, C.F., Ayub, M., 2005. A survey of arsenic in foodstuffs on sale in the United Kingdom and imported from Bangladesh. Sci. Total Environ. 337, 23-30.
- Ali, A.M., Dzombak, D.A., 1996. Interactions of copper, organic acids, and sulfate in goethite suspensions. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 5045-5053.
- Alpers, C.N., Blowes, D.W., Nordstrom, D.K., Jambor, J.L., 1994. Secondary minerals and acid-mine water chemistry. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.), Environmental Geochemistry of Sulfides Mine-Wastes, vol 22. Mineral. Assoc. Canada, Waterloo, Ontario, pp. 248-270.
- Anderson, G.L., Williams, J., Hille, R., 1992. The purification and characterization of arsenite oxidase from *Alcaligenes faecalis*, a molybdenum-containing hydroxylase. J. Biol. Chem. 267, 23674-23682.
- Anger, J.P., Labat, L., Lhermitte, M., 2005. La biométhylation des métaux chez l'homme et dans l'environnement : succès ou échec sur le plan toxicologique ? Annales de Toxicologie Analytique 17, 175-186.
- Aposhian, H.V., 1997. Enzymatic methylation of arsenic species and other new approaches to arsenic toxicity. Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. 37, 397-419.
- Apte, S.C., Howard, A.G., Morris, R.J., McCartney, M.J., 1986. Arsenic, antimony and selenium speciation during a spring phytoplankton bloom in a closed experimental ecosystem. Mar. Chem. 20, 119-130.
- Aran, D., Gury, M., Jeanroy, E., 2001. Organo-metallic complexes in an Andosol : a comparative study with a Cambisol and Podzol. Geoderma 99, 65-79.
- Armstrong, C.W., Stroube, R.B., Rubio, T., Siudyla, E.A., Miller, G.B., 1984. Outbreak of fatal arsenic poisoning caused by contaminated drinking water. Arch. Environ. Health 39, 276-279.
- Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). éd. INRA, Versailles.
- Basu, D., Dasgupta, J., Mukherjee, A., Guha Mazumder, 1996. Chronic neuropathy due to arsenic intoxication from geo-chemical source-a five year follow up. J. ANEI 1, 45-47.

- Battaglia-Brunet, F., Joulian, C., Garrido, F., Dictor, M.C., Morin, D., Coupland, K., Johnson, D.B., Hallberg, K.B., Baranger, P., 2006. Oxidation of arsenite by *Thiomonas* strains and characterization of *Thiomonas arsenivorans* sp nov. *Anton. Leeuw. Int. J. G.* 89, 99-108.
- Bauer, M., Blodau, C., 2006. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Sci. Total Environ.* 354, 179-190.
- Bauer, M., Blodau, C., 2009. Arsenic distribution in the dissolved, colloidal and particulate size fraction of experimental solutions rich in dissolved organic matter and ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 529-542.
- Baur, W.H., Onishi, B.M.H., 1969. Arsenic. In: Wedepohl, K.H., (Eds.), *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- Beauchemin, S., Hesterberg, D., Beauchemin, M., 2002. Principal component analysis approach for modeling sulfur K-XANES spectra of humic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 83-91.
- Beauchemin, S., Kwong, Y.T.J., 2006. Impact of redox conditions on arsenic mobilization from tailings in a wetland with neutral drainage. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6297-6303.
- Belkabar, A., Hubert, C., Hoy, L.D., 2004. Gold emplacement and hydrothermal alteration in metabasic rocks at the Mouska Mine, Bousquet District, Abitibi, Quebec, Canada. *Can. Mineral.* 42, 1079-1096.
- Bentley, R., Chasteen, T.G., 2002. Microbial methylation of metalloids : arsenic, antimony, and bismuth. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 66, 250-271.
- Berner, E.K., Berner, R.A., 1996. *Global environment – water, air, and geochemical cycles*. Upper Saddle River : Prentice Hall, 376 p.
- Bhumbla, D.K., Keefer, R.F., 1994. Arsenic mobilization and bioavailability in soils. In : Nriagu, J.O., (Eds.), *Arsenic in the environment, Part I. Cycling and characterization*. John Wiley and Sons, New York, pp. 51-82.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S., Winland, R.L., Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulphate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2111-2121.
- Bissen, M., Frimmel, F.H., 2003. Arsenic – a review. Part II : Oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta Hydroch. Hydrob.* 31, 97-107.
- Bossy, A., Grosbois, C., Beauchemin, S., Courtin-Nomade, A., Hendershot, W., Bril, H., 2010. Alteration of As-bearing phases in a small watershed located on a high grade arsenic-geochemical anomaly (French Massif Central). *App. Geochem.* 25, 1889-1901.



- Bouchot, V., Gros, Y., Bonnemaïson, M., 1989. Structural controls on the auriferous shear zones of the Saint-Yrieix district, Massif Central, France: Evidence from the Le Bourneix and Lauri ras gold deposits. *Econ. Geol.* 84, 1315-1327.
- Bouchot, V., Ledru, P., Lerouge, C., Lescuyer, J.L., Milesi, J.P., 2005. Late Variscan mineralizing systems related to orogenic processes: the French Massif Central. *Ore Geol. Rev.* 27, 169-197.
- Bowell, R.J., 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Appl. Geochem.* 9, 279-286.
- Boyle, R.W., Jonasson, I.R., 1973. The geochemistry of As and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.* 2, 251-296.
- British Geological Survey and Department of Public Health Engineering, 2001. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. Technical report WC/00/19. UK : Keyworth.
- Br er, S., Ji, G., Br er, A., Silver, S., 1993. Arsenic efflux governed by the arsenic resistance determinant of *Staphylococcus aureus* plasmid pI258. *J. Bacteriol.* 175, 3480-3485.
- Brookins, D.G., 1988. Eh-pH diagrams for geochemistry. Berlin, Germany:Springer-Verlag, 176 p.
- Burnol, A., Garrido, F., Baranger, P., Joulian, C., Dictor, M.C., Bod nan, F., Morin, G., Charlet, L., 2007. Decoupling of arsenic and iron release from ferrihydrite suspension under reducing conditions: a biogeochemical model. *Geochem. Trans.* DOI 10.1186/1467-4866-8-12.
- Canc s, B., Juillot, F., Morin, G., Laperche, V., Polya, D., Vaughan, D.J., Hazemann, J.L., Proux, O., Brown, G.E., Calas, G., 2008. Changes in arsenic speciation through a contaminated soil profile: a XAS based study. *Sci. Total Environ.* 397, 178-189.
- Caner, L., Bourgeon, G., Toutain, F., Herbillon, A., 2000. Characteristics of non-allophanic Andisols derived from low-activity clay regoliths in the Nilgiri Hills (Southern India). *Eur. J. Soil Sci.* 51, 553-563.
- Carbonell-Barrachina, A., Jugsujinda, A., DeLaune, R.D., Patrick, W.H., 1999. The influence of redox chemistry and pH on chemically active forms of arsenic in sewage sludge-amended soil. *Environ. Int.* 25, 613-618.
- Carbonell-Barrachina, A.A., Jugsujinda, A., Burlo, F., Delaune, R.D., Patrick, W.H., 2000. Arsenic chemistry in municipal sewage sludge as affected by redox potential and pH. *Water Res.* 34, 216-224.
- Casiot, C., Egal, M., Elbaz-Poulichet, F., Bruneel, O., Bancon-Montigny, C., Cordier, M.A., Gomez, E., Aliaume, C., 2009. Hydrological and geochemical control of metals and

- arsenic in a Mediterranean river contaminated by acid mine drainage (the Amous River, France); preliminary assessment of impacts on fish (*Leuciscus cephalus*). *Appl. Geochem.* 24, 787-799.
- Cauuet, B., 1999. L'or dans l'antiquité de la mine à l'objet. *Aquitania* 9.
- Cauuet, B., 2002. Les mines d'or de Saint-Yrieix-la-Perche. Le Limousin, véritable eldorado. *Historia* 77, 40-45.
- Chakraborti, D., Rahman, M.M., Paul, K., Chowdhury U.K., Sengupta, M.K., Lodh, D., Chanda, C.R., Saha, K.C., Mukherjee, S.C., 2002. Arsenic calamity in the Indian subcontinent. What lessons have been learned ? *Talanta* 58, 3-22.
- Charlet, L., Polya, D.A., 2006. Arsenic in shallow, reducing groundwaters in Southern Asia : an environmental health disaster. *Elements* 2, 91-96.
- Chatain, V., Bayard, R., Sanchez, F., Moszkowicz, P., Gourdon, R., 2005. Effect of indigenous bacterial activity on arsenic mobilization under anaerobic conditions. *Environ. Int.* 31, 221-226.
- Chen, S.L., Yeh, S.J., Yang, M.H., Lin, T.H., 1995. Trace element concentration and arsenic speciation in the well water of a Taiwan area with endemic Blackfoot disease. *Biol. Trace Elem. Res.* 48, 263-274.
- Chenevoy, M., Berger, J.P., Chalamet, D., Granjux, J.C., Kerrien, Y., 1990. Carte géologique de la France (1/50000), feuille de Nexon (712). Notice explicative par Chenevoy, M., Delbos, R., Vautrelle, C. BRGM, 62 p.
- Chéry, L., Gateau, C., 1998. Mise à disposition de l'inventaire géochimique sur le territoire national (pour identifier les zones à risques de teneurs naturelles élevées en métaux lourds dans les eaux destinées à l'AEP). Rapport BRGM R40207.
- Chilvers, D.C., Peterson, P.J., 1987. Global cycling of arsenic. In : Hutchinson, T.C., Meema, K.M., (Eds.), *Lead, Mercury, Cadmium, Arsenic in the environment*. Wiley and Sons : New York, pp. 279-301.
- Corkhill, C.L., Vaughan, D.J., 2009. Arsenopyrite oxidation – a review. *Appl. Geochem.* 24, 2342-2361.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 1996. *The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrence and uses*. VCH Publishers : New York.
- Council Directive 98/83/EC, 1998. Communauté européenne. Bruxelles, Belgique.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C., Lenain, J.F., 2003. Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine - Engualès, Aveyron, France. *Appl. Geochem.* 18, 395-408.

- Courtin-Nomade, A., Grosbois, C., Bril, H., Roussel, C., 2005. Spatial variability of arsenic in some iron-rich deposits generated by acid mine drainage. *Appl. Geochem.* 20, 383-396.
- Craw, D., Falconer, D., Yougson, J.H., 2003. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment and field observations. *Chem. Geol.* 199, 71-82.
- Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89, 713-764.
- Cullen, W.R., McBride, B.C., Manji, H., Pickett, A.W., Reglinski, J., 1989. The metabolism of methylarsine oxide and sulfide. *Appl. Organomet. Chem.* 3, 71-78.
- Cumenge, E., Robellaz, F., 2008. *L'or dans la nature*. éd. Bibliobazaar, Canada.
- Das, H.K., Mitra, A.K., Sengupta, P.K., Hossain, A., Islam, F., Rabbani, G.H., 2004. Arsenic concentrations in rice, vegetables, and fish in Bangladesh : a preliminary study. *Environ. Int.* 30, 383-387.
- De Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S., de Oliveira, M.T., 1997. Raman Microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *J. Raman Spectrosc.* 28, 873-878.
- De Gregori, I., Fuentes, E., Olivares, D., Pinochet, H., 2004. Extractable copper, arsenic and antimony by EDTA solution from agricultural Chilean soils and its transfer to alfalfa plants (*Medicago sativa* L.). *J. Environ. Monit.* 6, 38-47.
- De Vitre, R., Belzile, N., Tessier, A., 1991. Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnol. Oceanogr.* 36, 1480-1485.
- Ding, Z., Zheng, B., Long, J., Belkin, H.E., Finkelman, R.B., Chen, C., Zhou, D., Zhou, Y., 2001. Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwestern Guizhou Province, China. *Appl. Geochem.* 16, 1353-1360.
- Donahoe-Christiansen, J., D'Imperio, S., Jackson, R., Inskeep, W.P., McDermott, T.R., 2004. Arsenite-oxidizing *Hydrogenobaculum* strain isolated from an acid-sulfate-chloride geothermal spring in Yellowstone National Park. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 1865-1868.
- Dove, P.M., Rimstidt, J.D., 1985. The solubility and stability of scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Am. Mineral.* 70, 838-844.
- Drahota, P., Rohovec, J., Filippi, M., Mihaljevič, M., Rychlovský, P., Červený, V., Pertold, Z., 2009. Mineralogical and geochemical controls of arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the Mokrsko-West gold deposit, Czech Republic. *Sci. Total Environ.* 407, 3372-3384.
- Duchaufour, P., 1991. *Pédologie: sol, végétation, environnement*. 3<sup>ème</sup> éd. Masson, Paris.

- Duxbury, J.M., Mayer, A.B., Lauren, J.G., Hassan, N., 2003. Food chain aspects of arsenic contamination in Bangladesh : effects on quality and productivity of rice. *J. Environ. Sci. Health Part A, Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard Substance Control* 38, 61-69.
- Fergusson, J.E., 1990. *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press, Oxford.
- Filippi, M., Doušová, B., Machovič, V., 2007. Mineralogical speciation of arsenic in soils above the Mokrsko-west gold deposit, Czech Republic. *Geoderma* 139, 154-170.
- Floc'h, J.P., 1983. *La série métamorphique du Limousin central: une traverse de la branche ligérienne de l'orogénèse varisque, de l'Aquitaine à la zone broyée d'Argentat (Massif Central Français)*. Thèse HDR, Université de Limoges.
- Foley, R.E., Spotila, J.R., Giesy, J.P., Wall, H., 1978. Arsenic concentrations in water and fish from Chautauqua Lake, New York. *Environ. Biol. Fish.* 3, 361-367.
- Ford, R.G., Bertsch, P.M., Farley, K.J., 1997. Changes in transition and heavy metal partitioning during hydrous iron oxide aging. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2028-2033.
- Fordham, A.W., Norrish, K., 1979. Arsenate-73 uptake by components of several acid soils and its implications for phosphate retention. *Aust. J. Soil Res.* 17, 307-316.
- Franzblau, A., Lilis, R., 1989. Acute arsenic intoxication from environmental arsenic exposure. *Arch. Environ. Health* 44, 385-390.
- Frost, R.R., Griffin, R.A., 1977. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clays minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 53-57.
- Frost, R.L., Klopogge, J.T., 2003. Raman spectroscopic of some complex arsenate minerals-implication for soils remediation. *Spectrochim. Acta, Part A* 59, 2797-2804.
- Frost, R.L., Sejkora, J., Cejka, S., Keeffe, E.C., 2009. Raman spectroscopic study of the mixed anion sulphate-arsenate mineral parnaute  $\text{Cu}_9[(\text{OH})_{10}|\text{SO}_4|(\text{AsO}_4)_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . *J. Raman Spectrosc.* Doi:10.1002/jrs.2238.
- Fujikawa, Y., Fukui, M., Kudo, A., 2000. Vertical distribution of trace metals in natural soil horizons from Japan. Part 1. Effect of soil types. *Water Air Soil Pollut.* 124, 1-21.
- Gautier, J., 2005. *Caractérisation minéralogique de ferrihydrites en contexte minier (District aurifère de Saint-Yreix-la-Perche, Haute-Vienne, France) : comportement de l'arsenic*. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Goldberg, S., Glaudig, R.A., 1988. Anion sorption on a calcareous montmorillonitic soil-Arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. I.* 52, 1297-1300.
- Goldberg, S., 2002. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 413-421.

- Goursolle, E., Grosbois, C., Bossy, A., Bril, H., 2008. Détermination des teneurs en arsenic dans les écosystèmes aquatiques de l'Isle. Analyse de 8 métaux lourds dans les matières en suspension, sédiments et bryophytes. DAF 24 technical report n°As01/07.
- Grafe, M., Eick, M.J., Grossi, P.R., 2001. Adsorption of arsenate(V) and arsenite(III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1680-1687.
- Grafe, M., Eick, M.J., Grossi, P.R., Saunders, A.M., 2002. Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *J. Environ. Qual.* 31, 1115-1123.
- Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Martin, F., Bril, H., 2007. Transportation and evolution of trace element bearing phases in stream sediments in a mining-influenced basin (Upper Isle River, France). *Appl. Geochem.* 22, 2362-2374.
- Grosbois, C., Schäfer, J., Bril, H., Blanc, G., Bossy, A., 2009. Deconvolution of trace element (As, Cr, Mo, Th, U) sources and pathways to surface waters of a gold mining-influenced watershed. *Sci. Total Environ.* 407, 2063-2076.
- Guha-Mazumder, D.N., Haque, R., Ghosh, N., De, B.K., Santra, A., Chakraborti, D., Smith, A.H., 2000. Arsenic in drinking water and the prevalence of respiratory effects in West Bengal, India. *Int. J. Epidemiol.* 29, 1047-1052.
- Guiollard, P. C., 2000. Mineurs d'or en Limousin. (Eds.), Guiollard, P.C., 64 p.
- Guo, T., DeLaune, R.D., Patrick, W.H., 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environ. Int.* 23, 305-316.
- Harris, G.B., Monette, S., 1989. The disposal of arsenical residues. In: *Proceedings of Productivity and Technology in the Metallurgical Industries*, Cologne, West Germany.
- Hendershot, W.H., Lalande, H., Reyes, D., MacDonald, J.D., 2008. Trace element assessment, chap. 10. In : Carter, M.R., Gregorich, E.G., (Eds.), *Soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of Soil Science, pp. 109-119.
- Hess, R.E., Blanchar, R.W., 1976. Arsenic Stability in Contaminated Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, 847-852.
- Hill, I.G., Worden, R.H., Meighan, I.G., 2000. Geochemical evolution of a palaeolaterite: the Interbasaltic Formation, Northern Ireland. *Chem. Geol.* 166, 65-84.
- Hirano, S., Kobayashi, Y., Cui, X., Kanno, S., Hayakawa, T., Shraim, A., 2004. The accumulation and toxicity of methylated arsenicals in endothelial cells : important roles of thiol compounds. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 198, 458-467.

- Hoefl, S.E., Blum, J.S., Stolz, J.F., Tabita, F.R., Witte, B., King, G.M., Santini, J.M., Oremland, R.S., 2007. *Alkalilimnicola ehrlichii* sp nov., a novel, arsenite-oxidizing haloalkaliphilic gammaproteobacterium capable of chemoautotrophic or heterotrophic growth with nitrate or oxygen as the electron acceptor. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 57, 504-512.
- Hoins, U., Charlet, L., Sticher, H., 1993. Ligand effect on the adsorption of heavy metals : the sulfate-cadmium-goethite case. *Water Air Soil Pollut.* 68, 241-255.
- Hopenhayn, C., 2006. Arsenic in drinking water : impact on human health. *Elements* 2, 103-107.
- Horneman, A., van Geen, A., Kent, D.V., Mathe, P.E., Zheng, Y., Dhar, R.K., O'Connell, S., Hoque, M.A., Aziz, Z., Shamsudduha, M., Seddique, A.A., Ahmed, K.M., 2004. Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part I : Evidence from sediment profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3459-3473.
- Horowitz, A.J., Elric, K.A., 1990. Arsenopyrite in the bank deposits of the Whitewood creek Belle Fourche – Cheyenne River – Lake Oahe system, South Dakota, USA. *Sci. Total Environ.* 97-98, 219-233.
- Horowitz, A.J., 1991. *A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed. Lewis Publishers.
- Houba, V.J.G., Lexmond, T.M., Novozamsky, I., van der Lee, J.J., 1996. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *Sci. Total Environ.* 178, 21-28.
- Houben, G.J., 2003. Iron oxide incrustations in wells. Part 1 : genesis, mineralogy and geochemistry. *Appl. Geochem.* 18, 927-939.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C., Macklin, M.G., 1999. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Appl. Geochem.* 14, 1015-1030.
- INERIS, 2006. *Arsenic et ses dérivés inorganiques*. éd. INERIS
- Inskeep, W.P., McDermott, T.R., Fendorf, S., 2002. Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters. In : Frankenberger, W.T., (Eds.), *Environmental chemistry of arsenic*. Marcel Dekker, Inc. : New York, pp. 183-216.
- International Program on Chemical Safety, 2001. Arsenic and arsenic compounds. In: *Environmental Health Criteria*. 224, World Health Organization, Geneva, pp. 1-521.
- Irgolic, K.J., Stockton, R.A., 1987. Element-specific detectors for liquid chromatography : the determination of arsenic compounds. *Mar. Chem.* 22, 265-278.

- Jackson, B.P., Miller, W.P., 1999. Soluble arsenic and selenium speciation in fly ash/organic waste-amended soils using ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 33, 270-275.
- Jackson, M.L., Lim, C.H., Zelazny, L.W., 1986. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In : Klute, A., (Eds.), *Methods in soil analysis. Part I-Physical and Mineralogical methods*, second ed. Amer. Soc. Agron. Inc., pp. 101-150.
- Jain, C.K., Ali, I., 2000. Arsenic : occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Res.* 34, 4304-4312.
- Jamagne, M., 1967. Bases et techniques d'une cartographie des sols. *Ann. Agron.* 18
- James, R.E., Ferris, F.G., 2004. Evidence for microbial-mediated iron oxidation at a neutrophilic groundwater spring. *Chem. Geol.* 212, 301-311.
- Ji, G., Silver, S., 1992. Regulation and expression of the arsenic resistance operon from *Staphylococcus aureus* plasmid p1258. *J. Bacteriol.* 174, 3684-3694.
- Jia, Y.F., Demopoulos, G.P., 2005. Adsorption of arsenate onto ferrihydrite from aqueous solution : influence of media (sulfate vs. nitrate), added gypsum, and pH alteration. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9523-9527.
- Jia, Y., Xu, L., Fang, Z., Demopoulos, G.P., 2006. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3248-3253.
- Jones, D.L., 1998. Organic acids in the rizosphere – a critical review. *Plant and Soil* 205, 25-44.
- Jones, C.A., Inskip, W.P., Neuman, D.R., 1997. Arsenic transport in contaminated mine tailings following liming. *J. Environ. Qual.* 26, 433-439.
- Kasama, T., Murakami, T. 2001. The effect of microorganisms on Fe precipitation rates at neutral pH. *Chem. Geol.* 180, 117-128.
- Kashyap, D.R., Botero, L.M., Franck, W.L., Hassett, D.J., McDermott, T.R., 2006. Complex regulation of arsenite oxidation in *Agrobacterium tumefaciens*. *J. Bacteriol.* 188, 1081-1088.
- Keene, W.C., Pszenny, A.A.P., Galloway, J.N., Hawley, M.E., 1986. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *J. Geophys. Res. Atmos.* 91, 6647-6658.
- Kelly, D.P., Wood, A.P., 2000. Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 50, 511-516.

