

# Université de Limoges

Ecole Doctorale Science – Technologie – Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Groupement de Recherche Eau, Sol, Environnement

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Matériaux et Minéraux

présentée et soutenue par

Bo HU

le 18 décembre 2012

Contribution des colloïdes à la mobilité des contaminants (Pb, As et Sb) : Etude spatio-temporelle in situ et test de lixiviation sur un anthroposol développé sur résidus miniers

Thèse dirigée par : Geneviève FEUILLADE et Marilyne SOUBRAND

JURY :

Rapporteurs

Mikaël MOTELICA

Professeur, Université d'Orléans

Bruno LARTIGES

Professeur, Université de Toulouse

Examineurs

Hélène HOREN

Maître de Conférences, Université d'Amiens

Laurent CANER

Maître de Conférences, HDR, Université de Poitiers

Geneviève FEUILLADE

Professeure, Université de Limoges

Marilyne SOUBRAND

Maître de Conférences, Université de Limoges



# Université de Limoges

Ecole Doctorale Science – Technologie – Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Groupement de Recherche Eau, Sol, Environnement

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Matériaux et Minéraux

présentée et soutenue par

Bo HU

le 18 décembre 2012

Contribution des colloïdes à la mobilité des contaminants (Pb, As et Sb) : Etude spatio-temporelle in situ et test de lixiviation sur un anthroposol développé sur résidus miniers

Thèse dirigée par : Geneviève FEUILLADE et Marilyne SOUBRAND

JURY :

Rapporteurs

Mikaël MOTELICA

Professeur, Université d'Orléans

Bruno LARTIGES

Professeur, Université de Toulouse

Examineurs

Hélène HOREN

Maître de Conférences, Université d'Amiens

Laurent CANER

Maître de Conférences, HDR, Université de Poitiers

Geneviève FEUILLADE

Professeure, Université de Limoges

Marilyne SOUBRAND

Maître de Conférences, Université de Limoges



À mes Trésors - Mes Parents  
et Ma Yue Hang

**"The goal of scientific research is publication.** Scientists, starting as graduate students, are measured primarily not by their dexterity in laboratory manipulations, not by their innate knowledge of either broad or narrow scientific subjects, and certainly not by their wit or charm; ***they are measured and become known (or remain unknown) by their publications***"

— Day et Gastel, 2006

Extrait de l'article « Trying to write, instead of "Trying not to write" » écrit par King Penny et publié dans la rubrique "A Life in Science" du numéro de Décembre 2011 de la revue « *Elements* ».



## Remerciement

Je dédie tout d'abord cette thèse à deux grandes Nations : la Chine et la France. La première, ma patrie initiale, m'a élevé, m'a instruit et m'a formé jusqu'à l'âge de 25 ans. La deuxième, devenue maintenant ma deuxième patrie, m'a accepté, m'a perfectionné et m'a guidé dans le chemin de la recherche qui me fascine tant. Ces deux géants constitueront, je l'espère, un « pont » de l'amitié exemplaire traversant le continent eurasiatique, auquel je participerai dans la construction de ses solides piles.

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire GRESE à l'Université de Limoges grâce à un financement de la Région Limousin, et dirigée par Geneviève Feuillade et Marilyne Soubrand. Je vous remercie sincèrement toutes les deux de m'avoir fait confiance en me proposant ce sujet de thèse passionnant. Pendant les trois ans passés, vous m'avez guidé et conseillé dans toutes les démarches scientifiques qui aident à la réalisation de ce travail. Je salue surtout votre compréhension et votre patience dont j'ai bénéficié, parce que ce n'est pas facile d'encadrer un étudiant issu d'un pays non francophone : vous avez dû souvent lire dans mes pensées au lieu de lire mes écrits, trop mal exprimés. Tous mes remerciements vont aussi à Emmanuel Joussein, devenu finalement le troisième « encadrant » de ma thèse, principalement pour la partie minéralogie qu'il m'a fait découvrir.