- Kinraide, T.B., 2003. Toxicity factors in acidic forest soils : attempts to evaluate separately the toxic effects of excessive  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{H}^+$  and insufficient  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  upon root elongation. *Eur. J. Soil Sci.* 54, 323-333.
- Kostka, J.E., Luther, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid-phase iron in salt-marsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1701-1710.
- Krafft, T., Macy, J.M., 1998. Purification and characterization of the respiratory arsenate reductase of *Chrysiogenes arsenatis*. *Eur. J. Biochem.* 255, 647-653.
- Krause, E., Ettl, V.A., 1989. Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds. *Hydrometall.* 22, 311-337.
- Krumova, K., Nikolovska, M., Groudeva, V., 2008. Isolation and identification of arsenic-transforming bacteria from arsenic contaminated sites in Bulgaria. *Biotechnol. Biotechnol. Equip.* 22, 721-728.
- Kunz, M., Tamura, N., Kai Chen, K., MacDowell, A.A., Celestre, R.S., Church, M.M., Fakra, S., Domning, E.E., Glossinger, J.M., Kirschman, J.L., Morrison, G.Y., Plate, D.W., Smith, B.V., Warwick, T., Yashchuk, V.V., Padmore, H.A., Ustundag, E., 2009. A dedicated superbend X-ray microdiffraction beamline for materials, geo-, and environmental sciences at the advanced light source. *Rev. Sci. Instrum.* 80, 035108.
- Kurtz, A., Derry, L.A., Chadwick, O.A., Alfano, M.J., 2000. Refractory element mobility in volcanic soils, *Geology* **28**, 683-686.
- Kwong, Y.T.J., Beauchemin, S., Hossain, M.F., Gould, W.D., 2007. Transformation et mobilization of arsenic in the historic Cobalt mining camp, Ontario, Canada. *J. Geochem. Explor.* 92, 133-150.
- Laperche, V., Bodéan, F., Dictor, M., Baranger, P., 2003. Guide méthodologique de l'arsenic appliqué à la gestion des sites et sols pollués. Rapport BRGM RP-52066-FR.
- Lemmo, N.V., Faust, S.D., Belton, T., Tucker, R., 1983. Assessment of the chemical and biological significance of arsenical compounds in a heavily contaminated watershed, Part 1. The fate and speciation of arsenical compounds in aquatic environments-a literature review. *J. Environ. Sci. Health A* 18, 335-387.
- Lièvreumont, D., Bertin, P.N., Lett, M.C., 2009. Arsenic in contaminated waters : Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes. *Biochimie* 91, 1229-1237.
- Lin, H.T., Wand, M.C., Li, G.C., 2002. Effects of water extract of compost on the adsorption of arsenate by two calcareous soils. *Water Air Pollut.* 138, 359-374.



- Lin, Z., Puls, R.W., 2000. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environ. Geol.* 39, 753-759.
- Lin, Z., Puls, R.W., 2003. Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface. *Environ. Res.* 7, 825-834.
- Livesey, N.T., Huang, P.M., 1981. Adsorption of arsenate by soil and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Sci.* 131, 88-94.
- Lloyd, J.R., Oremland, R.S., 2006. Microbial transformations of arsenic in the environment : from Soda Lakes to Aquifers. *Elements* 2, 85-90.
- MacDonald, J.D., Bélanger, N., Hendershot, W.H., 2004. Column leaching using dry soil to estimate solid-solution partitioning observed in zero-tension lysimeters. 1. Method development. *Soil Sediment Contam.* 13, 361-374.
- Macur, R.E., Jackson, C.R., Botero, L.M., McDermott, T.R., Inskeep, W.P., 2004. Bacterial populations associated with the oxidation and reduction of arsenic in an unsaturated soil. *Environ. Sci. Technol.* 38, 104-111.
- Malasarn, D., Saltikov, C.W., Campbell, K.M., Santini, J.M., Hering, J.G., Newman, D.K., 2004. *arrA* is a reliable marker for As(V) respiration. *Science* 306, 455.
- Malasarn, D., Keeffe, J.R., Newman, D.K., 2008. Characterization of the arsenate respiratory reductase from *Shewanella* sp. strain ANA-3. *J. Bacteriol.* 190, 135-142.
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world : a review. *Talanta* 58, 201-235.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., Bostick, B., Suarez, D.L., 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenate(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environ. Sci. Technol.* 36, 976-981.
- Manning, B.A., Goldberg, S., 1997. Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California soils. *Soil Science* 162, 886-895.
- Martinez Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E., Novoa Munoz, J.C., Pontevedra Pombal, X., Buurman, P., Terribile, F., 2003. Distribution of some selected major and trace elements in four Italian soils developed from the deposits of the Gauro and Vico volcanoes. *Geoderma* 117, 215-224.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, W.H., 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1414-1419
- Matera, V., 2001. Etude de la mobilité et de la spéciation de l'arsenic dans des sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit. Thèse de doctorat, Université de Pau et Pays de l'Adour.

- Matschullat, J., 2000. Arsenic in the geosphere-a review. *Sci. Total Environ.* 249, 297-312.
- Millot, G., Bonifas, M., 1955. Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latérisation et de bauxitisation. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine* 8, 3-20.
- Miquel, G., 2003. Rapport sur la qualité de l'eau et de l'assainissement en France. Site du Sénat de France, <http://www.senat.fr/rap/102-215-2/102-215-21.pdf>.
- Mok, W., Wai, C.M., 1990. Distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Cœur D'Alene River, Idaho. *Environ. Sci. Technol.* 24, 102-108.
- Molénat, N., 1999. Etude des biotransformations de différentes formes d'arsenic en traces et ultra traces en présence de certaines souches pures de micro-organismes. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Molénat, N., Holeman, M., Pinel, R., 2000. L'arsenic, polluant de l'environnement : origines, distribution, biotransformation. *L'actualité chimique*, 12-23.
- Moore, J.N., Walker, J.R., Hayes, T.H., 1990. Reaction scheme for the oxidation of As(III) to As(V) by birnessite. *Clays Clay Miner.* 38, 549-555.
- Moore, J.N., Luoma, S.N., 1990. Hazardous wastes from large-scale metal extraction. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1278-1285.
- Morin, G., Calas, G., 2006. Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements* 2, 97-101.
- Morin, G., Lecocq, D., Juillot, F., Calas, G., Ildefonse, P., Belin, S., Briois, V., Dillmann, P., Chevallier, P., Gauthier, C., Sole, A., Petit, P.E., Borensztajn, S., 2002. EXAFS evidence of sorbed arsenic(V) and pharmacosiderite in a soil overlying the Echassières geochemical anomaly, Allier, France. *Bull. Soc. géol. France* 173, 281-291.
- Morton, W.E., Caron, G.A., 1989. Encephalopathy : an uncommon manifestation of workplace arsenic poisoning ? *Am. J. Ind. Med.* 15, 1-5.
- Mukhopadhyay, R., Rosen, B.P., Phung, L., Silver, S., 2002. Microbial arsenic : from geocycles to genes and enzymes. *FEMS Microbiol. Rev.* 26, 311-325.
- Muller, D., 2004. Analyse génétique et moléculaire du stress arsenic de souches bactériennes isolées d'environnements contaminés par l'arsenic. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Muller, D., Lièvreumont, D., Simeonova, D.D., Hubert, J.C., Lett, M.C., 2003. Arsenite oxidase *aox* genes from a metal-resistant  $\beta$ -proteobacterium. *J. Bacteriol.* 185, 135-141.
- Muller, D., Simeonova, D.D., Riegel, P., Mangenot S., Koechler, S., Lièvreumont, D., Bertin, P.N., Lett, M.C., 2006. *Herminiimonas arsenicoxydans* sp. nov., a metalloresistant bacterium. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 56, 1765-1769.

- Mutter, G., Eysel, W., Greis, O., Schmetzer, K., 1984. Crystal chemistry of natural and ion-exchanged pharmacosiderites. *Neues Jb. Miner. Monat.* 4, 183-192.
- Nahon, D.B., 1991. Introduction to the petrology of soil and chemical weathering. éd. Wiley and Sons : New York.
- National Research Council, 1999. Arsenic in drinking water. National Academy Press : Washington, DC.
- Navrotsky, A., Mazeina, L., Majzlan, J., 2008. Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. *Science* 319, 1635-1638.
- Nesbitt, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* 279, 206-210.
- Newman, D.K., Kennedy, E.K., Coates, J.D., Ahmann, D., Ellis, D.J., Lovley, D.R., Morel, F.M.M., 1997. Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in *Desulfotomaculum auripigmentum* sp. nov. *Arch. Microbiol.* 168, 380-388.
- NF ISO 10390, 1994. Qualité du sol. Détermination du pH. AFNOR.
- NF ISO 10694, 1995. Qualité du sol. Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire). AFNOR.
- NF ISO 13878, 1998. Qualité du sol. Détermination de la teneur totale en azote par combustion sèche (analyse élémentaire). AFNOR.
- NF ISO 14869-2, 2002. Qualité du Sol. Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales. Partie 2 : Mise en solution par fusion alcaline. AFNOR.
- NF X 31-107, 2003. Qualité du sol. Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol - Méthode à la pipette. AFNOR.
- NF X 31-130, 1999. Qualité du sol. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles. AFNOR.
- Nicaud, J., 2001. Contrôle structural de la mise en place des minéralisations aurifères du District de Saint-Yrieix-la-Perche (Massif Central français) : analyse de la fracturation et étude des altérations hydrothermales. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Nickson, R.T., McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Burgess, W.G., Ahmed, K.M., 2000. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Appl. Geochem.* 15, 403-413.
- Nicholas, D.R., Ramamoorthy, S., Palace, V., Spring, S., Moore, J.N., Rosenzweig, F., 2003. Biogeochemical transformations of arsenic in circumneutral freshwater sediments. *Biodegradation* 14, 123-137.

- Nimick, D.A., Moore, J.N., Dalby, C.E., Savka, M.W., 1998. The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri rivers, Montana and Wyoming. *Water Resour. Res.* 34, 3051-3067.
- Nriagu, J.O., 1994. Arsenic in the environment part I : cycling and characterization. *Advance in Environmental Science and Technology*, 26. Willey ed.
- O'Day, P.A., 2006. Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements* 2, 77-83.
- O'Neill, P., 1995. Arsenic. In: Alloway, B.J., (Eds.), *Heavy metals in soils*. Blackie Academic and Professional: London, pp. 105-121.
- Ogden, P.R., 1990. Arsenic behavior in soil and groundwater at a Superfund site. In : *Superfund'90*, (Eds.), Silver Spring, MD : Hazardous materials control research institute, pp. 123-127.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., Cánovas, C.R., 2004. Seasonal water quality variations in river affected by acid mine drainage : the Odiel river (South West Spain). *Sci. Total Environ.* 33, 267.
- Ona-Nguema, G., Morin, G., Wang, Y., Foster, A.L., Juillot, F., Calas, G., Brown, G.E., 2010. XANES evidence for rapid Arsenic(III) oxidation at magnetite and ferrihydrite surfaces by dissolved O<sub>2</sub> via Fe<sup>2+</sup>-mediated reactions. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5416-5422.
- Oremland, R.S., Hoefl, S.E., Santini, J.M., Bano, N., Hollibaugh, R.A., Hollibaugh, J.T., 2002. Anaerobic oxidation of arsenite in Mono Lake water and by a facultative, arsenite-oxidizing chemoautotroph, strain MLHE-1. *Appl. Environ. Microbiol.* 68, 4795-4802.
- Orsini, A., Mori, C., Migon, C., Gibert, J., 1994. Impact d'un enrichissement en arsenic et en antimoine sur les invertébrés benthiques et les poissons d'un cours d'eau de Corse. *Proceedings de la 4ème Conférence Internationale des Limnologues d'Expression Française*, Marrakech, 22 : 200-235.
- Oscarson, D.W., Huang, P.M., Liaw, W.K., 1980. The oxidation of arsenite by aquatic sediments. *J. Environ. Qual.* 9, 700-703.
- Oscarson, D.W., Huang, P.M., Liaw, W.K., 1981. Role of manganese in the oxidation of arsenite by freshwater lake sediments. *Clays Clay Miner.* 29, 219-225.
- Oscarson, D.W., Huang, P.M., Liaw, W.K., Hammer, U.T., 1983. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 644-648.
- Paktunc, D., Foster, A., Laflamme, G., 2003. Speciation and characterization of arsenic in Ketz River mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2067-2074.

- Paktunc, D., Foster, A., Heald, S., Laflamme, G., 2004. Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 969-983.
- Paktunc, D., Dutrizac, J., Gertsman, V., 2008. Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite: Implications for arsenic mobility. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2649-2672.
- Palumbo, B., Angelone, M., Bellanca, A., Dazzi, C., Hauser, S., Neri, R., Wilson, J., 2000. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. *Geoderma* 95, 247-266.
- Pfeifer, H.R., Gueye-Girardet, A., Reymond, D., Schlegel, C., Temgoua, E., Hesterberg, D.L., Chou, J.W., 2004. Dispersion of natural arsenic in the Malcantone watershed, southern Switzerland : field evidence for repeated sorption-desorption and oxidation-reduction processes. *Geoderma* 122, 205-234.
- Pierce, M.L., Moore, C.B., 1982. Adsorption of arsenic and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.* 16, 1247-1253.
- Plant, J.A., Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L., Fordyce, F.M., Klinck, B.A., 2003. Arsenic and selenium. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, vol 9. Environmental Geochemistry, Elsevier: San diego, Canada, pp. 17-66.
- Pokrovski, G.S., 1996. Etude expérimentale du comportement du germanium, du silicium et de l'arsenic et de la complexation de l'aluminium avec la silice dans les solutions naturelles. Thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier, Toulouse.
- Poozesh, V., 2007. Réponse des graminées des prairies permanentes à l'acidité, à l'aluminium et la fertilisation (N, P) : relations avec les traits fonctionnels. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- Qin, J., Rosen, B.P., Zhang, Y., Wang, G., Franke, S., Rensing, C., 2005. Arsenic detoxification and evolution of trimethylarsine gas by a microbial arsenite S-adenosylmethionine methyltransferase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103, 2075-2080.
- Quéméneur, M., Cébron, A., Billard, P., Battaglia-Brunet, F., Garrido, F., Leyval, C., Joulian, C., 2010. Population structure and abundance of arsenite-oxidizing bacteria along an arsenic pollution gradient in waters of the Upper Isle River Basin, France. *Appl. Environ. Microbiol.* DOI 10.1128/AEM. 03104-09.
- Quevauviller, P., 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis : I. Standardization. *Trends Anal. Chem.* 17, 289-298.

- Rahman, M., Tondel, M., Ahmad, S.A., Chowdhury, I.A., Faruquee, M.H., Axelson, O., 1999. Hypertension and arsenic exposure in Bangladesh. *Hypertension* 33, 74-78.
- Rahn, K.A., McCafrey, R.J., 1979. Compositional differences between Arctic aerosol and snow. *Nature* 280, 479-480.
- Ravel, B., Newville, M., 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.* 12, 537-541.
- Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D. 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2889-2896.
- Reimann, C., Banks, D., De Caritat, P., 2000. Impacts of airborne contamination on regional soil and water quality: the Kola Peninsula, Russia. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2727-2732.
- Rhine, E.D., Garcia-Dominguez, E., Phelps, C.D., Young, L.Y., 2005. Environmental microbes can speciate and cycle arsenic. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9569-9573.
- Rhine, E.D., Phelps, C.D., Young, L.Y., 2006. Anaerobic arsenite oxidation by novel denitrifying isolates. *Environ. Microbiol.* 8, 899-908.
- Rhine, E.D., Ni Chadhain, S.M., Zylstra, G.J., Young, L.Y., 2007. The arsenite oxidase genes (*aroAB*) in novel chemoautotrophic arsenite oxidizers. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 354, 662-667.
- Rhine, E.D., Onesios, K.M., Serfes, M.E., Reinfelder, J.R., Young, L.Y., 2008. Arsenic transformation and mobilisation from minerals by the arsenite oxidizing strain WAO. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1423-1429.
- Robinson, G.W., 1922. A new method for the mechanical analysis of soils and other dispersions. *J. Agric. Sci.* 12, 306-321.
- Rochette, E.A., Li, G.C., Fendorf, S.E., 1998. Stability of arsenate minerals in soil under biotically generated reducing conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 1530-1537.
- Rosen, B.P., 1999. Families of arsenic transporters. *Trends Microbiol.* 7, 207-212.
- Rosen, B.P., 2002. Biochemistry of arsenic detoxification. *FEBS Lett.* 529, 86-92.
- Ross, G.J., Wang, C., 1993. Extractable Al, Fe, Mn and Si. In : Carter, M.R., (Eds.), *Soil sampling and methods of analysis*. Lewis Publ., Boca Raton, FL.
- Ross, S.M., 1994. *Toxic metals in soil-plant systems*. éd. Wiley and Sons : New York.
- Roussel, C., Bril, H., Fernandez, A., 1999. Evolution of sulphide-rich mine tailings and immobilization of As and Fe. *C.R. Acad. Sci. Paris Earth Planet. Sci.* 329, 787-794.
- Roussel, C., Neel, C., Bril, H., 2000. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci. Total Environ.* 263, 209-219.

- Sadiq, M., 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air Soil Pollut.* 93, 117-136.
- Saltikov, C.W., Newman, D.K., 2003. Genetic identification of a respiratory arsenate reductase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 100, 10983-10988.
- Saltikov, C.W., Cifuentes, A., Venkateswaran, K., Newman, D.K., 2003. The *ars* detoxification system is a advantageous but not required for As(V) respiration by the genetically tractable *Shewanella* sp. Strain ANA-3. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 2800-2809.
- Saltikov, C.W., Wildman, R.A., Newman, D.K., 2005. Expression dynamics of arsenic respiration and detoxification in *Shewanella* sp. Strain ANA-3. *J. Bacteriol.* 187, 7390-7396.
- Sánchez-Rodas, D., Gómez-Ariza, J.L., Giráldez, I., Velasco, A., Morales, E., 2005. Arsenic speciation in river and estuarine waters from southwest Spain. *Sci. Total Environ.* 345, 207-217.
- Santini, J.M., Sly, L.I., Schnagl, R.D., Macy, J.M., 2000. A new chemolithoautotrophic arsenite-oxidizing bacterium isolated from a gold mine : Phylogenetic, physiological, and preliminary biochemical studies. *Appl. Environ. Microbiol.* 66, 92-97.
- Santini, J.M., Stolz, J.F., Macy, J.M., 2002. Isolation of a new arsenate-respiring bacterium-physiological and phylogenetic studies. *Geomicrobiol. J.* 19, 41-52.
- Santini, J.M., Streimann, I.C.A., vanden Hoven, R.N., 2004. *Bacillus macyae* sp. nov., an arsenate-respiring bacterium isolated from an Australian gold mine. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 54, 2241-2244.
- Savary, V., 1997. Synthèse bibliographique sur le comportement de l'arsenic dans les milieux naturels et/ou pollués et sur les types de traitement de dépollution. Rapport CNRSSP 97/05.
- Schwertmann, U., 1991. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant Soil* 130, 1-25.
- Schwertmann, U., Cornell, R.M. 1991. Iron oxides in the laboratory. VCH Publ., Weinheim, Germany.
- Scott, M.J., Morgan, J.J., 1995. Reactions at oxide surfaces, 1 Oxidation of As(III) by synthetic Birnessite. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1898-1905.
- Sheppard, S.C., 1992. Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. *Water Air Soil Pollut.* 64, 539-550.
- Sigg, L., Stumm, W., Behra, P., 1992. Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Masson : Paris.

- Silver, S., Phung, L.T., 2005a. Genes and enzymes involved in bacterial oxidation and reduction of inorganic arsenic. *Appl. Environ. Microbiol.* 71, 599-608.
- Silver, S., Phung, L.T., 2005b. A bacterial view of the periodic table : genes and proteins for toxic inorganic ions. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 32, 587-605.
- Smedley, P.L., Edmunds, W.M., Pelig-Ba, K.B., 1996. Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi gold-mining area of Ghana. In : Appleton, J.D., Fuge, R., McCall, G.J.H., (Eds.), *Environmental geochemistry and health*. London : Geol. Soc. Spec. Publ. 113, Geological Society, pp. 163-181.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517-568.
- Smith, A.H., Lingas, E.O., Rahman, M., 2000. Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh : a public health emergency. *Bull. W.H.O.* 78, 1093-1103.
- Soubrand-Colin, M., Bril, H., Neel, C., Courtin-Nomade, A., Martin, F., 2005. Weathering of basaltic rocks from the French Massif Central: origin and fate of Ni, Cr, Zn and Cu. *Can. Mineral.* 43, 1103-1118.
- Stolz, J., Oremland, R., 1999. Bacterial respiration of arsenic and selenium. *FEMS Microbiol. Rev.* 23, 615-627.
- Sullivan, K.A., Aller, R.C., 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1465-1477.
- Tardy, Y., 1993. *Péetrologie des latérites et des sols tropicaux*. éd. Masson : Paris.
- Thimonier, A., Schmitt, M., Waldner, P., Schleppe, P., 2008. Seasonality of the Na/Cl ratio in precipitation and implications of canopy leaching in validating chemical analyses of throughfall samples. *Atmos. Environ.* 42, 9106-9117.
- Thomas, R.L., Meybeck, M., 1992. The use of particulate material. In: Chapman D, (Eds.), *Water quality assessment*. London: In Chapman et Hall Ltd., 317-369.
- Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D., Manceau, A., 2002. Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese(II) arsenate. *Environ. Sci. Technol.* 36, 493-500.
- Turpeinen, R., Pantsar-Kallio, M., Kairesalo, T. 2002. Role of microbes in controlling the speciation and production of arsines in contaminated soils. *Sci. Total Environ.* 285, 133-145.
- Ure, A.M., 1996. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Sci. Total Environ.* 178, 3-10.



- van Geen, A., Rose, J., Thorai, S., Garnier, J.M., Zheng, Y., Bottero, J.Y., 2004. Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part II : evidence from sediment incubations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3475-3486.
- van Geen, A., Zheng, Y., Cheng, Z., Aziz, Z., Horneman, A., Dhar, R.K., Mailloux, B., Stute, M., Weinman, B., Goodbred, S., 2006. A transect of groundwater and sediment properties in Araihasar, Bangladesh : Further evidence of decoupling between As and Fe mobilization. *Chem. Geol.* 228, 85-96.
- Vanden-Hoven, R.N., Santini, J.M., 2004. Arsenite oxidation by the heterotroph *Hydrogenophaga* sp. Str. NT-14 : the arsenite oxidase and its physiological electron acceptor. *Biochim. Biophys. Acta* 1656, 148-155.
- Vicente-Martorell, J.J., Galindo-Riaño, M.D., García-Vargas, M., Granado-Castro, M.D., 2009. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. *J. Hazard. Mater.* 162, 823-836.
- Violante, A., Pigna, M., 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 1788-1796.
- Waksman, S.A., Joffe, J.S., 1922. Microorganisms concerned in the oxidation of sulphur in the soil. II. *Thiobacillus thiooxidans*, a new sulphur-oxidizing organism isolated from the soil. *J. Bacteriol.* 7, 239-256.
- Wang, S., Mulligan, C.N., 2006. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environ. Geochem. Health* 28, 197-214.
- Wang, S., Mulligan, C.N., 2009. Effect of natural organic matter on arsenic mobilization from mine tailings. *J. Hazard. Mater.* 168, 721-726.
- Waychunas, G.A., 1991. Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides. *Rev. Mineral. Geochem.* 25, 11-68.
- Webb, J.L., 1966. Arsenicals. In : Webb, J.L., (Eds.) *Enzyme and metabolic inhibitors*. Academic Press. New York, 3, 595-790.
- Webster, J.G., Nordstrom, D.K., 2003. Geothermal arsenic. In : Welch, A.H., Stollenwerk, K.G., (Eds.), *Arsenic in ground water : Geochemistry and occurrence*, Kluwer Academic Publishers : Boston.
- Webster, J.G., Nordstrom, D.K., Smith, K.S., 1994. Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As, and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. In : Alpers, C.N., Blowes, D.W., (Eds.), *Environmental geochemistry of sulphide oxidation*. Washington DC : Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 550. ACS, pp. 244-260.

- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232.
- Weeger, W., Lièvreumont, D., Perret, M., Lagarde, F., Hubert, J.C., Leroy, M., Lett, M.C., 1999. Oxidation of arsenite to arsenate by a bacterium isolated from an aquatic environment. *Biometals* 12, 141-149.
- Weldon, J.M., MacRae, J.D., 2006. Correlations between arsenic in Maine groundwater and microbial populations as determined by fluorescence *in situ* hybridization. *Chemosphere* 63, 440-448.
- Wester, R.C., Maibach, H.I., Sedik, L., Melendres, J., Wade, M., 1993. *In vivo* and *in vitro* percutaneous absorption and skin decontamination of arsenic from water and soil. *Fundam. Appl. Toxicol.* 20, 336.
- Wilkin, R.T., Wallschläger, D., Ford, R.G., 2003. Speciation of arsenic in sulfidic waters. *Geochem. Trans.* 4, 1-7.
- Williams, P.N., Price, A.H., Raab, A., Hossain, S.A., Feldmann, J., Meharg, A.A., 2005. Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5531-5540.
- World Health Organization, 2001. Environmental Health Criteria 224. Arsenic and arsenic compounds. Geneva.
- Xu, H., Allard, B., Grimvall, A., 1988. Influence of pH and organic substance on the adsorption of arsenic(V) on geologic materials. *Water Air Soil Pollut.* 40, 293-305.
- Xu, H., Allard, B., Grimvall, A., 1991. Effects of acidification and NOM on the mobility of arsenic in the environment. *Water Air Soil Pollut.* 57-58, 269-278.
- Xu, C., Zhou, T., Kuroda, M., Rosen, B.P., 1998. Metalloid resistance mechanisms in prokaryotes. *J. Biochem.* 123, 16-23.



## **ANNEXES**

**Annexe I.** Précipitations journalières (P, mm) à Sarrazac à la fin de l'année 2006 (données disponibles sur le site [www.climatheque.meteo.fr](http://www.climatheque.meteo.fr)).

date	P (mm)	date	P (mm)	date	P (mm)
		01/11/06	0,0	01/12/06	0,0
		02/11/06	0,0	02/12/06	0,0
		03/11/06	0,0	03/12/06	14,0
		04/11/06	0,0	04/12/06	13,0
		05/11/06	0,0	05/12/06	9,0
		06/11/06	0,0	06/12/06	5,0
		07/11/06	0,0	07/12/06	16,0
		08/11/06	0,0	08/12/06	6,0
		09/11/06	0,0	09/12/06	0,0
		10/11/06	0,0	10/12/06	0,0
		11/11/06	7,0	11/12/06	0,0
		12/11/06	0,5	12/12/06	0,0
		13/11/06	0,0	13/12/06	0,0
		14/11/06	0,0	14/12/06	0,0
		15/11/06	0,0	15/12/06	0,0
		16/11/06	13,0	16/12/06	0,0
17/10/06	0,0	17/11/06	4,0	17/12/06	4,0
18/10/06	2,0	18/11/06	2,0	18/12/06	0,0
19/10/06	10,0	19/11/06	4,0	19/12/06	0,0
20/10/06	10,0	20/11/06	13,0	20/12/06	0,0
21/10/06	5,0	21/11/06	10,0	21/12/06	0,0
22/10/06	2,5	22/11/06	31,0	22/12/06	0,0
23/10/06	3,0	23/11/06	4,0	23/12/06	0,0
24/10/06	0,0	24/11/06	3,0	24/12/06	0,0
25/10/06	0,0	25/11/06	16,0	25/12/06	0,0
26/10/06	0,0	26/11/06	18,0	26/12/06	0,0
27/10/06	0,0	27/11/06	0,0	27/12/06	0,0
28/10/06	0,0	28/11/06	7,0	28/12/06	0,0
29/10/06	0,0	29/11/06	0,0	29/12/06	0,0
30/10/06	0,0	30/11/06	0,0	30/12/06	0,0
31/10/06	0,0			31/12/06	8,0

**Annexe I (suite).** Précipitations journalières (P, mm) à Sarrazac au cours de l'année 2007  
(données disponibles sur le site [www.climatheque.meteo.fr](http://www.climatheque.meteo.fr)).

date	P(mm)	date	P(mm)	date	P(mm)	date	P(mm)	date	P(mm)	date	P(mm)
01/01/07	9,0	01/02/07	0,0	01/03/07	36,0	01/04/07	3,0	01/05/07	11,0	01/06/07	5,0
02/01/07	2,0	02/02/07	0,0	02/03/07	21,0	02/04/07	0,0	02/05/07	4,5	02/06/07	0,0
03/01/07	0,0	03/02/07	0,0	03/03/07	0,0	03/04/07	0,0	03/05/07	2,0	03/06/07	0,0
04/01/07	4,0	04/02/07	0,0	04/03/07	3,0	04/04/07	0,0	04/05/07	0,0	04/06/07	62,0
05/01/07	4,0	05/02/07	3,0	05/03/07	0,0	05/04/07	0,0	05/05/07	0,0	05/06/07	0,0
06/01/07	11,0	06/02/07	7,0	06/03/07	9,0	06/04/07	0,0	06/05/07	0,0	06/06/07	10,0
07/01/07	10,0	07/02/07	17,0	07/03/07	14,0	07/04/07	0,0	07/05/07	5,0	07/06/07	3,4
08/01/07	15,0	08/02/07	2,0	08/03/07	0,0	08/04/07	0,0	08/05/07	0,0	08/06/07	0,0
09/01/07	0,0	09/02/07	8,0	09/03/07	1,5	09/04/07	0,0	09/05/07	0,0	09/06/07	0,0
10/01/07	1,0	10/02/07	27,0	10/03/07	0,0	10/04/07	6,0	10/05/07	6,0	10/06/07	63,0
11/01/07	4,0	11/02/07	22,0	11/03/07	0,0	11/04/07	5,0	11/05/07	2,0	11/06/07	0,0
12/01/07	3,0	12/02/07	6,0	12/03/07	0,0	12/04/07	12,0	12/05/07	0,8	12/06/07	0,0
13/01/07	0,0	13/02/07	0,0	13/03/07	0,0	13/04/07	5,0	13/05/07	10,0	13/06/07	76,0
14/01/07	0,0	14/02/07	5,0	14/03/07	0,0	14/04/07	6,0	14/05/07	10,0	14/06/07	12,0
15/01/07	0,0	15/02/07	0,0	15/03/07	0,0	15/04/07	0,0	15/05/07	13,0	15/06/07	2,0
16/01/07	1,0	16/02/07	0,0	16/03/07	0,0	16/04/07	0,0	16/05/07	6,0	16/06/07	0,0
17/01/07	1,0	17/02/07	3,0	17/03/07	0,0	17/04/07	0,0	17/05/07	5,0	17/06/07	4,0
18/01/07	14,0	18/02/07	0,0	18/03/07	15,0	18/04/07	0,0	18/05/07	0,0	18/06/07	0,0
19/01/07	5,0	19/02/07	0,0	19/03/07	4,0	19/04/07	0,0	19/05/07	0,0	19/06/07	6,0
20/01/07	3,5	20/02/07	3,0	20/03/07	1,0	20/04/07	0,0	20/05/07	0,0	20/06/07	3,0
21/01/07	0,0	21/02/07	3,0	21/03/07	1,0	21/04/07	0,0	21/05/07	0,0	21/06/07	1,0
22/01/07	16,0	22/02/07	0,0	22/03/07	0,0	22/04/07	0,0	22/05/07	0,0	22/06/07	6,0
23/01/07	4,0	23/02/07	26,0	23/03/07	3,0	23/04/07	0,0	23/05/07	0,0	23/06/07	0,0
24/01/07	0,0	24/02/07	17,0	24/03/07	2,5	24/04/07	0,0	24/05/07	0,0	24/06/07	6,0
25/01/07	0,0	25/02/07	6,0	25/03/07	0,0	25/04/07	0,0	25/05/07	13,0	25/06/07	4,0
26/01/07	0,0	26/02/07	0,0	26/03/07	0,0	26/04/07	0,0	26/05/07	14,0	26/06/07	2,5
27/01/07	0,0	27/02/07	10,0	27/03/07	0,0	27/04/07	0,0	27/05/07	14,0	27/06/07	0,0
28/01/07	0,0	28/02/07	1,0	28/03/07	0,0	28/04/07	0,0	28/05/07	7,5	28/06/07	0,0
29/01/07	0,0			29/03/07	11,0	29/04/07	0,0	29/05/07	0,0	29/06/07	0,0
30/01/07	0,0			30/03/07	1,5	30/04/07	19,0	30/05/07	3,5	30/06/07	0,0
31/01/07	0,0			31/03/07	0,0			31/05/07	7,5		

date	P(mm)	date	P(mm)	date	P(mm)	date	P(mm)	date	P(mm)	date	P(mm)
01/07/07	2,0	01/08/07	4,0	01/09/07	0,0	01/10/07	5,0	01/11/07	0,0	01/12/07	9,0
02/07/07	2,5	02/08/07	0,0	02/09/07	0,0	02/10/07	0,0	02/11/07	0,0	02/12/07	26,0
03/07/07	16,0	03/08/07	0,0	03/09/07	0,0	03/10/07	0,0	03/11/07	0,0	03/12/07	6,0
04/07/07	2,0	04/08/07	0,0	04/09/07	0,0	04/10/07	2,5	04/11/07	0,0	04/12/07	0,0
05/07/07	2,0	05/08/07	0,0	05/09/07	0,0	05/10/07	1,0	05/11/07	0,0	05/12/07	4,0
06/07/07	0,0	06/08/07	8,0	06/09/07	0,0	06/10/07	0,0	06/11/07	0,0	06/12/07	6,0
07/07/07	1,0	07/08/07	0,0	07/09/07	0,0	07/10/07	1,0	07/11/07	0,0	07/12/07	5,0
08/07/07	6,0	08/08/07	0,0	08/09/07	0,0	08/10/07	1,0	08/11/07	0,0	08/12/07	28,0
09/07/07	7,0	09/08/07	0,0	09/09/07	0,0	09/10/07	10,0	09/11/07	0,0	09/12/07	13,0
10/07/07	6,0	10/08/07	0,0	10/09/07	0,0	10/10/07	1,0	10/11/07	0,0	10/12/07	3,0
11/07/07	0,0	11/08/07	0,0	11/09/07	0,0	11/10/07	0,0	11/11/07	0,0	11/12/07	0,0
12/07/07	0,0	12/08/07	0,0	12/09/07	0,0	12/10/07	0,0	12/11/07	0,0	12/12/07	0,0
13/07/07	0,1	13/08/07	0,0	13/09/07	0,0	13/10/07	0,0	13/11/07	2,0	13/12/07	0,0
14/07/07	0,0	14/08/07	0,0	14/09/07	0,0	14/10/07	0,0	14/11/07	0,0	14/12/07	0,0
15/07/07	0,0	15/08/07	13,0	15/09/07	0,0	15/10/07	0,0	15/11/07	0,0	15/12/07	0,0
16/07/07	2,0	16/08/07	0,0	16/09/07	4,5	16/10/07	0,0	16/11/07	0,0	16/12/07	0,0
17/07/07	0,0	17/08/07	0,0	17/09/07	12,0	17/10/07	3,5	17/11/07	0,0	17/12/07	0,0
18/07/07	0,0	18/08/07	0,0	18/09/07	0,0	18/10/07	0,0	18/11/07	17,0	18/12/07	0,0
19/07/07	18,0	19/08/07	6,0	19/09/07	0,0	19/10/07	0,0	19/11/07	3,0	19/12/07	0,0
20/07/07	0,0	20/08/07	35,0	20/09/07	0,0	20/10/07	0,0	20/11/07	24,0	20/12/07	0,0
21/07/07	0,0	21/08/07	9,0	21/09/07	1,0	21/10/07	0,0	21/11/07	0,0	21/12/07	0,0
22/07/07	8,0	22/08/07	27,0	22/09/07	17,0	22/10/07	0,0	22/11/07	1,0	22/12/07	7,5
23/07/07	24,0	23/08/07	16,0	23/09/07	0,0	23/10/07	0,0	23/11/07	1,0	23/12/07	0,0
24/07/07	3,0	24/08/07	0,0	24/09/07	4,0	24/10/07	0,0	24/11/07	0,0	24/12/07	0,0
25/07/07	0,0	25/08/07	0,0	25/09/07	1,0	25/10/07	0,0	25/11/07	1,0	25/12/07	0,0
26/07/07	0,0	26/08/07	0,0	26/09/07	5,0	26/10/07	0,0	26/11/07	0,0	26/12/07	0,0
27/07/07	0,0	27/08/07	0,0	27/09/07	0,0	27/10/07	0,0	27/11/07	0,0	27/12/07	0,0
28/07/07	0,0	28/08/07	4,0	28/09/07	0,0	28/10/07	0,0	28/11/07	0,0	28/12/07	0,0
29/07/07	3,5	29/08/07	18,0	29/09/07	3,5	29/10/07	2,5	29/11/07	5,0	29/12/07	8,0
30/07/07	1,5	30/08/07	0,0	30/09/07	2,0	30/10/07	1,0	30/11/07	3,0	30/12/07	0,0
31/07/07	0,0	31/08/07	0,0			31/10/07	0,0			31/12/07	0,0

**Annexe I (suite).** Précipitations journalières (P, mm) à Sarrazac au cours de l'année 2008  
(données disponibles sur le site [www.climatheque.meteo.fr](http://www.climatheque.meteo.fr)).

date	P (mm)	date	P (mm)	date	P (mm)	date	P (mm)	date	P (mm)	date	P (mm)
01/01/08	0,0	01/02/08	0,0	01/03/08	2,0	01/04/08	0,0	01/05/08	0,0	01/06/08	5,0
02/01/08	6,0	02/02/08	12,0	02/03/08	3,0	02/04/08	0,0	02/05/08	0,0	02/06/08	16,0
03/01/08	17,0	03/02/08	14,0	03/03/08	10,0	03/04/08	0,0	03/05/08	0,0	03/06/08	11,0
04/01/08	2,0	04/02/08	4,0	04/03/08	4,0	04/04/08	0,0	04/05/08	0,0	04/06/08	0,0
05/01/08	28,0	05/02/08	0,0	05/03/08	0,0	05/04/08	0,0	05/05/08	15,0	05/06/08	0,0
06/01/08	17,0	06/02/08	0,0	06/03/08	0,0	06/04/08	0,0	06/05/08	0,0	06/06/08	0,0
07/01/08	0,0	07/02/08	0,0	07/03/08	0,0	07/04/08	2,0	07/05/08	0,0	07/06/08	0,0
08/01/08	5,0	08/02/08	0,0	08/03/08	0,0	08/04/08	11,0	08/05/08	0,0	08/06/08	2,0
09/01/08	4,0	09/02/08	0,0	09/03/08	7,0	09/04/08	8,0	09/05/08	0,0	09/06/08	0,0
10/01/08	0,0	10/02/08	0,0	10/03/08	17,0	10/04/08	3,5	10/05/08	20,0	10/06/08	1,0
11/01/08	14,0	11/02/08	0,0	11/03/08	18,0	11/04/08	0,0	11/05/08	10,0	11/06/08	0,0
12/01/08	0,0	12/02/08	0,0	12/03/08	3,0	12/04/08	2,0	12/05/08	16,0	12/06/08	14,0
13/01/08	0,0	13/02/08	0,0	13/03/08	0,0	13/04/08	4,5	13/05/08	0,0	13/06/08	0,0
14/01/08	2,0	14/02/08	0,0	14/03/08	0,0	14/04/08	0,0	14/05/08	0,0	14/06/08	0,0
15/01/08	24,0	15/02/08	0,0	15/03/08	6,0	15/04/08	0,0	15/05/08	6,0	15/06/08	2,0
16/01/08	12,0	16/02/08	0,0	16/03/08	20,0	16/04/08	0,0	16/05/08	5,0	16/06/08	8,0
17/01/08	20,0	17/02/08	0,0	17/03/08	0,0	17/04/08	18,0	17/05/08	7,5	17/06/08	0,0
18/01/08	2,0	18/02/08	0,0	18/03/08	0,0	18/04/08	12,0	18/05/08	2,5	18/06/08	0,0
19/01/08	0,0	19/02/08	0,0	19/03/08	0,0	19/04/08	1,0	19/05/08	0,0	19/06/08	0,0
20/01/08	0,0	20/02/08	0,0	20/03/08	1,0	20/04/08	15,0	20/05/08	0,0	20/06/08	0,0
21/01/08	0,0	21/02/08	0,0	21/03/08	22,0	21/04/08	7,5	21/05/08	0,0	21/06/08	0,0
22/01/08	0,0	22/02/08	0,0	22/03/08	5,0	22/04/08	4,5	22/05/08	0,0	22/06/08	2,0
23/01/08	0,0	23/02/08	0,0	23/03/08	5,0	23/04/08	1,0	23/05/08	16,5	23/06/08	0,0
24/01/08	0,0	24/02/08	0,0	24/03/08	5,0	24/04/08	0,0	24/05/08	30,0	24/06/08	1,0
25/01/08	0,0	25/02/08	0,0	25/03/08	3,0	25/04/08	0,0	25/05/08	50,0	25/06/08	0,0
26/01/08	0,0	26/02/08	7,0	26/03/08	9,0	26/04/08	0,0	26/05/08	4,0	26/06/08	0,0
27/01/08	0,0	27/02/08	0,0	27/03/08	1,0	27/04/08	9,0	27/05/08	14,0	27/06/08	0,0
28/01/08	0,0	28/02/08	0,0	28/03/08	5,0	28/04/08	8,0	28/05/08	2,0	28/06/08	0,0
29/01/08	0,0	29/02/08	0,0	29/03/08	0,0	29/04/08	10,0	29/05/08	0,0	29/06/08	0,0
30/01/08	2,0			30/03/08	14,0	30/04/08	4,0	30/05/08	0,0	30/06/08	0,0
31/01/08	3,0			31/03/08	2,0			31/05/08	5,0		

date	P (mm)	date	P (mm)	date	P (mm)	date	P (mm)	date	P (mm)	date	P (mm)
01/07/08	3,5	01/08/08	0,0	01/09/08	0,0	01/10/08	3,0	01/11/08	3,5	01/12/08	0,0
02/07/08	7,0	02/08/08	0,0	02/09/08	5,0	02/10/08	3,0	02/11/08	16,0	02/12/08	20,0
03/07/08	0,0	03/08/08	0,0	03/09/08	20,0	03/10/08	0,0	03/11/08	4,0	03/12/08	15,0
04/07/08	0,0	04/08/08	0,0	04/09/08	4,0	04/10/08	0,0	04/11/08	2,5	04/12/08	26,0
05/07/08	11,0	05/08/08	0,0	05/09/08	5,0	05/10/08	6,0	05/11/08	9,0	05/12/08	11,0
06/07/08	4,0	06/08/08	27,0	06/09/08	5,0	06/10/08	3,0	06/11/08	3,5	06/12/08	0,0
07/07/08	2,0	07/08/08	2,0	07/09/08	4,0	07/10/08	23,0	07/11/08	2,0	07/12/08	0,0
08/07/08	0,0	08/08/08	0,0	08/09/08	0,0	08/10/08	0,0	08/11/08	3,0	08/12/08	0,0
09/07/08	0,0	09/08/08	0,0	09/09/08	4,0	09/10/08	0,0	09/11/08	0,0	09/12/08	0,0
10/07/08	1,0	10/08/08	2,0	10/09/08	0,0	10/10/08	0,0	10/11/08	1,0	10/12/08	0,0
11/07/08	0,0	11/08/08	8,0	11/09/08	5,0	11/10/08	0,0	11/11/08	0,0	11/12/08	0,0
12/07/08	0,0	12/08/08	8,0	12/09/08	0,0	12/10/08	0,0	12/11/08	1,0	12/12/08	0,0
13/07/08	3,5	13/08/08	0,0	13/09/08	0,0	13/10/08	2,0	13/11/08	0,0	13/12/08	29,0
14/07/08	0,0	14/08/08	8,0	14/09/08	0,0	14/10/08	0,0	14/11/08	0,0	14/12/08	5,0
15/07/08	0,0	15/08/08	0,0	15/09/08	0,0	15/10/08	0,0	15/11/08	0,0	15/12/08	0,0
16/07/08	0,0	16/08/08	0,0	16/09/08	0,0	16/10/08	7,0	16/11/08	0,0	16/12/08	0,0
17/07/08	0,0	17/08/08	1,5	17/09/08	0,0	17/10/08	0,0	17/11/08	2,0	17/12/08	0,0
18/07/08	0,0	18/08/08	0,0	18/09/08	16,0	18/10/08	0,0	18/11/08	10,0	18/12/08	0,0
19/07/08	0,0	19/08/08	6,5	19/09/08	0,0	19/10/08	0,0	19/11/08	0,0	19/12/08	0,0
20/07/08	0,0	20/08/08	0,0	20/09/08	0,0	20/10/08	0,0	20/11/08	1,0	20/12/08	0,0
21/07/08	0,0	21/08/08	12,0	21/09/08	0,0	21/10/08	10,0	21/11/08	3,0	21/12/08	0,0
22/07/08	0,0	22/08/08	3,0	22/09/08	0,0	22/10/08	0,0	22/11/08	2,0	22/12/08	0,0
23/07/08	0,0	23/08/08	0,0	23/09/08	0,0	23/10/08	0,0	23/11/08	10,0	23/12/08	0,0
24/07/08	0,0	24/08/08	8,0	24/09/08	0,0	24/10/08	0,0	24/11/08	2,0	24/12/08	0,0
25/07/08	0,0	25/08/08	0,0	25/09/08	0,0	25/10/08	0,0	25/11/08	0,0	25/12/08	0,0
26/07/08	0,0	26/08/08	0,0	26/09/08	0,0	26/10/08	0,0	26/11/08	0,0	26/12/08	0,0
27/07/08	0,0	27/08/08	0,0	27/09/08	0,0	27/10/08	9,0	27/11/08	0,0	27/12/08	0,0
28/07/08	10,0	28/08/08	0,0	28/09/08	0,0	28/10/08	0,0	28/11/08	0,0	28/12/08	0,0
29/07/08	0,0	29/08/08	0,0	29/09/08	0,0	29/10/08	10,0	29/11/08	9,0	29/12/08	6,0
30/07/08	0,0	30/08/08	18,0	30/09/08	1,0	30/10/08	20,0	30/11/08	12,0	30/12/08	0,0
31/07/08	3,0	31/08/08	0,0			31/10/08	13,0			31/12/08	0,0