Je tiens à remercier Bruno Lartiges et Mikaël Motelica d'avoir accepté d'examiner mon travail en tant que rapporteur et je remercie également Héléne Horen et Laurent Caner qui font parties des membres du jury. L'intérêt sincère, qu'ils ont porté à ce travail, m'a permis d'avoir une vision plus approfondie et plus large de mon sujet. Plus particulièrement, j'exprime toute ma gratitude à Monsieur Lartiges qui avait été aussi mon maître de stage en Master pour m'avoir initié à la recherche avec son enthousiasme, sa sympathie et sa rigueur.

Au sein de mon laboratoire d'accueil, je voudrais remercier vivement Hubert Brill, Catherine Néel, Alexandra Courtin-Nomade, Malgorzata Grybos, ainsi que les autres personnels permanents du labo qui m'ont suivi et soutenu de près et de loin tout au long de ces trois dernières années.

J'adresse mes sincères remerciements à Nedjma Khelifa (Maman expérimentée chez elle, et qui a été aussi notre Maman au laboratoire), Jean-Paul Fourd (notre complicité et le soutien fidèle que tu m'as témoigné m'ont donné beaucoup de forces à surmonter les obstacles lors des moments les plus difficiles de la rédaction) et Isabelle Bourven (ma super gentille voisine du bureau sur qui je peux toujours compter). Notre amitié coulera, comme des milliers de petits ruisseaux, sans cesse.

En ce moment de boucler mes trois ans de thèse, je pense aux doctorants que j'ai côtoyés lors de mes années passées au GRESE. Angélique, Nastasia, Paul, Majdi et Patrick, avec qui j'ai beaucoup appris et passé des moments très agréables. Alexandru, Sonda et Grégoire, à qui je

souhaite bon courage pour poursuivre la thèse. Une pensée spéciale à Ony et Marieta, à qui j'adresse bonne chance dans la vie, comme pour la thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à la communauté chinoise à Limoges. On s'échange, on s'aide, on fait la fête et on rit comme en famille. Maintenant, chacun s'en va pour chercher son avenir, cependant, notre amitié grâce à une expérience commune à Limoges se prolongera encore pour longtemps.

J'aimerais rendre hommage encore une fois à mes chers parents à qui j'aimerai, d'une part, raconter tellement de choses sur mes 6 années passées en France, et j'exprime d'autre part beaucoup de regrets de n'être pas resté à leurs côtés pendant ces 6 longues années. Votre amour, votre soutien et votre confiance étaient, sont et seront toujours la source de mes forces, qui me propulsent à avancer dans la vie.

A la fin, une pensée toute particulière à ma très chère femme Yue Hang que j'ai eu la chance de rencontrer à Limoges. Tu m'as accompagné et soutenu durant des moments difficiles comme des moments heureux. Au-delà d'une profonde gratitude, je t'offre un proverbe chinois : « Je tiens ta main et je t'accompagne pour la vie ».

# Sommaire

<b>Liste des tableaux</b> .....	i
<b>Liste des figures</b> .....	iii

<b>Introduction Générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## Chapitre 1. Synthèse Bibliographique

<b>I. Sol et anthroposol</b> .....	5
<i>I.1. Un peu d'histoire concernant la Science du Sol et Anthroposol</i> .....	5
<i>I.2. Définition et description d'un sol</i> .....	9
<i>I.2.1. Définition du sol et de la couverture pédologique</i> .....	9
<i>I.2.2. Description d'un sol</i> .....	10
<i>I.3. Sites et sols pollués</i> .....	11
<i>I.3.1. Quelques notions de base</i> .....	11
<i>I.3.2. Inventaire des sites et sols pollués en Europe</i> .....	13
<i>I.3.3. Inventaire des sites et sols pollués en France</i> .....	16
<i>I.4. Anthroposols sous contexte minier : anthroposols artificiels</i> .....	18
<i>I.4.1. Définition d'Anthroposols</i> .....	18
<i>I.4.2. Sites miniers en France</i> .....	20
<i>I.4.3. Mines d'or en France</i> .....	23
<i>I.4.4. Sols miniers : Anthroposols artificiels</i> .....	25
<b>Conclusion partielle</b> .....	28
<b>II. Les colloïdes dans le Sol</b> .....	29
<i>II.1. Définition des colloïdes</i> .....	29
<i>II.2. Origine et composition des colloïdes</i> .....	32
<i>II.3. Caractéristiques des colloïdes</i> .....	37
<i>II.3.1. Grande surface spécifique due à la taille</i> .....	38
<i>II.3.2. Charge de surface</i> .....	39