**Annexe II.** Analyses physico-chimiques des eaux de pluie prélevées sur le bassin versant au cours des deux années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008. *Les concentrations en éléments majeurs sont exprimées en mg.L<sup>-1</sup> et celles des éléments mineurs et traces en µg.L<sup>-1</sup>.*

date	pH	T (°C)	conductivité (µS.cm <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
10/01/07	6,50	13,5	47	1,43	1,58	0,23	0,15	0,67	1,78	<0,01	1,73	0,57	1,85
29/01/07	5,80	11,7	50	0,66	1,49	0,29	0,06	0,10	1,17	0,02	2,78	0,52	1,29
19/02/07	5,90	16,6	41	2,57	2,22	0,29	0,19	0,47	3,43	0,03	1,15	<0,01	1,33
06/03/07	6,10	11,6	33	1,29	1,84	0,30	0,17	0,32	1,54	0,01	0,48	<0,01	0,97
29/03/07	6,30	12,4	43	1,03	3,02	0,24	0,14	0,30	1,83	0,03	2,20	0,24	1,69
10/04/07	6,50	25,0	26	2,16	1,17	0,38	0,15	0,36	2,15	0,01	1,45	<0,01	1,04
02/05/07	6,70	17,6	37	0,32	1,22	0,28	0,13	0,45	0,33	<0,01	1,51	0,01	1,19
28/05/07	6,00	12,9	25	1,34	1,41	0,19	0,19	0,75	1,61	0,01	1,29	<0,01	1,51
26/06/07	5,80	18,2	20	0,46	2,31	0,30	0,09	0,30	0,65	0,01	1,00	0,25	1,11
07/09/07	5,90	26,3	17	0,56	1,36	0,40	0,19	0,88	0,90	<0,01	6,71	0,22	1,26
03/10/07	6,80	25,0	18	0,27	1,16	0,26	0,11	0,68	0,47	0,18	2,98	0,04	1,42
13/11/07	5,90	12,5	25	0,54	0,48	0,45	0,24	1,42	0,99	0,07	5,21	<0,01	1,09
20/12/07	5,00	11,8	22	1,77	0,44	0,22	0,16	0,41	3,03	0,21	1,26	<0,01	0,95
13/02/08	4,80	16,6	42	1,37	0,57	0,28	0,21	0,36	2,33	0,56	2,19	<0,01	0,82
06/05/08	5,10	21,3	37	0,42	0,61	0,28	0,21	0,55	1,33	<0,01	1,57	<0,01	0,89
24/06/08	5,70	28,7	19	0,36	0,69	0,16	0,26	1,35	0,53	<0,01	4,41	<0,01	0,85
13/08/08	5,70	18,6	20	0,70	0,20	0,29	0,19	1,25	1,04	<0,01	3,82	<0,01	0,86
04/09/08	6,50	21,4	15	0,48	0,06	0,06	0,13	0,84	0,55	<0,01	2,31	0,02	1,06
25/09/08	6,20	16,0	15	1,39	<0,01	0,15	0,13	0,78	1,73	<0,01	2,14	<0,01	0,98
16/10/08	5,80	16,7	15	1,11	<0,01	0,13	0,14	0,83	1,48	<0,01	1,96	<0,01	0,65
28/10/08	5,60	10,8	16	0,20	0,58	0,25	0,12	0,79	0,26	<0,01	3,66	<0,01	0,89
20/11/08	5,30	10,6	22	0,44	0,03	0,17	0,08	0,39	0,65	<0,01	1,96	<0,01	0,49
02/02/09	4,80	7,5	37	1,48	0,51	0,29	0,12	0,38	2,12	0,31	2,67	<0,01	0,61

date	As	Fe	Mn	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
10/01/07	1,3	20,0	5,1	<0,1	1,0	6,5	0,2	3,0	0,4	12,0
29/01/07	0,9	30,0	1,5	<0,1	0,4	2,9	0,3	0,3	0,2	15,0
19/02/07	0,5	15,0	3,3	0,4	0,3	1,2	0,1	0,2	0,2	3,5
06/03/07	0,6	10,0	1,9	<0,1	0,2	1,4	<0,1	0,3	0,1	6,1
29/03/07	0,9	8,6	1,4	<0,1	0,6	1,5	0,1	0,3	0,2	3,9
10/04/07	0,5	10,0	2,0	0,9	0,5	1,2	0,1	0,3	0,1	31,0
02/05/07	0,9	9,5	4,1	0,1	0,7	1,8	0,1	0,3	0,2	67,0
28/05/07	0,3	3,5	2,8	<0,1	0,4	1,2	<0,1	0,2	0,1	5,6
26/06/07	0,4	5,0	0,4	<0,1	0,3	1,1	<0,1	0,1	0,0	61,0
07/09/07	0,4	14,0	19,0	0,1	0,4	2,2	<0,1	0,4	0,3	18,0
03/10/07	0,7	21,0	17,0	<0,1	0,7	2,8	0,1	1,3	0,3	23,0
13/11/07	0,5	11,0	55,5	0,2	0,6	2,5	<0,1	1,0	0,4	49,3
20/12/07	0,2	20,0	26,7	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	0,6	<0,1	27,6
13/02/08	0,4	12,0	14,9	<0,1	<0,1	1,1	<0,1	0,6	0,3	25,3
06/05/08	0,7	5,9	8,0	<0,1	0,3	0,7	<0,1	0,6	0,2	19,8
24/06/08	1,4	3,3	0,3	<0,1	0,6	0,8	<0,1	0,4	0,1	8,0
13/08/08	0,9	3,5	11,1	<0,1	0,3	0,9	<0,1	0,8	0,4	26,6
04/09/08	0,4	2,1	32,0	<0,1	0,3	0,6	<0,1	1,0	0,2	31,1
25/09/08	0,6	1,4	32,2	<0,1	0,3	0,7	<0,1	1,3	<0,1	34,9
16/10/08	0,7	5,6	28,0	0,3	0,5	3,5	0,1	3,7	0,7	45,7
28/10/08	2,2	11,0	14,7	<0,1	0,3	1,3	0,2	1,4	0,2	30,1
20/11/08	0,7	14,0	8,6	<0,1	<0,1	0,6	0,1	1,0	<0,1	19,0
02/02/09	1,1	10,5	10,4	<0,1	<0,1	0,7	<0,1	0,8	<0,1	21,2



**Annexe III.** Paramètres physico-chimiques des eaux de surface (ruisseau principal drainant le bassin versant) mesurés au cours des deux années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008.

date	débit (dm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	pH	Eh (mV)	T (°C)	conductivité (µS.cm <sup>-1</sup> )	O <sub>2</sub> dissous (mg.L <sup>-1</sup> )
17/10/06	21,9	6,6	703	14,0	70	5
15/11/06	29,0	6,4	680	9,4	73	5,4
01/12/06	48,7	6,2	690	7,2	69	6,9
15/12/06	37,0	6,3	740	5,2	72	5,8
10/01/07	77,3	6,2	674	8,3	63	8,6
29/01/07	52,6	6,0	684	3,9	68	7,2
19/02/07	75,1	6,2	737	8,1	62	7,0
06/03/07	135,7	6,2	751	10,6	54	9,4
13/03/07	105,7	6,7	786	12,7	78	9,0
29/03/07	77,7	6,0	683	11,2	51	9,1
10/04/07	42,6	6,2	682	14,1	62	8,5
20/04/07	30,7	6,6	660	16,3	58	6,0
02/05/07	72,0	6,4	739	16,1	50	7,5
14/05/07	37,4	6,6	697	16,9	58	5,8
28/05/07	102,5	6,6	693	14,1	45	8,5
08/06/07	61,7	6,2	705	21,6	89	6,7
26/06/07	48,0	6,8	703	18,1	62	7,3
19/07/07	13,3	7,0	686	22,0	100	5,0
16/08/07	21,6	6,9	658	21,6	72	5,4
07/09/07	20,9	6,9	624	16,8	91	5,1
12/09/07	19,5	6,8	665	17,8	91	6,1
20/09/07	16,5	6,9	617	17,6	77	6,3
03/10/07	34,6	6,4	695	18,5	75	6,4
18/10/07	29,5	6,5	713	13,3	80	6,5
25/10/07	14,5	6,7	684	9,8	78	7,1
06/11/07	21,6	6,3	696	8,7	75	7,5
13/11/07	25,3	7,1	680	6,5	79	6,8
27/11/07	19,6	6,9	660	6,0	77	6,4
06/12/07	66,0	6,0	691	8,8	71	5,9
20/12/07	64,8	6,5	743	4,1	76	5,8
09/01/08	97,9	6,2	750	7,7	63	8,0
24/01/08	65,9	6,2	776	7,2	67	7,3
13/02/08	43,4	6,3	700	5,5	65	7,5
04/03/08	41,0	6,1	694	9,2	67	7,0
27/03/08	69,2	6,5	694	8,3	62	6,8
15/04/08	46,4	6,5	740	12,9	65	6,3
06/05/08	59,1	6,5	748	18,1	62	5,5
02/06/08	67,4	6,2	693	16,9	61	5,7
24/06/08	36,8	6,3	677	24,5	73	5,7
22/07/08	10,7	6,5	694	18,7	102	5,4
13/08/08	18,8	6,6	608	18,6	76	5,1
04/09/08	29,7	6,4	732	16,9	73	5,2
25/09/08	14,5	6,7	665	13,8	74	5,7
16/10/08	14,3	6,2	703	15,1	74	5,2
28/10/08	23,2	6,7	685	10,2	76	5,8
20/11/08	42,4	6,4	667	9,4	72	5,8
26/11/08	-	6,4	639	6,1	69	6,4
02/12/08	-	6,0	701	4,6	72	6,5
12/12/08	49,9	6,0	731	4,2	68	6,3

**Annexe III (suite).** Analyses physico-chimiques des eaux de surface (ruisseau principal drainant le bassin versant) au cours de l'année hydrologique 2006-2007. Les concentrations en éléments majeurs sont exprimées en  $mg.L^{-1}$  et celles des éléments mineurs et traces en  $\mu g.L^{-1}$ .

date	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mn	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	AsT	As(III)	FeT	Fe(II)
17/10/06	7,19	<0,01	1,86	1,75	3,24	7,28	<0,01	3,39	<0,01	1,64	19,0	<0,1	<0,1	1,2	<0,1	0,7	1,1	8,7	23,0	-	340	-
15/11/06	7,09	0,17	2,09	1,70	3,14	7,24	<0,01	7,48	<0,01	1,87	32,0	0,2	76,0	0,9	<0,1	0,5	0,9	5,9	31,0	-	480	-
01/12/06	5,77	0,20	2,16	1,51	2,84	6,08	<0,01	4,53	<0,01	2,67	55,0	0,5	0,2	1,7	<0,1	1,1	0,5	6,4	13,0	-	290	-
15/12/06	6,22	0,12	1,88	1,65	3,06	6,57	<0,01	5,18	<0,01	2,45	25,0	0,2	0,3	1,5	<0,1	1,2	0,4	35,0	12,0	-	300	-
10/01/07	5,94	0,02	1,74	1,28	2,38	6,60	<0,01	3,53	<0,01	2,72	29,0	0,3	0,2	1,5	<0,1	1,1	1,2	14,0	11,0	-	220	-
29/01/07	6,18	0,02	1,56	1,43	2,72	6,64	<0,01	6,07	<0,01	2,59	28,0	2,1	<0,1	1,6	<0,1	1,2	2,1	15,0	13,0	-	240	-
19/02/07	6,00	<0,01	1,40	1,24	2,34	6,75	<0,01	3,86	<0,01	2,68	24,0	<0,1	<0,1	1,9	<0,1	0,8	1,1	10,0	11,0	-	190	-
06/03/07	5,15	0,04	1,30	1,11	2,08	5,73	<0,01	2,51	<0,01	2,80	34,0	0,4	0,2	1,1	<0,1	0,8	0,3	3,3	11,0	-	180	-
13/03/07	5,57	0,01	1,32	1,25	2,39	6,02	<0,01	3,14	<0,01	2,79	33,0	0,3	0,2	1,2	<0,1	0,7	0,3	2,4	12,0	-	70	-
29/03/07	5,88	<0,01	1,29	1,28	2,50	6,08	<0,01	3,22	<0,01	2,56	33,0	0,3	0,2	1,4	<0,1	0,8	0,3	2,2	14,0	-	200	-
10/04/07	6,31	<0,01	1,42	1,40	2,67	6,26	<0,01	3,38	<0,01	2,52	31,0	0,2	0,2	0,7	0,1	0,6	0,3	40,0	22,0	-	410	-
20/04/07	6,01	0,02	1,32	1,50	2,92	6,11	<0,01	2,94	<0,01	2,54	18,0	0,1	0,1	0,9	<0,1	0,8	0,3	<0,1	20,0	-	310	-
02/05/07	5,76	0,01	1,41	1,51	2,88	5,84	<0,01	2,61	<0,01	2,07	44,0	0,3	0,1	0,9	0,1	0,8	0,2	<0,1	19,0	-	260	-
14/05/07	6,04	0,02	1,35	1,54	2,89	5,96	<0,01	2,91	<0,01	2,09	30,0	0,2	0,1	1,1	0,1	1,2	0,3	1,1	21,0	-	290	-
28/05/07	5,79	0,05	1,44	1,61	3,25	6,14	<0,01	2,30	<0,01	1,83	66,0	0,5	0,2	1,1	0,1	0,9	0,2	3,7	18,0	-	280	-
08/06/07	6,21	0,03	1,43	1,56	3,06	6,21	<0,01	2,98	<0,01	1,57	5,0	0,1	0,1	0,8	0,1	0,8	0,2	<0,1	24,0	-	380	-
26/06/07	5,82	0,03	1,78	1,54	3,12	6,42	<0,01	2,50	<0,01	1,51	54,0	0,3	0,2	1,7	0,1	1,0	0,2	4,2	19,0	-	310	-
19/07/07	6,43	0,05	1,73	1,66	3,17	5,86	<0,01	2,88	<0,01	1,81	4,0	0,1	0,2	1,1	0,1	0,8	0,7	1,4	52,0	-	1280	-
16/08/07	6,88	<0,01	1,86	1,67	3,20	7,60	<0,01	3,70	<0,01	1,38	3,1	0,1	0,2	5,8	0,1	0,7	1,6	1,1	29,0	-	480	-
07/09/07	7,03	0,03	1,95	1,65	3,14	7,90	<0,01	3,07	<0,01	1,39	2,8	0,1	0,3	1,3	0,1	0,9	0,4	1,2	36,0	-	840	-
12/09/07	7,04	0,01	1,83	1,62	3,05	7,75	<0,01	3,65	<0,01	1,43	10,0	0,1	0,2	0,8	0,1	0,8	0,3	<0,1	31,0	-	1280	-
20/09/07	7,06	0,02	1,90	1,70	3,18	7,75	<0,01	3,99	<0,01	1,46	19,0	0,1	0,4	1,4	0,1	0,9	0,3	10,0	24,0	-	1230	-
03/10/07	7,05	0,02	1,83	1,63	3,02	7,79	<0,01	4,23	<0,01	1,42	22,0	0,1	0,1	0,6	0,1	0,6	0,3	<0,1	21,0	-	460	-
18/10/07	6,99	0,04	1,89	1,62	3,04	8,12	<0,01	4,44	<0,01	1,48	32,0	0,2	0,1	0,8	<0,1	0,6	0,5	<0,1	25,0	-	850	-
25/10/07	7,02	0,04	1,75	1,58	2,97	7,88	<0,01	4,66	<0,01	1,57	21,0	0,1	0,1	0,7	0,1	0,5	0,4	<0,1	25,0	-	830	-
06/11/07	7,22	0,02	1,77	1,46	2,73	8,18	<0,01	3,51	<0,01	1,86	38,1	0,2	0,6	2,5	<0,1	1,7	0,6	5,3	14,6	1,2	930	142
13/11/07	7,95	0,02	2,01	1,69	3,10	7,59	<0,01	4,85	<0,01	1,78	25,3	<0,1	<0,1	0,9	<0,1	0,6	0,3	2,3	12,0	1,1	250	59
27/11/07	7,67	0,04	2,22	1,60	2,89	8,47	<0,01	3,71	<0,01	1,95	27,5	<0,1	0,4	1,1	<0,1	0,9	0,4	66,4	17,1	1,3	830	149
06/12/07	7,21	0,04	2,25	1,49	2,63	7,95	<0,01	8,95	<0,01	1,93	32,1	0,2	0,3	1,4	<0,1	1,1	0,4	4,1	7,5	0,5	77	25
20/12/07	7,82	0,03	2,08	1,64	2,91	8,41	<0,01	4,21	<0,01	2,05	22,7	<0,1	0,4	0,8	<0,1	0,5	0,4	60,0	15,5	-	400	-

**Annexe III (suite).** Analyses physico-chimiques des eaux de surface (ruisseau principal drainant le bassin versant) au cours de l'année hydrologique 2008. Les concentrations en éléments majeurs sont exprimées en  $mg.L^{-1}$  et celles des éléments mineurs et traces en  $\mu g.L^{-1}$ .

date	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mn	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	AsT	As(III)	FeT	Fe(II)
09/01/08	6,34	0,02	1,86	1,29	2,40	7,15	<0,01	3,22	<0,01	1,98	22,2	<0,1	0,4	1,1	<0,1	5,5	0,4	2,2	15,5	1,3	410	43
24/01/08	6,77	0,05	1,86	1,36	2,54	7,28	<0,01	4,02	<0,01	2,00	32,2	0,3	<0,1	1,3	<0,1	0,7	0,3	1,9	9,6	-	200	-
25/01/08	6,85	0,12	1,86	1,37	2,48	7,22	<0,01	3,61	<0,01	2,01	7,0	<0,1	<0,1	1,4	<0,1	0,6	<0,1	9,0	10,2	-	180	-
13/02/08	6,99	0,05	1,77	1,43	2,63	7,30	<0,01	5,11	<0,01	2,12	24,4	<0,1	<0,1	0,7	<0,1	0,9	<0,1	1,5	10,5	0,9	220	24
15/02/08	6,34	0,06	1,68	1,46	2,50	7,10	<0,01	3,94	<0,01	2,21	1,1	<0,1	<0,1	0,7	<0,1	0,6	0,4	6,4	15,0	-	300	-
18/02/08	6,40	0,04	1,67	1,57	2,68	7,04	<0,01	4,27	<0,01	2,05	1,1	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	0,5	0,3	2,1	14,9	-	300	-
23/02/08	6,59	0,04	1,67	1,57	2,72	6,98	<0,01	4,00	<0,01	2,14	0,8	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	0,5	<0,1	1,7	12,5	-	200	-
26/02/08	6,58	0,06	1,65	1,51	2,60	7,07	<0,01	4,24	<0,01	2,09	1,2	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	1,3	0,4	2,1	17,9	-	300	-
02/03/08	6,52	0,12	1,82	1,62	2,73	6,82	<0,01	3,97	<0,01	1,99	1,4	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	0,6	0,3	2,7	15,9	-	250	-
05/03/08	6,39	0,09	1,67	1,54	2,57	6,74	<0,01	3,32	<0,01	2,06	1,1	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	0,5	0,3	1,6	16,7	1,2	350	37
07/03/08	6,50	0,07	1,69	1,59	2,64	6,98	<0,01	4,91	<0,01	2,03	1,2	<0,1	0,1	0,8	<0,1	0,8	0,3	2,7	18,0	-	290	-
10/03/08	6,39	0,06	1,68	1,56	2,70	6,86	<0,01	3,73	<0,01	2,08	0,9	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	0,5	0,2	1,2	14,1	-	300	-
11/03/08	6,20	0,06	1,74	1,49	2,51	6,76	<0,01	3,25	<0,01	2,02	0,7	<0,1	0,1	0,8	<0,1	1,2	0,1	2,1	9,2	-	170	-
14/03/08	6,08	0,05	1,59	1,34	2,29	6,77	<0,01	2,71	<0,01	2,20	1,0	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	0,5	0,2	1,2	13,1	-	200	-
16/03/08	6,19	0,07	1,61	1,43	2,45	6,82	<0,01	2,98	<0,01	2,22	0,7	<0,1	<0,1	0,7	<0,1	0,6	<0,1	1,1	14,6	-	180	-
21/03/08	6,15	<0,01	1,56	1,47	2,51	6,76	<0,01	3,42	<0,01	2,12	28,3	0,4	0,4	2,8	<0,1	2,1	1,2	6,4	24,6	-	780	-
22/03/08	5,76	0,06	1,55	1,35	2,29	6,33	<0,01	2,42	<0,01	2,11	1,3	<0,1	<0,1	0,7	<0,1	0,5	0,2	1,6	12,2	-	220	-
27/03/08	6,07	0,11	1,53	1,42	2,37	6,44	<0,01	2,93	<0,01	2,15	1,0	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	0,5	0,2	1,9	14,4	1,3	250	26
03/04/08	6,24	0,04	1,53	1,48	2,60	6,46	<0,01	2,98	<0,01	2,16	0,6	<0,1	0,2	0,7	<0,1	1,4	0,1	1,1	12,0	-	200	-
05/04/08	6,31	0,03	1,56	1,51	2,50	6,59	<0,01	3,19	<0,01	2,18	0,6	<0,1	0,1	0,6	0,2	1,0	0,1	1,0	11,6	-	210	-
10/04/08	6,19	0,03	1,52	1,51	2,49	6,31	<0,01	2,97	<0,01	2,10	1,0	<0,1	<0,1	0,7	0,1	1,0	0,1	0,7	10,9	-	160	-
14/04/08	6,14	0,03	1,50	1,47	2,53	6,28	<0,01	2,84	<0,01	2,00	3,4	<0,1	<0,1	0,7	<0,1	0,4	<0,1	0,5	11,0	-	110	-
15/04/08	6,10	<0,01	1,40	1,42	2,25	6,00	<0,01	3,20	<0,01	2,20	2,8	<0,1	0,2	0,9	<0,1	0,5	0,2	0,6	13,3	0,8	222	36
16/04/08	6,03	<0,01	1,33	1,41	1,96	5,88	<0,01	3,84	<0,01	2,44	2,1	<0,1	0,1	0,7	0,1	1,2	0,4	2,4	18,4	-	340	-
19/04/08	5,58	<0,01	1,25	1,29	2,08	5,47	<0,01	2,91	<0,01	2,28	1,1	<0,1	0,1	0,9	<0,1	0,9	0,2	1,1	16,9	-	330	-
20/04/08	5,73	<0,01	1,22	1,42	2,23	5,54	<0,01	2,90	<0,01	2,20	1,0	<0,1	0,1	0,7	0,1	0,7	0,2	0,7	16,4	-	360	-
06/05/08	5,91	<0,01	1,25	1,61	2,56	5,50	<0,01	3,25	<0,01	2,24	28,9	0,1	0,2	0,7	<0,1	0,6	0,1	1,2	13,5	1,3	252	50
02/06/08	5,51	<0,01	1,25	1,75	2,88	4,74	<0,01	2,59	<0,01	2,01	94,0	0,6	0,2	0,9	<0,1	1,0	0,1	2,3	14,5	1,2	160	17
03/06/08	5,01	<0,01	2,38	1,73	4,04	4,80	3,84	5,95	<0,01	2,14	2,2	0,1	0,2	1,2	0,1	1,6	1,0	2,2	29,1	-	730	-
24/06/08	6,19	0,03	1,41	2,14	3,64	5,77	<0,01	3,55	<0,01	1,80	88,3	0,5	0,1	0,7	0,1	0,9	0,2	1,5	21,6	2,4	330	68
25/06/08	6,41	<0,01	1,41	2,05	5,06	6,01	<0,01	6,99	<0,01	1,86	3,5	0,1	0,2	0,9	0,1	1,0	1,9	4,1	42,2	-	990	-
29/06/08	6,61	<0,01	1,51	2,24	4,31	6,08	<0,01	5,35	<0,01	1,77	2,8	0,1	0,2	0,8	0,1	1,0	0,7	2,1	51,7	-	1440	-
01/07/08	6,79	<0,01	1,58	2,27	4,32	6,17	<0,01	4,54	<0,01	1,81	3,4	0,1	0,2	0,7	0,1	1,9	0,5	1,9	64,8	-	1610	-
02/07/08	6,58	0,21	1,59	2,26	4,84	6,34	<0,01	7,17	<0,01	1,89	2,6	0,1	0,1	0,8	0,1	1,0	0,6	2,9	58,3	-	1520	-
03/07/08	6,58	<0,01	1,59	2,24	4,63	6,35	<0,01	4,52	<0,01	1,83	3,1	0,1	0,2	0,7	0,1	1,0	0,6	1,9	69,4	-	1810	-
22/07/08	6,88	<0,01	1,44	2,03	3,49	6,36	<0,01	4,81	<0,01	1,51	73,0	0,3	<0,1	0,5	0,1	0,8	2,0	2,2	18,7	2,1	270	49
13/08/08	6,77	<0,01	1,75	1,99	3,41	7,14	<0,01	3,24	<0,01	1,41	115,6	0,6	0,2	0,5	<0,1	0,6	0,3	22,1	26,7	2,9	435	93
04/09/08	6,73	<0,01	1,73	1,81	3,07	7,17	<0,01	3,06	<0,01	1,51	52,0	0,3	0,1	2,9	<0,1	0,6	0,3	68,1	21,4	2,3	450	127
25/09/08	7,13	<0,01	1,73	1,94	3,24	7,03	<0,01	4,27	<0,01	1,72	41,0	0,2	<0,1	0,6	<0,1	0,6	2,1	5,0	23,1	2,4	434	96
16/10/08	7,01	<0,01	1,69	1,84	3,22	6,89	<0,01	4,28	<0,01	1,71	55,8	0,3	0,1	0,4	<0,1	0,5	0,2	3,1	16,3	1,5	241	45
28/10/08	6,74	0,03	1,63	1,89	3,12	7,13	<0,01	4,32	0,76	1,73	49,5	0,3	0,3	0,4	<0,1	0,4	0,2	0,9	14,4	1,4	278	37
29/10/08	7,15	<0,01	1,91	1,95	3,99	7,34	1,63	4,44	<0,01	1,92	0,4	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	0,6	0,0	0,9	14,3	-	110	-
30/10/08	7,02	<0,01	1,70	1,92	3,36	7,19	0,26	4,48	<0,01	1,78	0,6	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	0,6	0,2	0,3	16,0	-	290	-
31/10/08	6,62	<0,01	1,69	1,66	3,01	7,32	0,18	3,87	<0,01	1,78	0,4	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	0,8	0,2	0,6	10,2	-	160	-
02/11/08	6,47	<0,01	1,64	1,38	2,33	7,23	0,22	2,41	<0,01	1,62	0,4	<0,1	0,1	0,8	<0,1	0,6	<0,1	0,4	10,0	-	120	-
05/11/08	6,28	0,01	1,49	1,48	2,77	6,92	0,16	2,50	<0,01	1,84	0,5	<0,1	<0,1	1,0	<0,1	0,6	0,1	0,6	12,4	-	160	-
10/11/08	6,48	<0,01	1,50	1,63	3,10	6,69	0,11	3,47	<0,01	1,90	0,4	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	0,6	0,0	0,4	11,7	-	120	-
11/11/08	6,42	0,35	2,00	1,70	3,13	6,84	0,20	3,49	1,26	2,40	1,4	0,2	0,8	4,6	<0,1	15,7	0,3	10,1	22,7	-	280	-
14/11/08	6,52	0,04	1,59	1,73	3,20	6,74	0,06	4,06	<0,01	1,83	0,5	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	0,5	0,2	0,5	11,2	-	190	-
17/11/08	6,80	0,06	1,63	1,82	3,32	6,85	0,13	4,36	<0,01	1,90	0,6	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	0,4	0,1	0,5	11,8	-	210	-
19/11/08	6,63	0,02	1,72	1,75	3,25	6,93	0,11	4,20	<0,01	1,86	0,7	<0,1	0,1	0,5	<0,1	0,5	0,0	0,3	9,5	-	140	-
22/11/08	6,64	0,03	1,60	1,68	2,96	7,16	0,04	3,58	<0,01	1,84	1,1	<0,1	0,1	0,8	<0,1	0,6	0,3	1,5	18,9	1,0	440	108
24/11/08	6,47	0,06	1,51	1,49	2,70	7,17	0,05	3,97	<0,01	1,78	1,8	<0,1	0,2	0,8	<0,1	0,7	0,4	7,3	17,6	-	440	-
26/11/08	6,52	0,03	1,50	1,50	2,70	7,34	0,13	2,98	<0,01	1,87	1,8	<0,1	0,1	0,6	<0,1	0,5	0,4	2,9	21,4	-	520	-
29/11/08	6,77	0,02	1,53	1,71	5,83	7,37	0,12	3,68	<0,01	2,05	1,4	<0,1	0,1	0,5	<0,1	0,4	0,3	1,9	19,4	-	430	-
04/12/08	5,98	<0,01	1,69	1,47	2,86	7,14	<0,01	3,25	<0,01	2,05	10,6	0,1	0,3	2,2	<0,1	1,4	0,7	3,9	17,4	1,0	470	90
05/12/08	5,38	0,04	1,67	1,28	2,49	6,63	0,17	2,01	<0,01	1,94	1,2	<0,1	0,1	1,0	<0,1	0,7	1,1	2,0	11,1	-	290	-
07/12/08	5,87	0,07	1,77	1																		

**Annexe IV.** Paramètres et analyses physico-chimiques des eaux souterraines au cours des deux années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008. *Les concentrations en éléments majeurs sont exprimées en mg.L<sup>-1</sup> et celles des éléments mineurs et traces en µg.L<sup>-1</sup>.*

date	surface piézométrique (m, NGF)	pH	Eh (mV)	T (°C)	conductivité (µS.cm <sup>-1</sup> )	O <sub>2</sub> dissous (mg.L <sup>-1</sup> )
29/01/07	325,15	5,80	439	8,6	162	2,5
19/02/07	325,90	5,90	443	10,6	167	2,1
13/03/07	326,85	5,80	448	13,9	159	2,3
29/03/07	326,50	5,80	450	12,2	167	3,5
20/04/07	326,15	5,90	451	17,6	164	4,0
14/05/07	325,85	6,00	473	15,3	175	4,6
08/06/07	325,71	5,90	445	16,4	156	4,3
19/07/07	325,66	6,00	400	17,0	180	3,0
16/08/07	325,56	6,00	398	14,1	124	2,0
12/09/07	325,33	5,90	456	14,4	191	2,6
03/10/07	325,16	6,20	434	14,0	123	2,5
13/11/07	324,83	6,10	402	10,4	120	2,3
06/12/07	324,85	6,20	395	12,2	139	3,0
09/01/08	325,60	5,90	380	11,0	169	2,9
13/02/08	325,85	6,20	415	12,0	169	3,7
04/03/08	325,85	5,90	398	8,6	160	1,8
15/04/08	326,06	6,10	417	11,8	158	2,5
06/05/08	326,37	5,90	435	13,2	147	2,7
02/06/08	326,58	5,87	436	14,2	144	2,2
24/06/08	326,20	5,80	436	19,1	139	1,7
22/07/08	325,70	6,04	398	17,0	201	1,6
13/08/08	325,43	6,10	416	14,1	136	2,3
04/09/08	325,24	6,30	425	14,7	182	4,7
25/09/08	325,02	6,20	417	13,4	131	3,6
16/10/08	324,84	5,90	421	13,5	128	1,5
28/10/08	324,75	6,10	423	11,3	124	2,8
20/11/08	324,68	6,00	425	10,6	128	2,3
12/12/08	325,20	5,80	413	9,3	121	2,2

date	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mn	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	AsT	As(III)	FeT	Fe(II)
29/01/07	8,05	2,27	3,18	1,41	4,74	7,05	<0,01	0,68	0,27	1,47	141	2,6	0,7	3,2	0,2	6,2	16,0	33,0	215	-	1010	-
19/02/07	8,41	2,28	3,00	1,45	6,75	6,96	<0,01	0,54	0,00	0,82	149	2,6	0,5	1,1	0,1	6,6	28,0	25,0	193	-	1110	-
13/03/07	8,24	4,15	3,05	1,48	5,46	6,87	<0,01	0,40	0,93	0,34	149	2,5	0,5	2,3	0,0	6,3	31,0	18,0	138	-	1130	-
29/03/07	8,18	7,49	6,19	1,58	5,46	7,04	<0,01	0,08	2,07	0,12	300	2,5	0,6	3,1	0,0	6,3	22,0	16,0	108	-	1330	-
20/04/07	9,64	4,82	2,73	1,64	5,29	7,05	<0,01	<0,01	0,58	0,53	222	2,6	0,8	2,6	0,1	6,8	25,0	50,0	115	-	1409	-
14/05/07	9,80	5,31	3,08	1,68	5,12	6,87	<0,01	<0,01	1,49	0,00	216	2,6	0,7	1,6	0,1	6,5	20,0	45,0	111	-	1435	-
08/06/07	7,62	5,23	2,61	1,61	4,81	8,79	<0,01	8,52	1,11	0,07	217	2,6	0,5	1,2	<0,1	6,3	25,0	16,0	108	-	1435	-
19/07/07	8,30	4,50	3,00	1,47	5,75	8,70	0,10	3,00	0,90	0,10	210	2,5	0,5	1,1	<0,1	6,0	54,0	16,5	109	-	1350	-
16/08/07	7,20	4,77	2,38	1,45	5,23	8,68	<0,01	0,10	0,48	0,11	200	2,4	0,5	1,0	<0,1	5,8	22,0	17,0	110	-	1274	-
12/09/07	7,49	4,81	2,45	1,48	6,05	8,91	0,12	1,00	0,82	0,10	201	2,4	0,5	4,0	<0,1	5,9	54,0	32,0	106	-	1280	-
03/10/07	7,01	4,95	2,43	1,45	5,60	8,51	0,08	0,25	0,68	0,40	195	2,2	0,5	1,6	<0,1	5,4	28,0	12,0	109	-	760	-
13/11/07	7,41	2,25	2,41	1,46	5,14	8,71	<0,01	0,52	0,00	0,46	223	2,3	0,4	2,5	<0,1	6,2	36,8	37,7	136	91	599	513
06/12/07	7,83	3,15	2,62	1,42	5,16	8,88	<0,01	1,60	0,00	0,67	195	2,5	0,6	2,6	<0,1	6,4	76,5	55,1	207	170	1063	800
09/01/08	8,92	9,30	3,64	1,57	6,05	8,91	<0,01	0,70	2,98	0,11	187	2,4	0,6	2,8	<0,1	8,8	31,1	15,2	71	22	1580	1200
13/02/08	7,82	8,70	3,56	1,45	5,67	9,29	<0,01	0,28	4,10	0,37	163	2,3	0,4	2,1	<0,1	6,2	22,7	9,5	40	15	1030	580
04/03/08	7,38	8,93	3,18	1,44	5,70	8,10	<0,01	0,30	3,48	0,32	177	2,1	0,4	1,2	<0,1	6,0	23,4	14,7	43	20	870	550
15/04/08	7,01	8,69	3,09	1,41	5,42	7,89	<0,01	1,79	3,62	0,77	147	1,6	0,3	1,3	<0,1	4,6	17,0	11,3	65	36	820	610
06/05/08	6,86	8,48	2,97	1,39	5,26	7,83	<0,01	0,62	3,08	0,73	142	1,5	0,3	1,2	<0,1	4,2	19,8	14,0	67	22	790	609
02/06/08	8,09	7,41	2,70	1,30	5,25	6,92	<0,01	0,42	1,79	0,53	138	1,5	0,4	1,1	<0,1	4	22,8	9,2	83	45	740	650
24/06/08	7,83	8,98	2,93	1,32	5,26	7,00	<0,01	0,31	1,98	0,68	138	1,6	0,3	1,3	<0,1	4,6	19,9	14,7	104	97	610	599
22/07/08	8,30	4,98	7,47	1,47	5,74	6,95	20,49	2,96	2,93	0,55	143	1,6	0,4	1,5	<0,1	7,6	3,7	15,1	124	113	630	622
13/08/08	7,90	8,18	3,12	1,25	4,75	6,70	<0,01	<0,01	3,18	0,39	135	1,5	0,4	1,1	<0,1	5	6,4	15,6	131	114	690	623
04/09/08	9,26	6,06	7,10	1,52	6,89	9,03	8,09	1,59	1,67	0,51	199	1,5	0,6	8	0,2	7,8	6,2	49,0	179	136	216	177
25/09/08	7,60	7,58	3,06	1,25	4,79	5,11	<0,01	0,27	1,40	0,87	136	1,5	0,2	1,8	<0,1	4,8	6,1	20,2	176	150	240	180
16/10/08	7,53	7,36	2,85	1,19	4,94	6,67	<0,01	0,39	2,49	1,37	134	1,6	0,2	1,6	<0,1	5	5,6	23,9	188	176	300	198
28/10/08	7,58	7,55	2,90	1,21	4,50	6,55	<0,01	0,24	2,60	1,48	118	1,5	0,2	1,3	<0,1	4,4	4,6	29,6	186	138	273	177
20/11/08	7,65	7,64	2,94	1,18	4,38	6,71	<0,01	0,24	2,61	1,54	127	1,6	0,3	1,3	0,5	4,7	5,9	40,0	192	147	350	300
12/12/08	7,45	6,61	2,81	1,28	4,25	6,62	<0,01	0,21	2,53	1,73	124	1,7	0,3	1,7	0,4	5,3	6,4	60,7	211	187	220	160

**Annexe V.** Paramètres et analyses physico-chimiques des eaux « de mine » au cours des deux années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008. Les concentrations en éléments majeurs sont exprimées en  $mg.L^{-1}$  et celles des éléments mineurs et traces en  $\mu g.L^{-1}$ .

date	débit ( $dm^3.s^{-1}$ )	pH	Eh (mV)	T (°C)	conductivité ( $\mu S.cm^{-1}$ )	O <sub>2</sub> dissous ( $mg.L^{-1}$ )
17/10/06	0,96	6,2	680	11,3	47	5,7
02/05/07	2,70	6,4	734	11,8	44	6,3
18/10/07	1,43	6,1	674	12,4	46	6,5
20/12/07	2,15	6,0	747	11,0	47	5,1
13/02/08	1,49	5,9	750	13,4	43	6,6
15/04/08	1,85	5,9	761	11,8	44	6,3
06/05/08	2,24	5,6	735	11,9	43	6,3
02/06/08	2,58	5,6	699	12,0	43	5,8
24/06/08	3,51	5,8	814	13,7	44	5,8
13/08/08	1,76	5,3	683	12,5	46	5,7
04/09/08	1,32	6,2	780	12,5	45	5,8
25/09/08	1,23	5,7	679	12,4	46	5,8
16/10/08	0,91	6,0	687	12,2	47	5,6
28/10/08	0,66	5,7	697	11,5	48	6,0
20/11/08	0,82	5,8	715	11,3	50	5,7
12/12/08	1,08	5,4	745	10,6	46	6,4

date	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mn	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	AsT	As(III)	FeT	Fe(II)
17/10/06	6,68	<0,01	1,73	0,50	0,91	3,19	<0,01	0,70	<0,01	2,51	1,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	5,1	104	-	20,0	-
02/05/07	6,41	0,01	1,89	0,46	1,04	3,22	<0,01	0,58	<0,01	2,00	0,9	<0,1	0,2	0,3	<0,1	0,4	0,1	7,5	114	-	10,0	-
18/10/07	5,98	0,01	1,51	0,42	0,92	4,43	<0,01	0,66	<0,01	2,02	3,8	<0,1	0,2	0,5	<0,1	0,5	<0,1	3,6	120	-	30,0	-
20/12/07	6,52	<0,01	1,67	0,45	1,00	4,83	<0,01	0,88	<0,01	2,35	1,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	3,6	116	1,5	10,0	1,0
13/02/08	6,51	<0,01	1,65	0,43	0,97	4,69	<0,01	0,65	<0,01	2,13	0,7	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	0,5	<0,1	3,6	108	1,3	10,0	1,0
15/04/08	6,03	<0,01	1,56	0,46	1,03	4,26	<0,01	0,70	<0,01	1,93	0,7	<0,1	0,1	0,1	<0,1	0,5	<0,1	10,5	109	1,3	30,0	10,0
06/05/08	5,97	<0,01	1,55	0,46	1,00	4,21	<0,01	0,53	<0,01	1,80	1,2	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	3,7	99	1,3	3,2	0,1
02/06/08	7,08	<0,01	1,55	0,29	0,64	3,73	<0,01	0,33	<0,01	1,68	0,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	2,6	98	1,2	1,0	0,1
24/06/08	7,08	<0,01	1,49	0,33	0,69	3,80	0,02	0,50	<0,01	1,74	1,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,4	0,4	4,0	97	1,2	4,1	1,5
13/08/08	7,12	<0,01	1,58	0,35	0,68	3,76	0,01	0,26	<0,01	1,88	1,1	<0,1	0,1	0,8	<0,1	0,7	<0,1	4,6	101	1,3	2,2	0,7
04/09/08	7,16	<0,01	1,58	0,40	0,76	3,76	0,01	2,54	<0,01	1,95	0,9	<0,1	<0,1	0,6	<0,1	0,5	<0,1	3,3	104	1,3	1,0	0,1
25/09/08	7,33	<0,01	1,62	0,42	0,90	3,84	<0,01	0,64	<0,01	2,08	1,2	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	0,5	<0,1	3,3	109	1,4	1,2	0,1
16/10/08	7,68	<0,01	1,64	0,42	0,73	3,72	<0,01	0,58	<0,01	2,12	1,2	<0,1	0,1	0,7	<0,1	0,5	0,3	6,8	112	1,5	5,4	0,8
28/10/08	7,55	<0,01	1,68	0,41	0,77	3,70	<0,01	0,71	<0,01	2,13	0,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	3,8	110	1,4	10,0	0,9
20/11/08	7,57	<0,01	1,64	0,41	0,78	3,73	<0,01	0,66	<0,01	2,28	1,2	<0,1	<0,1	1,3	0,3	0,7	<0,1	2,9	105	1,2	20,0	9,0
12/12/08	7,49	<0,01	1,61	0,41	0,80	2,97	<0,01	0,47	<0,01	1,75	0,9	<0,1	<0,1	0,2	0,2	0,8	<0,1	3,3	108	1,3	10,0	1,0