II.3.3. <i>Stabilité des colloïdes</i> .....	41
<b>Conclusion partielle</b> .....	47
<b>III. Les éléments en traces dans le sol (Pb, As, Sb)</b> .....	48
III.1. Le Plomb (Pb) .....	52
III.2. L'Arsenic (As) .....	58
III.3. L'Antimoine (Sb) .....	67
<b>Conclusion partielle</b> .....	76
<b>IV. Piégeage des éléments en traces par les colloïdes et leur mobilité dans le sol</b> .....	76
IV.1. Le piégeage des éléments en traces par les colloïdes .....	77
IV.1.1. <i>Piégeage structural</i> .....	77
IV.1.2. <i>Piégeage par sorption</i> .....	77
IV.2. Le transport facilité par des colloïdes des éléments en traces dans la zone vadose: la théorie et la modélisation.....	80
IV.2.1. <i>Théorie classique de la filtration de colloïde et ses limites</i> .....	81
IV.2.2. <i>Modélisation du transport de colloïdes</i> .....	83
IV.3. Étude expérimentale du transport facilité par des colloïdes des éléments en traces au sein de l'anthroposol à différentes échelles.....	85
IV.3.1. <i>Essais de lixiviation à l'échelle du laboratoire (batch et colonne)</i> .....	85
IV.3.2. <i>Mise en œuvre d'une colonne de sol et conditions opératoires</i> .....	88
IV.4. Étude à l'échelle du terrain (in situ).....	91
IV.4.1. <i>Spécificité de l'anthroposol</i> .....	91
IV.4.2. <i>Suivi spatio-temporel</i> .....	92
IV.4.3. <i>Préleveur de la solution de sol adapté à l'anthroposol</i> .....	92
<b>Conclusion partielle</b> .....	94
<b>Conclusion générale de la synthèse bibliographique</b> .....	95

## **Chapitre II. Matériels et Méthodes**

<b>I. Présentation du site d'étude</b> .....	97
--	----

I.1. Historique et condition d'exploitation.....	97
I.2. Description du site d'étude.....	98
I.3. Dispositif expérimental <i>in situ</i> .....	104
<b>II. Échantillonnage <i>in situ</i> .....</b>	<b>105</b>
II.1. Échantillonnage des solutions de sol : suivi spatio-temporel.....	105
II.2. Échantillonnage de l'eau du ruisseau Peyroux .....	107
II.3. Échantillonnage des sols.....	107
<b>III. Description des conditions d'étude du sol au laboratoire.....</b>	<b>108</b>
III.1. Test de lixiviation en batch.....	109
III.2. Test de lixiviation en colonne.....	110
<b>IV. Méthodes analytiques.....</b>	<b>113</b>

## **Chapitre III. Suivi spatio-temporel *in situ* des solutions de sol**

### **(I) Caractérisation du sol**

I. Observation morphologie du profil.....	123
II. Caractéristiques physico-chimiques et composition chimiques du sol.....	124
III. Caractéristiques minéralogiques .....	125

### **(II) Suivi spatio-temporel *in situ* des solutions de sol**

I. Paramètre physico-chimiques et chimiques des solutions de sol.....	127
I.1. pH.....	128
I.2. Eh.....	129
I.3. Conductivité.....	131
I.4. Turbidité.....	132
I.5. Indice SUVA.....	134
II. Composition chimique des solutions de sol.....	136
II.1. Si, Al et Fe.....	136
II.2. Sulfates et COD.....	141
II.3. Pb, As et Sb.....	144