**Annexe VI.** Paramètres et analyses physico-chimiques des eaux de la zone humide 1 au cours des deux années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008. *Les concentrations en éléments majeurs sont exprimées en mg.L<sup>-1</sup> et celles des éléments mineurs et traces en µg.L<sup>-1</sup>.*

date	débit (dm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	pH	Eh (mV)	T (°C)	conductivité (µS.cm <sup>-1</sup> )	O <sub>2</sub> dissous (mg.L <sup>-1</sup> )
10/01/07	5,40	5,9	628	8,0	47	7,1
29/01/07	2,40	6,2	695	3,7	36	6,7
13/03/07	3,50	6,1	549	12,7	34	6,5
29/03/07	3,85	5,9	590	11,7	26	7,3
10/04/07	3,00	6,5	670	13,6	46	7,0
02/05/07	1,62	6,0	596	15,3	45	6,0
26/06/07	0,12	5,1	654	18,5	112	5,6
07/09/07	1,50	6,2	518	19,6	96	3,3
18/10/07	0,01	6,2	553	11,7	86	5,3
06/11/07	0,98	6,3	582	9,2	50	6,1
27/11/07	0,63	6,4	521	5,7	52	5,7
06/12/07	6,70	6,2	627	9,4	53	5,6
09/01/08	4,13	6,0	692	7,4	47	7,4
13/02/08	1,53	6,4	690	7,3	44	7,1
04/03/08	2,54	6,0	688	8,5	47	7,0
27/03/08	3,58	6,2	587	8,0	44	6,6
15/04/08	3,15	6,1	754	12,7	45	5,9
06/05/08	1,26	6,0	660	18,4	45	5,1
02/06/08	4,24	6,0	710	16,3	47	4,6
24/06/08	0,21	5,4	523	20,8	121	3,0
22/07/08	0,01	6,6	541	16,3	96	4,0
13/08/08	0,29	5,4	531	18,6	94	3,6
04/09/08	1,51	6,2	588	15,2	65	4,5
25/09/08	0,01	6,4	519	12,5	113	3,7
16/10/08	0,21	5,3	559	14,8	82	4,8
28/10/08	0,17	6,2	513	9,3	78	5,2
20/11/08	0,33	6,0	583	8,3	69	3,8
12/12/08	1,20	5,4	600	2,1	46	5,2

date	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mn	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	AsT	As(III)	FeT	Fe(II)
10/01/07	5,29	0,04	1,72	0,84	1,60	3,57	<0,01	1,72	<0,01	4,35	13	0,2	0,2	1,3	0,1	1,6	0,4	9,1	18,0	-	110	-
29/01/07	5,18	0,04	1,41	0,84	1,61	3,37	<0,01	0,93	<0,01	4,16	26	0,4	0,2	1,2	0,1	0,8	0,4	7,3	21,0	-	250	-
13/03/07	4,37	0,04	1,16	0,68	1,28	5,10	<0,01	0,67	0,40	2,71	23	0,3	0,2	0,9	<0,1	1,1	0,2	5,4	18,0	-	170	-
29/03/07	4,57	0,03	1,11	0,78	1,45	3,26	<0,01	0,40	<0,01	2,44	43	0,7	0,1	0,7	<0,1	0,8	0,1	3,6	13,0	-	200	-
10/04/07	6,12	<0,01	0,85	0,89	1,61	3,37	<0,01	0,09	<0,01	2,05	79	1,2	0,2	1,0	0,1	0,9	0,4	51,6	52,0	-	1370	-
02/05/07	4,54	0,04	1,27	1,06	1,97	2,99	<0,01	0,19	<0,01	2,05	152	1,9	0,2	0,7	0,1	1,1	0,1	3,0	24,0	-	340	-
26/06/07	4,68	0,03	1,12	1,51	3,30	4,59	<0,01	0,00	0,03	0,37	1222	11,0	0,3	0,5	0,1	3,0	0,4	51,0	169,0	-	8500	-
07/09/07	5,63	0,04	0,87	1,86	4,52	4,82	<0,01	0,17	<0,01	0,36	907	9,4	0,3	0,9	<0,1	1,7	0,1	4,6	5,9	-	680	-
18/10/07	5,71	0,03	1,65	1,05	2,23	5,79	<0,01	2,79	<0,01	1,51	430	4,5	0,2	1,5	<0,1	1,0	0,1	3,5	4,9	-	360	-
06/11/07	5,58	0,02	1,50	0,66	1,18	5,21	<0,01	0,13	<0,01	2,92	48	0,6	0,2	0,8	<0,1	0,7	<0,1	2,5	6,6	2,4	240	150
27/11/07	6,11	<0,01	1,70	0,84	1,34	5,92	<0,01	0,28	<0,01	3,55	30	0,4	0,3	1,4	<0,1	0,6	0,4	47,0	14,4	3,8	460	303
06/12/07	5,98	<0,01	2,30	0,79	1,32	6,35	<0,01	0,74	<0,01	3,63	16	<0,1	<0,1	0,7	<0,1	0,6	<0,1	1,6	10,2	0,7	60	40
09/01/08	5,03	0,02	1,79	0,87	1,43	6,00	<0,01	0,57	<0,01	2,79	20	0,3	<0,1	1,0	<0,1	0,7	<0,1	4,3	8,1	0,8	90	34
13/02/08	5,24	0,06	1,59	0,86	1,44	5,57	<0,01	0,59	<0,01	2,66	20	0,3	<0,1	0,5	<0,1	0,5	<0,1	2,5	7,0	0,7	90	25
04/03/08	4,73	<0,01	1,63	0,96	1,52	5,13	<0,01	0,60	<0,01	2,21	21	0,3	0,1	0,5	<0,1	0,7	<0,1	2,3	7,8	0,6	97	28
27/03/08	4,60	<0,01	1,38	0,86	1,43	4,63	<0,01	0,36	<0,01	2,59	17	0,2	0,1	0,8	<0,1	0,9	<0,1	3,2	9,1	1,0	122	53
15/04/08	4,59	<0,01	1,18	0,90	1,47	4,22	<0,01	0,70	<0,01	2,47	38	0,5	0,3	0,5	<0,1	0,7	<0,1	3,6	11,8	2,3	88	15
06/05/08	4,40	<0,01	1,24	1,04	1,98	4,12	<0,01	0,34	<0,01	1,90	74	0,9	0,2	0,7	<0,1	1,0	<0,1	4,1	12,4	1,3	123	56
02/06/08	3,95	<0,01	1,12	1,14	1,90	3,43	<0,01	0,39	<0,01	1,87	183	1,7	0,3	0,7	<0,1	1,1	0,1	2,2	13,7	1,9	219	34
24/06/08	4,40	<0,01	0,42	2,39	5,76	2,46	<0,01	0,06	<0,01	0,27	2140	17,9	0,3	0,3	<0,1	3,3	0,1	4,9	62,4	53,3	13100	10546
22/07/08	5,29	<0,01	0,51	1,58	3,38	3,18	<0,01	0,00	<0,01	0,30	570	4,5	<0,1	0,2	<0,1	1,2	<0,1	2,9	4,4	2,3	117	70
13/08/08	6,36	<0,01	1,60	1,19	2,86	4,09	<0,01	0,00	<0,01	1,34	767	5,0	0,4	1,2	0,1	11,3	0,1	3,8	126,2	89,1	7780	6350
04/09/08	5,83	<0,01	1,93	0,83	1,84	4,21	<0,01	3,48	<0,01	2,14	257	2,1	0,1	0,4	<0,1	0,7	<0,1	2,9	24,0	15,0	4130	2224
25/09/08	5,51	<0,01	0,22	1,25	3,16	3,80	<0,01	0,01	<0,01	1,40	327	11,1	0,1	<0,1	<0,1	1,6	<0,1	3,1	8,1	4,7	138	106
16/10/08	6,51	<0,01	1,91	1,25	2,59	8,89	<0,01	0,01	<0,01	1,11	1060	4,5	0,1	0,1	<0,1	1,3	<0,1	4,3	79,1	57,0	5855	4638
28/10/08	6,56	<0,01	1,45	1,08	2,19	9,27	<0,01	0,04	<0,01	1,27	480	3,8	0,2	0,8	<0,1	1,0	<0,1	3,8	63,9	45,0	4750	3608
20/11/08	5,69	0,02	1,56	1,20	1,93	7,36	<0,01	0,07	<0,01	1,19	204	2,7	<0,1	0,5	<0,1	1,3	<0,1	4,8	33,4	20,7	1530	1280
12/12/08	4,67	<0,01	1,25	0,80	1,39	5,01	<0,01	0,46	<0,01	2,55	43	0,9	0,9	1,1	0,5	0,1	0,1	2,6	6,3	2,4	220	83

**Annexe VII.** Paramètres et analyses physico-chimiques des eaux de la zone humide 2 au cours des deux années hydrologiques 2006-2007 et 2007-2008. *Les concentrations en éléments majeurs sont exprimées en mg.L<sup>-1</sup> et celles des éléments mineurs et traces en µg.L<sup>-1</sup>.*

date	débit (dm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	pH	Eh (mV)	T (°C)	conductivité (µS.cm <sup>-1</sup> )	O <sub>2</sub> dissous (mg.L <sup>-1</sup> )
13/03/07	0,54	4,9	622	13,0	64	7,1
02/05/07	0,84	5,4	611	12,3	60	6,9
07/09/07	0,03	5,5	564	15,3	85	4,9
09/01/08	0,5	5,7	588	8,1	67	6,5
13/02/08	0,21	5,4	700	8,6	63	6,4
27/03/08	0,45	6,0	546	7,3	62	7,0
15/04/08	0,75	5,7	754	10,1	60	6,7
06/05/08	0,48	5,7	661	14,1	60	6,1
02/06/08	1,40	5,3	679	15,0	58	5,0
24/06/08	0,53	5,6	594	17,5	70	4,4
22/07/08	0,20	5,6	566	17,2	108	5,3
13/08/08	0,01	5,4	556	17,6	90	4,6
04/09/08	0,01	5,6	539	14,7	77	5,1
20/11/08	0,01	5,4	495	8,7	69	5,5
12/12/08	0,02	5,4	535	4,8	65	5,7

date	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mn	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	AsT	As(III)	FeT	Fe(II)
13/03/07	6,67	0,01	1,77	1,81	2,16	5,77	<0,01	2,29	<0,01	12,25	15	0,6	0,2	1,8	<0,1	10,0	0,6	56	7,4	-	90	-
02/05/07	6,08	<0,01	1,79	1,38	1,68	5,20	<0,01	0,29	<0,01	7,93	53	2,0	0,5	3,2	0,1	11,0	0,8	28	42,0	-	820	-
07/09/07	6,94	0,46	2,06	2,06	2,21	7,48	<0,01	1,06	<0,01	0,51	110	2,5	0,9	2,6	0,1	8,4	0,6	4	64,0	-	2030	-
09/01/08	6,09	0,04	2,24	1,69	1,96	7,53	<0,01	3,41	<0,01	9,11	30	0,9	0,2	1,7	<0,1	7,3	0,4	23	8,3	1,3	340	117
13/02/08	6,35	<0,01	1,51	1,59	1,70	7,62	<0,01	2,24	<0,01	10,54	20	0,7	<0,1	1,4	<0,1	6,8	0,4	21	11,7	1,6	410	168
27/03/08	5,92	<0,01	1,33	1,47	1,63	6,82	<0,01	1,08	<0,01	9,32	14	0,5	0,3	1,1	<0,1	5,5	0,2	14	8,0	1,5	198	95
15/04/08	6,11	<0,01	1,28	1,48	1,54	6,85	<0,01	0,30	<0,01	8,93	13	0,4	0,2	1,1	<0,1	5,6	0,3	13	13,4	5,7	332	125
06/05/08	5,97	<0,01	1,35	1,41	1,57	6,71	<0,01	1,45	<0,01	8,93	11	0,4	0,3	1,1	<0,1	6,2	0,1	14	14,1	1,4	147	89
02/06/08	5,66	<0,01	1,28	1,65	1,78	5,96	<0,01	1,19	<0,01	9,00	13	0,5	0,2	1,2	<0,1	6,8	0,3	15	16,6	4,8	321	122
24/06/08	6,06	<0,01	1,30	1,68	1,72	6,38	<0,01	0,93	<0,01	7,86	24	0,7	0,4	1,4	<0,1	8,7	0,4	15	34,9	21,2	850	658
22/07/08	6,57	0,01	1,95	1,73	1,66	6,70	<0,01	0,63	<0,01	1,66	81	2,0	0,7	1,2	<0,1	11,8	<0,1	6	16,3	8,3	320	310
13/08/08	6,40	0,38	2,99	2,80	2,83	7,25	<0,01	0,55	<0,01	0,93	208	4,6	0,8	1,0	<0,1	12,2	0,6	51	107,4	85,4	2940	1166
04/09/08	5,97	0,29	2,90	2,31	2,31	6,38	<0,01	0,79	<0,01	2,66	105	2,0	0,4	1,1	<0,1	6,1	0,2	8	24,3	13,9	570	360
20/11/08	6,10	0,10	2,01	2,00	1,83	6,22	<0,01	0,37	0,08	1,84	107	2,2	0,5	2,6	0,2	7,8	0,3	10	34,0	25,8	950	390
12/12/08	5,30	0,03	1,89	1,88	1,85	5,97	<0,01	2,29	<0,01	6,96	35	0,8	0,3	1,2	0,2	5,8	0,2	14	8,2	4,4	390	117

**Annexe VIII.** Paramètres physico-chimiques des eaux de ruissellement et des solutions de sol au cours de l'année 2008.

date	horizon	pH	conductivité ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )
15/04/08	ruissellement	4,7	63
06/05/08	ruissellement	4,6	60
02/06/08	ruissellement	4,3	65
24/06/08	ruissellement	4,9	70
22/07/08	ruissellement	4,8	55
13/08/08	ruissellement	4,7	62
04/09/08	ruissellement	4,6	58
25/09/08	ruissellement	4,5	60
16/10/08	ruissellement	4,6	58
28/10/08	ruissellement	4,7	57
20/11/08	ruissellement	4,8	66
12/12/08	ruissellement	4,7	61
02/02/09	ruissellement	4,6	60
15/04/08	0-5cm	4,7	65
06/05/08	0-5cm	4,6	61
02/06/08	0-5cm	4,5	71
24/06/08	0-5cm	4,8	65
25/09/08	0-5cm	4,5	70
20/11/08	0-5cm	4,9	56
24/01/08	5-25cm	4,7	23
15/04/08	5-25cm	4,8	20
06/05/08	5-25cm	5,0	22
02/06/08	5-25cm	4,7	20
25/09/08	5-25cm	4,5	25
20/11/08	5-25cm	4,6	23
24/01/08	55-80cm	4,9	12
13/02/08	55-80cm	4,7	20
27/03/08	55-80cm	5,0	11
15/04/08	55-80cm	5,0	10
06/05/08	55-80cm	5,0	19
02/06/08	55-80cm	4,7	10
25/09/08	55-80cm	4,8	13
20/11/08	55-80cm	5,0	16
27/11/07	100-135cm	5,2	19
24/01/08	100-135cm	5,0	15
13/02/08	100-135cm	5,1	10
27/03/08	100-135cm	5,5	20
15/04/08	100-135cm	5,5	15
06/05/08	100-135cm	4,9	20
20/11/08	100-135cm	5,2	17
27/11/07	135-165cm	5,0	19
24/01/08	135-165cm	5,1	17
13/02/08	135-165cm	5,5	16
27/03/08	135-165cm	5,4	18
15/04/08	135-165cm	5,3	16
06/05/08	135-165cm	5,0	15
02/06/08	135-165cm	5,4	10
25/09/08	135-165cm	5,3	18
20/11/08	135-165cm	5,2	18



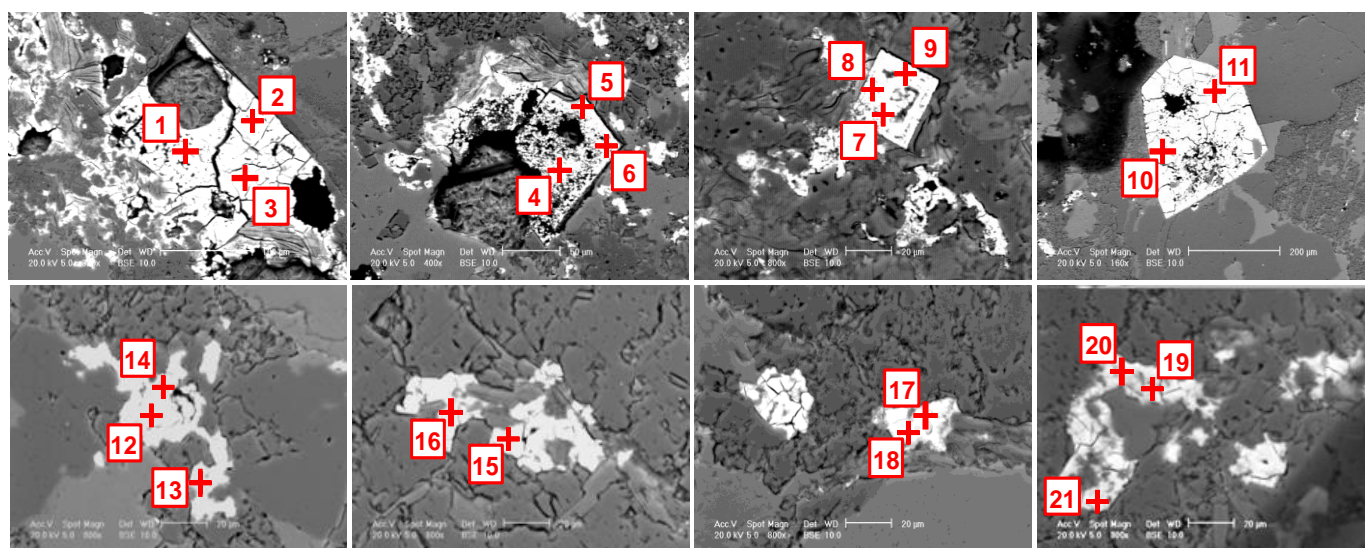
**Annexe IX.** Analyses physico-chimiques des eaux de ruissellement et des solutions de sol des horizons de 0 à 25 cm au cours de l'année hydrologiques 2007-2008. *Les concentrations en éléments majeurs sont exprimées en mg.L<sup>-1</sup> et celles des éléments mineurs et traces en µg.L<sup>-1</sup>.*

date	horizon	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mn	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	As	Fe	C <sub>org</sub>
15/04/08	ruissellement	1,28	2,16	1,67	0,67	0,35	1,56	<0,01	0,82	2,51	1,57	125	0,2	0,2	4,1	<0,1	0,4	1,6	6,7	100,6	167	14,0
06/05/08	ruissellement	0,82	1,91	1,82	0,22	0,67	1,69	0,02	1,31	<0,01	1,15	63,3	<0,1	0,2	1,3	<0,1	0,4	2,0	27,4	69,9	106	13,2
02/06/08	ruissellement	0,55	2,86	2,37	0,14	0,36	0,78	0,02	0,71	0,89	1,30	50,1	<0,1	0,2	1,2	<0,1	0,3	1,8	2,3	110,7	234	14,4
24/06/08	ruissellement	2,07	3,62	6,41	0,80	2,20	4,55	<0,01	0,39	3,21	4,59	128	0,2	0,3	4,4	<0,1	0,9	5,6	10,5	354,6	1370	31,1
22/07/08	ruissellement	2,03	3,97	6,47	0,71	1,32	4,52	<0,01	0,59	3,58	4,22	117	0,1	0,4	1,8	<0,1	0,7	4,6	9,6	103,6	311	29,4
13/08/08	ruissellement	0,84	2,72	4,29	0,18	0,32	1,80	<0,01	1,50	0,83	1,56	47,4	<0,1	0,1	2,1	<0,1	0,4	2,8	11,6	73,0	121	19,3
04/09/08	ruissellement	0,75	1,63	3,93	0,18	0,31	1,54	<0,01	2,47	0,32	1,76	74,8	<0,1	0,2	1,3	<0,1	0,3	1,7	2,9	97,6	283	15,1
25/09/08	ruissellement	0,80	0,75	3,72	0,17	0,27	3,32	<0,01	0,18	<0,01	0,89	66,9	<0,1	0,2	1,2	<0,1	0,4	1,7	2,7	95,3	166	13,0
16/10/08	ruissellement	1,45	3,85	6,21	0,23	0,54	3,48	0,14	5,83	0,19	1,84	41	0,1	0,2	2,7	<0,1	0,6	1,6	7,2	67,3	149	22,7
28/10/08	ruissellement	1,45	2,04	4,48	0,17	0,72	2,69	<0,01	7,07	<0,01	2,15	14,7	0,1	0,3	1,3	0,2	0,5	0,8	45,9	42,6	120	22,4
20/11/08	ruissellement	0,72	4,08	2,57	0,03	0,09	1,87	<0,01	0,04	1,00	1,43	38,9	<0,1	0,1	7,7	0,1	0,7	3,3	1,6	115,3	200	19,1
12/12/08	ruissellement	1,01	1,76	2,13	0,08	0,23	2,90	<0,01	0,07	0,39	0,97	15,2	<0,1	0,1	1,3	0,1	0,7	0,7	10,1	71,4	130	12,4
02/02/09	ruissellement	0,90	1,54	1,78	0,29	0,93	1,39	<0,01	0,39	2,86	1,61	35	<0,1	0,1	3,6	0,1	0,8	0,4	4,9	47,8	70	11,4
15/04/08	0-5 cm	3,15	2,96	3,55	0,76	3,49	4,18	<0,01	0,84	<0,01	3,00	26,0	<0,1	<0,1	17,3	<0,1	1,9	3,9	10,2	72,2	230	20,6
06/05/08	0-5 cm	1,90	2,05	3,08	0,25	0,76	1,97	<0,01	0,72	<0,01	2,02	45,9	0,2	1,0	15,0	<0,1	0,6	5,9	8,3	57,7	330	19,2
02/06/08	0-5 cm	1,92	1,62	3,00	0,21	0,22	1,10	<0,01	1,71	<0,01	1,86	47,3	0,3	0,7	8,5	<0,1	0,6	5,3	6,4	56,3	325	17,7
24/06/08	0-5 cm	1,18	0,27	1,01	0,22	0,51	0,22	<0,01	0,41	<0,01	0,56	45,7	0,2	0,6	4,0	<0,1	0,5	4,4	4,0	47,9	292	17,7
04/09/08	0-5 cm	1,16	<0,01	0,30	0,29	0,33	0,39	<0,01	<0,01	<0,01	0,48	70,8	0,3	0,7	4,6	<0,1	0,7	4,2	20,6	56,1	276	15,3
25/09/08	0-5 cm	1,12	0,01	0,55	0,69	0,74	1,08	<0,01	1,37	<0,01	1,08	145	0,5	0,9	7,6	<0,1	1,4	12,7	12,7	119,3	976	12,8
16/10/08	0-5 cm	1,41	<0,01	1,37	1,16	1,51	3,35	<0,01	6,97	<0,01	1,37	229	0,6	0,5	3,2	<0,1	1,1	3,5	12,7	40,5	159	10,3
28/10/08	0-5 cm	1,72	0,09	2,35	1,66	1,12	5,47	<0,01	7,69	<0,01	1,60	43,6	0,3	0,7	3,5	<0,1	0,6	3,2	4,4	53,0	234	13,3
20/11/08	0-5 cm	1,96	0,57	2,86	2,21	1,04	6,03	<0,01	9,22	<0,01	1,86	476,1	1,0	0,4	4,8	<0,1	2,7	3,7	25,3	39,5	140	11,8
12/12/08	0-5 cm	1,38	1,22	2,96	1,53	0,92	6,01	<0,01	4,18	<0,01	1,81	324,7	0,7	0,4	6,5	<0,1	14,0	2,5	31,7	25,1	50	11,4
13/01/09	0-5 cm	1,23	0,64	4,73	0,76	0,43	2,47	<0,01	2,00	<0,01	1,37	157,8	0,3	0,2	3,8	<0,1	1,1	2,4	15,8	25,4	130	11,7
02/02/09	0-5 cm	1,45	0,74	4,85	0,55	0,35	5,02	<0,01	6,35	<0,01	2,10	101,7	0,2	0,3	3,7	<0,1	1,0	3,2	17,7	29,6	190	16,6
25/10/07	5-25 cm	1,27	0,11	0,76	0,35	0,18	0,48	<0,01	0,10	<0,01	4,28	33,0	0,3	0,6	16,0	<0,1	0,7	0,8	4,0	3,5	30	4,2
27/11/07	5-25 cm	1,33	0,04	0,73	0,41	0,24	0,36	<0,01	0,09	<0,01	5,64	23,6	0,2	0,0	11,8	<0,1	0,4	1,4	18,2	5,9	60	6,4
24/01/08	5-25 cm	1,52	<0,01	0,84	0,68	0,27	3,25	<0,01	0,63	<0,01	3,79	36,7	0,3	0,0	12,0	<0,1	0,5	0,8	8,7	2,9	20	3,3
13/02/08	5-25 cm	1,54	0,01	0,96	0,97	0,20	6,73	<0,01	0,43	<0,01	2,75	48,1	0,4	0,0	12,0	<0,1	0,5	1,3	13,2	4,8	30	10,9
27/03/08	5-25 cm	1,27	<0,01	0,84	0,92	0,33	4,40	<0,01	0,65	<0,01	2,37	41,9	<0,1	0,0	10,6	<0,1	0,4	1,7	2,8	11,3	60	15,0
15/04/08	5-25 cm	1,30	<0,01	0,85	0,92	0,23	4,63	<0,01	0,88	<0,01	2,36	40,3	<0,1	0,0	9,6	<0,1	0,4	0,8	1,3	1,5	15	2,8
06/05/08	5-25 cm	1,62	<0,01	1,05	1,05	0,56	3,97	<0,01	0,96	<0,01	1,95	40,3	0,4	0,2	6,4	<0,1	0,5	0,8	2,0	1,9	20	3,3
02/06/08	5-25 cm	1,52	<0,01	1,13	0,87	0,25	2,95	<0,01	0,11	<0,01	2,87	35,3	0,3	0,2	8,3	<0,1	1,6	1,7	26,6	7,9	57	10,8
24/06/08	5-25 cm	0,94	<0,01	0,73	0,56	0,24	1,52	<0,01	0,05	<0,01	3,74	22,2	0,2	0,0	3,2	<0,1	0,3	1,2	3,8	2,0	20	3,5
22/07/08	5-25 cm	1,00	<0,01	0,44	0,27	0,24	0,21	<0,01	<0,01	<0,01	0,32	16,9	0,2	0,0	4,1	<0,1	0,1	0,6	2,7	2,5	20	3,6
25/09/08	5-25 cm	0,81	<0,01	0,56	0,32	0,11	0,56	<0,01	<0,01	<0,01	3,53	13,8	0,2	0,0	6,5	<0,1	0,3	0,6	3,4	3,3	27	6,6
16/10/08	5-25 cm	0,81	<0,01	0,45	0,35	0,12	0,39	<0,01	<0,01	<0,01	3,99	19,7	0,2	0,2	4,9	<0,1	0,5	1,0	6,8	5,0	32	5,4
28/10/08	5-25 cm	0,90	<0,01	0,50	0,38	0,07	0,38	<0,01	<0,01	<0,01	4,36	12,4	0,2	0,0	4,5	<0,1	0,2	0,5	3,0	2,4	22	2,7
20/11/08	5-25 cm	1,21	<0,01	1,09	0,51	0,20	1,62	<0,01	0,09	<0,01	5,11	29,1	0,3	1,6	4,7	0,1	2,0	2,9	8,7	4,6	46	3,2
12/12/08	5-25 cm	1,08	<0,01	1,33	0,48	0,10	1,35	<0,01	0,38	<0,01	4,41	14,9	0,2	0,2	3,8	<0,1	0,9	0,8	7,9	2,4	20	3,0
13/01/09	5-25 cm	2,05	<0,01	1,32	1,18	0,17	3,93	<0,01	0,23	<0,01	2,38	24,0	0,3	0,0	19,0	<0,1	1,4	1,2	12,0	2,4	20	2,4
02/02/09	5-25 cm	2,18	<0,01	1,01	1,47	0,37	7,14	<0,01	0,78	<0,01	2,27	42,0	0,4	0,3	9,4	<0,1	1,9	2,1	25,8	7,7	60	7,1

**Annexe X.** Analyses physico-chimiques des solutions de sol des horizons de 55 à 165 cm au cours de l'année hydrologique 2007-2008. Les concentrations en éléments majeurs sont exprimées en  $mg.L^{-1}$  et celles des éléments mineurs et traces en  $\mu g.L^{-1}$ .

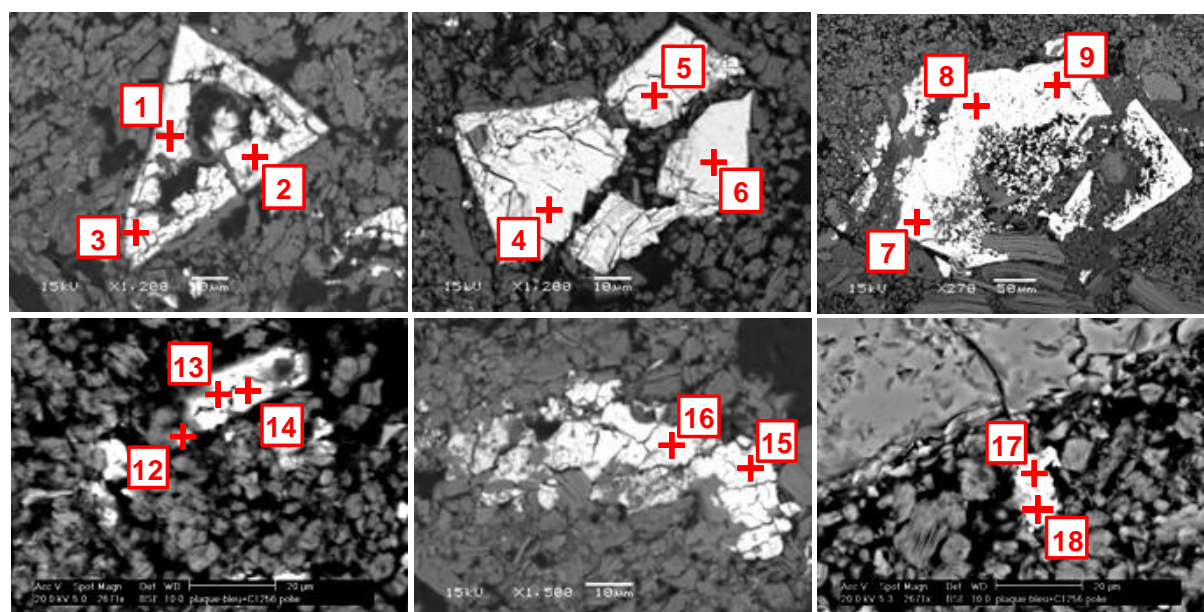
date	horizon	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mn	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	As	Fe	C <sub>org</sub>
25/10/07	55-80 cm	2,16	0,05	0,22	0,30	0,10	1,81	<0,01	0,33	<0,01	2,26	12,0	<0,1	2,5	38,0	<0,1	4,4	3,5	40,0	24,0	15	7,4
24/01/08	55-80 cm	1,77	0,03	0,18	0,38	0,10	2,01	<0,01	0,27	<0,01	2,89	15,7	0,5	0,2	50,9	<0,1	0,7	1,9	5,2	23,7	18	5,6
13/02/08	55-80 cm	1,72	0,01	0,14	0,38	0,06	2,03	<0,01	0,42	<0,01	2,90	18,6	0,6	0,2	46,7	<0,1	0,3	5,4	2,6	72,4	90	10,6
27/03/08	55-80 cm	1,61	<0,01	0,17	0,40	0,13	1,64	<0,01	0,38	<0,01	2,43	20,8	<0,1	0,0	44,3	<0,1	0,4	3,9	3,2	38,9	84	10,0
15/04/08	55-80 cm	1,68	<0,01	0,25	0,38	0,10	1,67	<0,01	0,40	<0,01	2,35	18,3	<0,1	0,0	16,3	<0,1	0,3	0,4	0,4	7,3	10	6,2
06/05/08	55-80 cm	1,99	<0,01	0,16	0,44	0,25	1,46	<0,01	0,34	<0,01	2,25	17	0,4	0,6	31,4	<0,1	8,9	0,4	1,2	7,8	36	5,1
02/06/08	55-80 cm	2,19	<0,01	0,22	0,39	0,10	1,61	<0,01	0,18	<0,01	2,56	15,8	0,4	0,2	37,5	<0,1	0,2	0,8	7,7	11,1	27	4,7
24/06/08	55-80 cm	1,59	<0,01	0,16	0,33	0,13	1,82	<0,01	0,35	<0,01	2,27	15,9	0,4	0,1	36,3	<0,1	0,1	0,5	1,3	7,9	10	4,2
22/07/08	55-80 cm	1,67	<0,01	0,16	0,35	0,12	1,99	<0,01	0,23	<0,01	2,36	16,1	0,5	0,0	43,2	<0,1	0,1	0,8	2,5	11,1	15	6,6
13/08/08	55-80 cm	1,57	<0,01	0,16	0,36	0,11	1,94	<0,01	0,16	<0,01	2,33	15,9	0,5	0,0	44,6	<0,1	0,1	0,7	3,0	11,4	18	6,5
25/09/08	55-80 cm	1,37	<0,01	0,18	0,24	0,08	1,73	<0,01	0,17	<0,01	2,12	15,5	0,6	0,0	46,4	<0,1	0,2	0,8	3,0	14,0	15	6,4
16/10/08	55-80 cm	1,53	<0,01	0,16	0,27	0,07	1,89	<0,01	0,19	<0,01	2,19	16,8	0,5	0,0	35,6	<0,1	0,1	1,4	1,9	19,2	66	6,0
28/10/08	55-80 cm	1,56	<0,01	0,17	0,29	0,09	1,84	<0,01	0,29	<0,01	2,55	15,7	0,5	0,0	33,8	<0,1	0,2	0,5	4,4	9,4	12	4,8
20/11/08	55-80 cm	1,52	<0,01	0,17	0,31	0,08	1,76	<0,01	0,24	<0,01	2,67	15,2	0,6	1,6	27,2	<0,1	6,5	0,4	2,3	6,8	10	4,1
12/12/08	55-80 cm	1,70	<0,01	0,21	0,35	0,06	1,76	<0,01	0,43	<0,01	2,62	18,3	0,5	0,2	29,8	<0,1	0,5	0,4	5,4	5,5	8	2,7
13/01/09	55-80 cm	1,51	<0,01	0,12	0,32	0,08	1,62	<0,01	0,19	<0,01	2,63	15,1	0,4	0,0	22,6	<0,1	0,3	0,3	1,9	6,1	9	3,0
02/02/09	55-80 cm	1,63	<0,01	0,16	0,37	0,07	1,91	<0,01	0,40	<0,01	2,12	15,0	0,4	0,0	14,7	<0,1	0,3	0,2	2,4	5,8	7	2,6
25/10/07	100-135 cm	2,57	0,28	0,33	0,22	0,15	4,50	<0,01	0,28	<0,01	0,11	5,0	0,1	0,6	12,3	<0,1	0,6	1,4	3,8	23,0	15	5,6
27/11/07	100-135 cm	2,91	0,24	0,40	0,25	0,18	4,57	<0,01	0,24	0,61	0,18	10,2	<0,1	0,5	10,3	<0,1	0,9	0,6	3,3	10,5	111	8,9
24/01/08	100-135 cm	2,10	0,15	0,22	0,20	0,06	3,35	<0,01	0,15	<0,01	0,15	2,3	0,1	0,0	12,1	<0,1	0,2	0,5	2,2	10,5	9	4,7
13/02/08	100-135 cm	2,08	0,13	0,17	0,20	0,04	3,37	<0,01	0,13	<0,01	0,15	1,8	<0,1	0,0	11,0	<0,1	<0,1	0,5	1,3	8,4	13	1,6
27/03/08	100-135 cm	2,00	0,09	0,26	0,17	0,11	2,90	<0,01	0,09	<0,01	0,26	11,8	<0,1	0,0	12,2	<0,1	0,6	7,6	4,2	58,4	163	14,3
15/04/08	100-135 cm	1,94	0,14	0,17	0,19	0,08	2,85	<0,01	0,14	0,06	0,18	2,9	<0,1	0,0	5,8	<0,1	0,1	0,9	1,8	10,1	22	11,7
06/05/08	100-135 cm	2,41	0,04	0,22	0,22	0,10	2,47	<0,01	0,04	<0,01	0,18	1,9	0,1	0,2	6,1	<0,1	0,1	0,4	0,9	9,4	22	4,8
02/06/08	100-135 cm	2,64	<0,01	0,27	0,24	0,07	2,68	<0,01	<0,01	<0,01	0,46	4,3	0,1	0,6	5,6	<0,1	0,5	0,5	7,3	9,4	27	5,4
24/06/08	100-135 cm	1,86	0,08	0,16	0,18	0,06	2,96	<0,01	0,08	<0,01	0,22	1,9	0,1	0,0	3,2	<0,1	0,1	0,2	1,0	7,2	10	4,5
22/07/08	100-135 cm	2,20	0,44	0,19	0,26	0,09	3,49	<0,01	0,44	<0,01	0,16	2,0	0,1	0,0	2,0	<0,1	0,4	0,4	0,8	7,5	13	7,1
13/08/08	100-135 cm	2,62	0,11	0,20	0,29	0,09	4,41	0,03	0,11	<0,01	0,20	13,0	0,3	0,3	8,3	<0,1	0,4	6,9	4,7	65,4	166	14,5
28/10/08	100-135 cm	1,85	0,19	0,15	0,16	0,05	3,04	<0,01	0,19	<0,01	0,10	2,7	0,2	0,0	9,2	<0,1	0,1	0,2	0,9	7,7	13	4,2
20/11/08	100-135 cm	2,12	0,14	0,46	0,16	0,09	3,45	<0,01	0,14	<0,01	0,86	8,3	0,1	0,0	9,9	<0,1	0,6	0,2	2,8	8,8	10	8,4
12/12/08	100-135 cm	1,89	0,10	0,17	0,16	0,05	2,88	<0,01	0,10	<0,01	0,33	2,4	0,1	0,0	3,5	<0,1	0,4	0,1	1,3	5,7	38	2,8
13/01/09	100-135 cm	1,90	0,34	0,16	0,22	0,05	2,98	<0,01	0,34	<0,01	0,24	2,5	0,2	0,0	2,7	<0,1	0,4	0,2	1,2	5,2	10	4,9
02/02/09	100-135 cm	2,27	0,53	0,28	0,35	0,12	3,42	<0,01	0,53	<0,01	0,30	3,2	0,2	0,2	2,1	<0,1	0,3	0,2	1,7	4,5	15	2,2
25/10/07	135-165 cm	2,61	0,24	0,33	0,22	0,27	3,57	<0,01	0,55	<0,01	0,24	4,0	<0,1	0,0	79,0	<0,1	<0,1	1,5	5,1	19,0	105	4,7
27/11/07	135-165 cm	2,41	0,04	0,28	0,19	0,05	4,44	0,02	<0,01	<0,01	0,03	7,9	0,3	0,4	74,7	<0,1	0,8	3,3	7,3	30,0	140	6,0
24/01/08	135-165 cm	2,84	0,02	0,28	0,18	0,04	4,76	<0,01	<0,01	<0,01	0,06	2,5	0,3	0,0	76,7	<0,1	<0,1	0,4	4,4	10,2	10	3,6
13/02/08	135-165 cm	2,84	<0,01	0,26	0,21	0,05	4,54	<0,01	0,05	<0,01	0,10	2,7	0,3	0,0	95,8	<0,1	<0,1	0,6	1,1	10,5	10	3,3
27/03/08	135-165 cm	2,43	<0,01	0,20	0,21	0,10	3,57	<0,01	<0,01	<0,01	0,05	2,6	<0,1	0,0	98,1	<0,1	0,3	0,7	1,2	11,6	16	1,9
15/04/08	135-165 cm	2,57	<0,01	0,23	0,21	0,07	3,75	<0,01	<0,01	<0,01	0,06	1,1	<0,1	0,0	8,4	<0,1	<0,1	0,2	0,8	6,7	10	3,8
06/05/08	135-165 cm	3,07	<0,01	0,27	0,22	0,09	3,28	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	4,8	0,3	0,3	75,2	<0,1	0,2	1,3	1,4	21,5	102	8,3
02/06/08	135-165 cm	3,20	<0,01	0,30	0,20	0,10	3,47	<0,01	<0,01	<0,01	0,09	2,9	0,2	0,0	71,1	<0,1	<0,1	0,4	2,5	9,6	12	2,4
24/06/08	135-165 cm	2,42	<0,01	0,23	0,24	0,44	3,83	<0,01	0,26	0,63	0,15	12,2	0,2	0,1	40,6	<0,1	<0,1	2,4	6,5	56,1	137	4,9
22/07/08	135-165 cm	2,47	<0,01	0,27	0,20	0,07	3,92	<0,01	<0,01	<0,01	0,12	2,1	0,2	0,0	65,2	<0,1	<0,1	0,2	0,6	9,8	18	2,5
13/08/08	135-165 cm	2,46	0,32	0,38	0,08	0,07	4,46	0,03	0,05	<0,01	1,21	5,2	0,3	0,1	65,9	<0,1	13,4	1,2	8,4	18,2	77	4,8
04/09/08	135-165 cm	2,38	<0,01	0,22	0,12	0,04	4,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,5	0,2	0,1	59,5	<0,1	<0,1	0,2	0,7	9,8	26	3,6
25/09/08	135-165 cm	2,31	<0,01	0,26	0,12	0,03	3,84	<0,01	0,04	<0,01	0,20	5,2	0,2	0,0	80,3	<0,1	<0,1	0,6	1,1	11,9	66	3,0
16/10/08	135-165 cm	2,40	<0,01	0,25	0,17	0,10	3,98	<0,01	<0,01	<0,01	0,25	2,1	0,2	0,0	53,1	<0,1	<0,1	0,4	0,7	10,8	11	3,4
28/10/08	135-165 cm	2,36	<0,01	0,21	0,14	0,05	3,98	<0,01	<0,01	<0,01	0,30	5,2	0,2	0,0	51,1	<0,1	<0,1	0,3	1,1	9,9	13	2,9
20/11/08	135-165 cm	2,35	<0,01	0,33	0,16	0,03	3,86	<0,01	<0,01	<0,01	0,21	3,2	0,2	0,0	50,0	<0,1	<0,1	0,2	1,1	8,0	10	2,6
12/12/08	135-165 cm	2,48	<0,01	0,20	0,16	0,07	3,80	<0,01	<0,01	<0,01	0,35	1,4	0,2	0,0	44,8	<0,1	0,2	0,2	0,6	6,8	9	1,2
13/01/09	135-165 cm	2,49	<0,01	0,27	0,19	0,05	3,76	<0,01	<0,01	<0,01	0,24	1,9	0,2	0,0	30,5	<0,1	0,2	<0,1	1,2	6,9	10	2,1
02/02/09	135-165 cm	2,34	<0,01	0,20	0,19	0,08	3,53	<0,01	<0,01	<0,01	0,22	1,5	0,2	0,0	32,8	<0,1	0,8	<0,1	0,9	7,2	13	2,9

**Annexe XI.** Images MEB et analyses de microsonde électronique des pharmacosidérites riches en barium rencontrées dans la roche mère. *Les concentrations élémentaires sont exprimées en % de poids soit des g.100g<sup>-1</sup>.*