<b>III. Caractérisation minéralogique des solutions de sol prélevées par chaque Rhizon</b>	
III.1. Rappel sur le mode opératoire .....	149
III.2. Identification des phases solides dans la solution du sol par MEB-EDS .....	149
III.3. Identification des phases solides dans la solution du sol par MET-EDS .....	155
III.4. Mobilité des phases porteuses sous forme colloïdale.....	157
<b>IV. Contribution des colloïdes sur la mobilité des métaux et métalloïdes.....</b>	<b>158</b>
IV.1. Si, Al et Fe.....	159
IV.2. Sulfates et COD.....	163
IV.3. Pb, As et Sb.....	165
<b>V. Calculs de stock et de flux des matières.....</b>	<b>169</b>
V.1. Stocks des éléments majeurs, des sulfates, du carbone organique (C <sub>org</sub> ) et des métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) dans le sol .....	170
V.2. Flux des principaux composants et des métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) dans les solutions de sol .....	170
V.3. Perte des principaux composants et des métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) du sol vers les solutions de sol et leur différente mobilité .....	172
<b>Chapitre IV. Tests de lixiviation en laboratoire</b>	
<b>I. Test de lixiviation en Batch.....</b>	<b>175</b>
I.1. Analyse de la fraction soluble dans l'eau.....	175
I.2. Analyse de la fraction non soluble dans l'eau.....	178
<b>II. Test de lixiviation en Colonne.....</b>	<b>179</b>
II.1. Comportement du sol au cours du test de lixiviation.....	179
II.2. Propriétés physico-chimiques et chimiques des lixiviats et des solutions de sol ...	180
II.3. Composition chimique des lixiviats et des solutions de sol.....	183
II.4. Différente mobilité des éléments et des matières organiques.....	185
II.5. Caractérisation minéralogique de la colonne et des matière en suspension au cours du temps.....	186

II.6. Rôle des colloïdes sur la mobilité des métaux et métalloïdes pendant le test de lixiviation en colonne.....	192
II.6.1. Répartition dans les lixiviats des matières dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute.....	192
II.6.2. Répartition dans les solutions de sol des matières dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute.....	196
II.7. Évolution de l'indice SUVA des lixiviats en fonction du fractionnement de taille des solutions.....	198
II.8. Potentiel zétal.....	199

<b>Chapitre V. Conclusion générale.....</b>	<b>205</b>
---	------------

<b>Bibliographie.....</b>	<b>215</b>
---------------------------	------------



# Liste des tableaux

## Chapitre I. Synthèse Bibliographique

<u>Tableau I.1.</u> Production et ressource des substances concessibles métropolitaine.....	21
<u>Tableau I.2.</u> Inventaire de mines d'or en France métropolitaine.....	24
<u>Tableau I.3.</u> La surface spécifique des oxydes de fer (III) en fonction de leur taille.....	39
<u>Tableau I.4.</u> Tableau I.4. La valeur du PCN des minéraux.....	40
<u>Tableau I.5.</u> Les teneurs typiques en ETs dans les sols et les organes aériens des plantes...	49
<u>Tableau I.6.</u> Émissions atmosphériques naturelles de Pb et comparaison avec les émissions anthropiques.....	50
<u>Tableau I.7.</u> Effets du plomb inorganique sur les enfants et les adultes. Concentration sanguine minimum en plomb où un effet sur la santé peut être observé.....	57
<u>Tableau I.8.</u> Propriétés chimiques de l'As.....	59
<u>Tableau I.9.</u> Propriétés chimiques de l'As et de l'Sb.....	69
<u>Tableau I.10.</u> Conceptions paramétriques de colonne dans la littérature.....	89

## Chapitre II. Matériels et Méthodes

<u>Tableau II.1.</u> Méthodes d'analyse des compositions chimiques du sol.....	104
<u>Tableau II.2.</u> Récapitulatif des deux protocoles d'ultrafiltration.....	115

## Chapitre III. Suivi spatio-temporel in situ des solutions de sol

<u>Tableau III.1.</u> Caractéristiques physico-chimiques du sol.....	124
<u>Tableau III.2.</u> Compositions chimiques du sol.....	125
<u>Tableau III.3.</u> Evolution verticale des phases porteuses au sein de la solution du sol récoltée par les différents Rhizons.....	157
<u>Tableau III.4.</u> Stocks des éléments majeurs, des sulfates, du C <sub>org</sub> , des métaux et métalloïdes correspondant à chaque horizon du sol et exprimé en kg·ha <sup>-1</sup> .....	170
<u>Tableau III.5.</u> Flux annuels des éléments majeurs, des sulfates, du C <sub>org</sub> , des métaux et métalloïdes des solutions de sol prélevées aux différentes profondeurs par les Rhizons, exprimé en kg·ha <sup>-1</sup> ·an <sup>-1</sup> .....	171
<u>Tableau III.6.</u> Rapport flux/stock exprimé en %.....	172