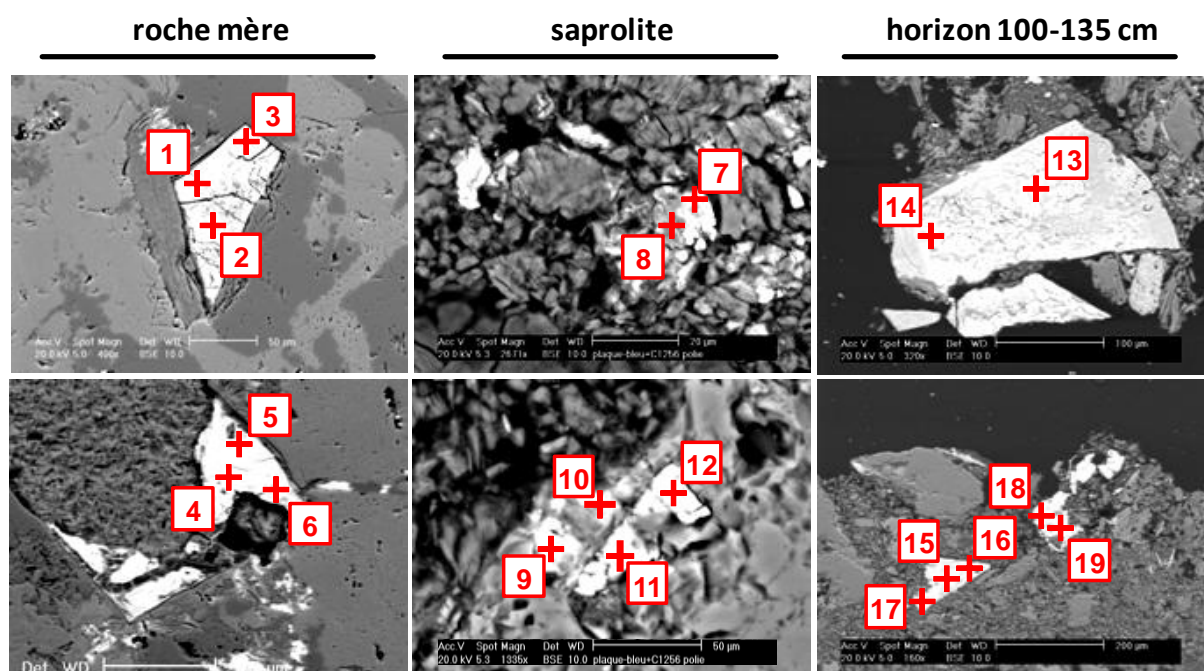
point n°	Si	Al	Fe	K	Mg	Ti	Na	Ca	As	S	P	Ba	Mn	Cr	Zn	Pb	Total
1	0,24	1,06	26,25	0,77	0,00	0,01	0,06	0,15	23,53	0,00	0,53	4,97	0,00	0,01	0,08	0,08	80,59
2	0,22	1,01	26,79	1,21	0,00	0,00	0,19	0,14	24,56	0,01	0,48	5,07	0,01	0,00	0,06	0,19	83,52
3	0,12	0,89	27,45	1,19	0,00	0,04	0,20	0,14	20,92	0,00	0,44	5,45	0,01	0,00	0,03	0,06	78,52
4	0,22	1,90	25,06	1,44	0,00	0,01	0,31	0,26	23,48	0,00	0,31	4,95	0,00	0,00	0,05	0,10	81,25
5	0,91	2,47	19,79	0,88	0,00	0,04	0,17	0,25	19,00	0,02	0,31	3,47	0,00	0,00	0,03	0,10	67,71
6	1,27	1,66	19,73	0,76	0,00	0,01	0,15	0,43	19,11	0,02	0,23	3,31	0,01	0,00	0,00	0,06	66,65
7	0,25	2,19	26,02	0,97	0,00	0,01	0,10	0,17	21,90	0,02	0,47	4,26	0,00	0,00	0,00	0,00	79,18
8	1,49	4,11	23,31	0,40	0,00	0,00	0,02	0,19	20,29	0,02	0,40	3,74	0,01	0,01	0,16	0,00	78,21
9	2,25	2,76	22,42	0,79	0,02	0,03	0,02	0,12	18,84	0,01	0,36	3,80	0,00	0,00	0,08	0,00	74,18
10	0,12	2,91	22,48	0,86	0,00	0,03	0,05	0,10	24,31	0,01	0,31	5,87	0,00	0,00	0,07	0,11	80,76
11	0,23	2,81	17,92	0,92	0,00	3,22	0,08	0,07	20,58	0,00	0,27	4,71	0,00	0,00	0,02	0,21	73,23
12	0,58	1,17	26,05	0,98	0,00	0,00	0,19	0,21	22,46	0,02	0,77	5,62	0,00	0,01	0,00	0,15	81,45
13	2,39	1,70	25,68	0,42	0,00	0,01	0,31	0,21	21,92	0,01	0,78	5,82	0,01	0,00	0,10	0,13	84,82
14	2,40	0,97	25,43	0,50	0,00	0,01	0,03	0,21	22,05	0,02	0,72	6,06	0,04	0,02	0,08	0,00	83,10
15	2,78	2,98	24,19	0,67	0,00	0,02	0,07	0,18	19,71	0,01	0,76	5,18	0,04	0,00	0,03	0,00	81,77
16	1,34	1,40	25,15	0,87	0,00	0,01	0,04	0,18	18,72	0,00	0,74	5,57	0,02	0,00	0,00	0,15	76,06
17	1,13	1,60	25,49	0,63	0,00	0,00	0,18	0,22	21,34	0,00	0,97	5,60	0,00	0,00	0,00	0,00	80,77
18	0,71	1,20	26,65	0,53	0,00	0,00	0,18	0,25	22,06	0,00	1,02	5,72	0,02	0,01	0,05	0,00	81,99
19	3,26	3,69	23,34	0,78	0,03	0,01	0,05	0,22	17,96	0,02	0,73	4,87	0,05	0,00	0,07	0,20	80,43
20	5,60	3,27	23,80	0,16	0,00	0,01	1,44	0,15	17,71	0,01	0,69	5,43	0,03	0,00	0,03	0,10	86,17
21	4,94	5,54	21,94	0,41	0,00	0,01	0,20	0,21	16,40	0,00	0,71	4,50	0,00	0,03	0,02	0,10	82,35

**Annexe XII.** Images MEB et analyses de microsonde électronique des pharmacosidérites riches en barium rencontrées dans l'horizon 135-165 cm (saprolite). *Les concentrations élémentaires sont exprimées en % de poids soit des g.100g<sup>-1</sup>.*



point n°	Si	Al	Fe	K	Mg	Ti	Na	Ca	As	S	P	Ba	Mn	Cr	Zn	Pb	Total
1	0,54	2,68	20,64	0,14	0,01	0,00	0,01	0,00	24,22	0,00	0,06	6,29	0,03	0,00	0,03	0,03	77,60
2	0,11	1,38	22,18	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	27,43	0,00	0,08	6,84	0,11	0,00	0,16	0,04	81,94
3	0,39	1,73	21,49	0,83	0,01	0,00	0,02	0,07	21,97	0,03	0,09	6,70	0,03	0,00	0,00	0,00	74,83
4	0,06	2,03	22,22	0,48	0,00	0,00	0,01	0,00	24,00	0,00	0,06	7,98	0,00	0,00	0,18	0,00	82,38
5	0,05	1,58	20,86	0,62	0,03	0,00	0,09	0,00	21,42	0,00	0,04	6,58	0,00	0,00	0,00	0,06	77,73
6	0,10	1,74	22,84	0,42	0,03	0,00	0,03	0,07	21,18	0,02	0,02	7,18	0,00	0,00	0,20	0,41	81,24
7	0,10	0,75	22,41	1,08	0,05	0,00	0,26	0,00	25,56	0,00	0,05	7,60	0,00	0,00	0,00	0,53	80,80
8	0,04	0,68	22,90	1,37	0,02	0,00	0,32	0,05	25,92	0,00	0,05	7,34	0,06	0,00	0,00	0,19	81,38
9	0,12	0,74	23,44	1,04	0,02	0,00	0,19	0,02	25,84	0,06	0,04	7,53	0,09	0,00	0,14	0,52	82,92
10	0,89	2,53	20,66	0,79	0,08	0,00	0,04	0,09	21,82	0,01	0,83	7,00	0,00	0,01	0,08	0,08	69,94
11	0,39	1,38	22,33	0,55	0,05	0,00	0,05	0,15	22,12	0,00	0,49	7,07	0,01	0,00	0,06	0,19	68,25
12	0,23	1,27	23,69	0,13	0,03	0,00	0,04	0,21	22,42	0,06	0,36	7,45	0,01	0,00	0,03	0,06	69,46
13	0,18	0,61	26,06	0,28	0,00	0,00	0,02	0,07	21,99	0,00	0,10	7,38	0,00	0,00	0,02	0,00	83,16
14	0,64	1,40	22,67	0,33	0,01	0,00	0,01	0,00	21,70	0,02	0,06	5,02	0,00	0,00	0,03	0,08	77,43
15	0,86	1,23	21,54	0,24	0,03	0,00	0,03	0,03	20,39	0,06	0,09	5,83	0,00	0,00	0,09	0,18	75,91
16	0,26	1,24	24,59	0,23	0,06	0,00	0,11	0,12	18,85	0,07	0,34	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00	65,10
17	0,90	1,72	19,40	0,24	0,00	0,00	0,09	0,01	20,54	0,01	0,53	5,03	0,06	0,00	0,09	0,03	69,13

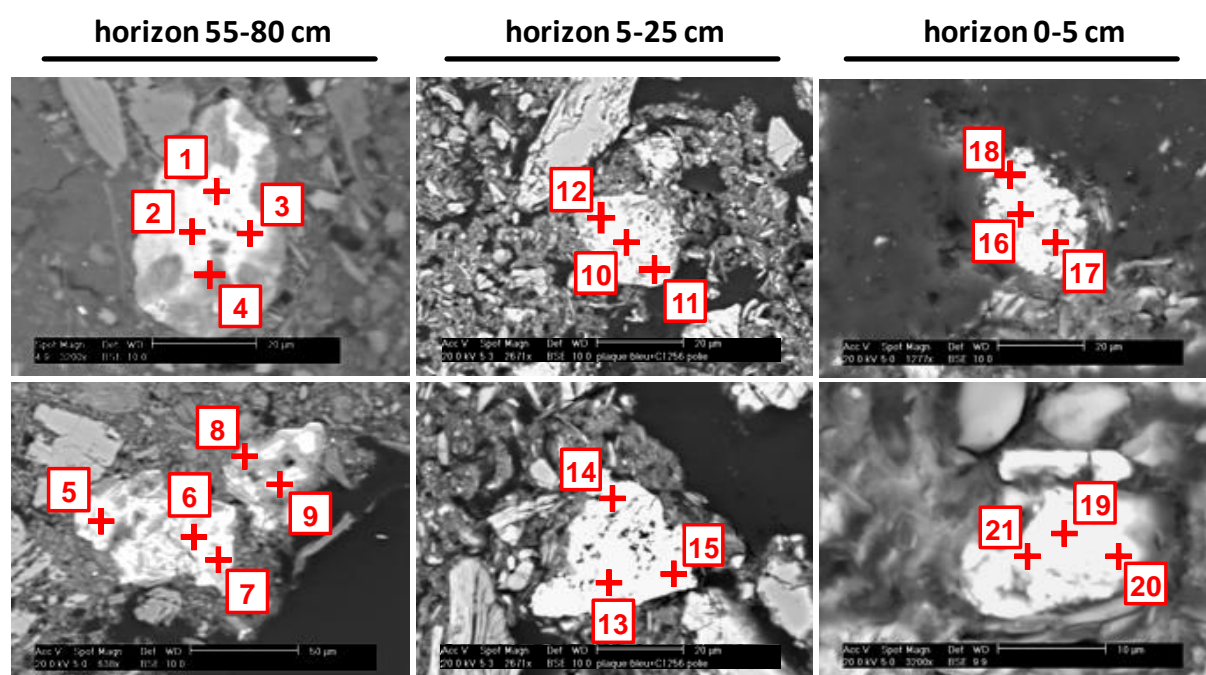
**Annexe XIII.** Images MEB et analyses de microsonde électronique des oxyhydroxydes de fer arséniés rencontrés dans la roche mère, la saprolite et l'horizon 100-135 cm. Les concentrations élémentaires sont exprimées en % de poids soit des g.100g<sup>-1</sup>.



point n°	Si	Al	Fe	K	Mg	Ti	Na	Ca	As	S	P	Ba	Mn	Cr	Zn	Pb	Total
1	0,71	7,21	34,38	0,42	0,00	0,00	0,09	0,23	14,84	0,06	0,98	1,86	0,02	0,00	0,12	0,00	87,77
2	0,91	9,04	37,58	0,16	0,00	0,00	0,07	0,23	10,36	0,07	0,78	0,54	0,01	0,00	0,00	0,00	86,49
3	0,63	5,51	28,35	0,64	0,00	0,00	0,18	0,24	17,42	0,04	1,01	2,80	0,00	0,00	0,00	0,00	81,86
4	0,88	3,52	46,87	0,11	0,00	0,01	0,17	0,16	9,97	0,10	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	86,36
5	1,18	3,23	47,50	0,10	0,00	0,01	0,17	0,08	9,58	0,07	0,35	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	86,04
6	1,18	3,26	48,36	0,13	0,00	0,01	0,09	0,18	7,96	0,16	0,31	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	84,85
7	6,17	5,72	24,29	0,28	0,16	0,00	0,03	0,04	11,22	0,00	0,18	1,00	0,11	0,00	0,00	0,21	73,67
8	8,53	7,33	21,88	0,28	0,22	0,00	0,14	0,07	8,77	0,00	0,14	0,00	0,06	0,00	0,00	0,19	75,02
9	5,92	4,94	27,58	0,03	0,06	0,05	0,00	0,04	7,09	0,06	0,15	0,00	0,09	0,00	0,14	0,52	69,19
10	2,22	2,46	30,72	0,12	0,04	0,03	0,07	0,17	9,05	0,00	0,13	0,00	0,05	0,00	0,14	0,25	63,72
11	5,68	4,51	20,76	0,45	0,12	0,00	0,02	0,23	7,58	0,00	0,12	0,00	0,01	0,00	0,06	0,19	60,46
12	2,32	1,87	27,75	0,08	0,03	0,04	0,00	0,11	9,19	0,11	0,05	0,00	0,01	0,00	0,03	0,06	59,14
13	0,41	1,85	50,64	0,05	0,00	0,08	0,05	0,03	10,24	0,02	0,07	0,00	0,03	0,02	0,00	0,17	86,03
14	0,90	1,77	47,62	0,04	0,01	0,03	0,03	0,13	11,02	0,03	0,08	0,05	0,06	0,00	0,00	0,02	84,24
15	0,70	1,65	49,46	0,03	0,00	0,05	0,02	0,12	9,71	0,05	0,07	0,00	0,00	0,00	0,04	0,40	84,26
16	0,58	1,48	49,72	0,04	0,00	0,06	0,00	0,12	9,76	0,01	0,07	0,14	0,02	0,01	0,02	0,24	84,00
17	0,59	1,47	49,37	0,04	0,00	0,05	0,02	0,12	9,74	0,02	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,38	83,44
18	0,66	1,48	48,29	0,06	0,02	0,05	0,02	0,14	9,59	0,00	0,09	0,13	0,03	0,00	0,10	0,14	82,16
19	0,59	1,46	50,10	0,04	0,00	0,06	0,00	0,12	9,57	0,03	0,07	0,00	0,03	0,01	0,01	0,27	84,08



**Annexe XIV.** Images MEB et analyses de microsonde électronique des oxyhydroxydes de fer rencontrés dans les horizons 55-80 cm, 5-25 cm et 0-5 cm. Les concentrations élémentaires sont exprimées en % de poids soit des  $g.100g^{-1}$ .



point n°	Si	Al	Fe	K	Mg	Ti	Na	Ca	As	S	P	Ba	Mn	Cr	Zn	Pb	Total
1	0,45	4,66	47,75	0,11	0,02	0,39	0,00	0,09	3,40	0,00	0,51	0,00	0,00	0,02	0,17	0,00	78,92
2	0,15	4,16	48,77	0,08	0,06	0,46	0,00	0,10	2,67	0,01	0,46	0,00	0,00	0,00	0,05	0,08	77,78
3	0,24	3,73	49,12	0,00	0,00	0,38	0,05	0,16	2,73	0,03	0,43	0,00	0,00	0,04	0,08	0,00	77,20
4	0,26	4,25	51,32	0,02	0,02	0,47	0,00	0,12	3,41	0,00	0,52	0,00	0,01	0,00	0,07	0,12	82,88
5	4,76	5,97	36,92	0,20	0,39	0,06	0,11	0,10	1,81	0,00	0,36	0,00	0,08	0,04	0,13	0,00	74,40
6	1,81	4,41	38,22	0,01	0,00	0,00	0,07	0,02	1,91	0,23	0,33	0,05	0,10	0,01	0,00	0,00	65,98
7	5,47	7,07	29,62	0,05	0,22	0,04	0,00	0,23	1,56	0,11	0,40	1,00	0,10	0,00	0,11	0,10	68,54
8	0,25	3,12	37,95	0,06	0,00	0,00	0,16	0,15	1,80	0,03	0,34	0,00	0,01	0,00	0,31	0,00	59,87
9	0,27	2,77	35,68	0,00	0,01	0,06	0,00	0,08	1,57	0,10	0,41	0,00	0,10	0,02	0,11	0,02	55,71
10	0,95	2,52	38,24	0,15	0,01	0,09	0,13	0,10	2,21	0,02	0,24	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	60,86
11	1,86	3,62	35,39	0,10	0,03	0,07	0,10	0,12	2,24	0,06	0,22	0,00	0,03	0,00	0,23	0,28	61,58
12	1,59	3,39	43,48	0,12	0,02	0,03	0,09	0,10	2,59	0,07	0,25	0,01	0,00	0,00	0,27	0,49	71,68
13	0,53	2,85	56,09	0,03	0,00	0,39	0,07	0,16	1,38	0,04	0,17	0,47	0,00	0,00	0,10	0,00	82,96
14	0,72	3,37	52,72	0,12	0,00	0,42	0,24	0,15	1,38	0,08	0,17	0,00	0,29	0,04	0,00	0,10	80,27
15	0,55	2,88	54,42	0,13	0,01	0,23	0,08	0,16	1,39	0,01	0,13	0,00	0,05	0,14	0,00	0,35	80,54
16	0,20	0,70	46,44	0,00	0,02	0,04	0,08	0,09	1,89	0,00	0,36	0,23	0,00	0,01	0,53	0,00	66,53
17	0,44	1,03	45,51	0,03	0,03	0,04	0,07	0,16	1,56	0,13	0,44	0,00	0,00	0,00	0,46	0,11	66,38
18	0,26	1,11	46,30	0,04	0,00	0,00	0,15	0,14	1,96	0,02	0,44	0,27	0,00	0,09	0,10	0,08	67,44
19	2,62	2,31	46,43	0,21	0,04	0,06	0,07	0,03	1,17	0,14	0,17	0,00	0,02	0,06	0,34	0,15	73,53
20	3,34	3,67	42,63	0,49	0,12	0,15	0,01	0,12	1,29	0,13	0,21	0,00	0,01	0,00	0,37	0,00	73,43
21	1,86	1,95	48,24	0,07	0,04	0,05	0,07	0,03	1,81	0,09	0,20	0,25	0,00	0,00	0,14	0,09	74,15







## Résumé

Afin de comprendre la pollution des eaux en arsenic (As), il est important de connaître les processus biogéochimiques impliqués dans le transfert de ce métalloïde du réservoir solide vers les eaux. Les objectifs étaient d'évaluer (i) la contribution du lessivage des phases solides riches en As, issues d'une anomalie géochimique naturelle, par le biais d'une caractérisation minéralogique et (ii) la mobilisation abiotique et biotique de l'As au cours d'un suivi hydrologique et de tests en laboratoire. Le profil de sol a montré une diminution des teneurs totales en As au cours de la pédogénèse. La caractérisation minéralogique des phases porteuses d'As a montré une évolution dans le profil de sol, des arsénates (pharmacosidérite riche en baryum) présents dans la roche mère et la saprolite vers des oxyhydroxydes de fer (goéthite, hématite et ferrihydrite) de moins en moins riches en As vers la surface du sol. Le suivi des concentrations en As dissous dans le compartiment aqueux a permis de mettre en évidence les sources de contribution telles les eaux souterraines, les eaux de la zone humide et les eaux de mine à la pollution des eaux de surface. De plus, le suivi *in situ* de l'As dissous dans les solutions de sol et les eaux de ruissellement a montré un plus fort relargage de ce métalloïde en surface par rapport aux horizons profonds, contribuant également à la composition chimique du ruisseau. Ceci suggère aussi que les phases porteuses d'As sont de moins en moins stables au cours de la pédogénèse. En plus de la mobilisation physico-chimique, cette étude a montré l'influence de l'activité bactérienne sur la spéciation de l'As dans les eaux du bassin versant, avec un relargage d'As(III) dissous avant celui du Fe(II) dans les eaux souterraines.

Mots clés : arsenic, phases porteuses, lessivage des sols, pollution des eaux.

## Abstract

In order to understand the pollution of waters in arsenic (As), it is important to know the biogeochemical processes involved in the transfer of this metalloid from the solid reservoir to waters. The aims were to evaluate (i) the contribution of As-rich solid phases weathering, from natural geochemical anomaly, through mineralogical characterization and (ii) the abiotic and biotic mobilization of As during hydrological monitoring and laboratory experiments. The soil profile showed a decrease of As bulk content during pedogenesis. Mineralogical characterization of the As-bearing phases showed an evolution in the soil profile from arsenates (Ba-rich pharmacosiderite) in the bedrock and the 135-165 cm soil horizon into Fe-oxyhydroxides (goethite, hematite and ferrihydrite) less and less rich in As towards the soil surface. The monitoring of dissolved As in the aqueous compartment showed the contribution of ground-, wetland and mine waters, runoff and soil solutions (in the surface horizons) to surface water pollution. Indeed, *in situ* monitoring of dissolved As in soil solutions showed a higher As release in the 0-5 cm soil horizon ( $25-119 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) than in the deep soil horizons ( $6-56 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), suggesting that As-bearing phases were less and less stable during pedogenesis. In addition to the physico-chemical mobilization, this study showed the influence of bacterial activity on As speciation in the waters of watershed, with the dissolved As(III) release before the Fe(II) in the groundwaters.

Keywords : arsenic, bearing phases, soil leaching, water pollution.