## Chapitre IV. Tests de lixiviation en laboratoire

<u>Tableau IV.1.</u> Masse solubilisée des matières par kg de sol correspondante à chaque horizon.....	177
<u>Tableau IV.2.</u> Fraction mobilisée par la lixiviation dans les lixiviats.....	185
<u>Tableau IV.3.</u> Fraction prélevée par le Rhizon CR4 dans les solutions de sol.....	186
<u>Tableau IV.4.</u> Fraction exportée de la colonne de sol (Bilan total) .....	186

**Tableau IV.5.** *Valeur moyenne du potentiel zêta avec écart-type (le nombre de particules détectées est précisé entre parenthèse) .....199*

# Liste des figures

## Chapitre I. Synthèse Bibliographique

<b><u>Figure I.1.</u></b> Le nombre de publications dans la discipline de la Science des sols selon différents mots clés de recherche entre 1970 et 2011 basé sur la base de données Scopus...7	
<b><u>Figure I.2.</u></b> Taux de progression de l'artificialisation de sol entre 2000 et 2006 par canton en France.....8	
<b><u>Figure I.3.</u></b> Panorama des progrès accomplis dans la gestion des sites contaminés en Europe.....14	
<b><u>Figure I.4.</u></b> Panorama des activités entraînant une pollution des sols en Europe.....14	
<b><u>Figure I.5.</u></b> Les flux de déchets dans l'UE-27 et la Norvège par type de déchets.....15	
<b><u>Figure I.6.</u></b> Panorama des polluants affectant les sols et les eaux souterraines en Europe...16	
<b><u>Figure I.7.</u></b> Nombre de sites et sols pollués par région au 23/04/2012.....17	
<b><u>Figure I.8.</u></b> Les principaux polluants constatés dans les sols et les eaux souterraines en France.....18	
<b><u>Figure I.9.</u></b> Modes de formation des différentes références d'anthroposol.....19	
<b><u>Figure I.10.</u></b> Localisation des sites miniers français contenus dans la base de données SIG EUROPE.....22	
<b><u>Figure I.11.</u></b> Les déchets miniers dans la nature.....27	
<b><u>Figure I.12.</u></b> Distribution de taille de différents types de colloïdes dans l'environnement...30	
<b><u>Figure I.13.</u></b> Définitions des nanoparticules selon différentes catégories de taille.....32	
<b><u>Figure I.14.</u></b> Processus interactifs reliant la pédosphère avec l'atmosphère, la biosphère, l'hydrosphère et la lithosphère.....38	
<b><u>Figure I.15.</u></b> Schéma de la double couche électrique sur la surface d'un colloïde.....43	
<b><u>Figure I.16.</u></b> Les potentiels zêta de goethite synthétique dans une solution aux différents pH et aux différentes concentrations du NaCl (à gauche) et de l'acide humique (à droite) .....45	
<b><u>Figure I.17.</u></b> L'énergie potentielle de DLVO en fonction de la distance de séparation entre deux colloïdes.....46	
<b><u>Figure I.18.</u></b> Schéma du cycle de l'acquisition des teneurs en ETs dans les sols sous contexte minier.....51	
<b><u>Figure I.19.</u></b> Évolution de la production mondiale de plomb depuis 5 000 ans.....52	
<b><u>Figure I.20.</u></b> Évolution des émissions atmosphériques de plomb en France, par secteur, entre 1990 et 200.....53	
<b><u>Figure I.21.</u></b> Diagramme de stabilité du plomb (Eh en Volt) .....55	
<b><u>Figure I.22.</u></b> Scorodites (Bleue, cristaux de 2 cm de long) sur des beudantite.....62	
<b><u>Figure I.23.</u></b> Spéciation de l'As en solution.....65	
<b><u>Figure I.24.</u></b> Arsénite (à gauche) et arséniate (à droite) spéciation en fonction du pH.....65	
<b><u>Figure I.25.</u></b> Diagramme Eh-pH de l'Sb dans le système Sb-S-H <sub>2</sub> O.....74	
<b><u>Figure I.26.</u></b> Schéma des différents mécanismes de sorption d'ions (de a à g) dans l'interface minéral-eau.....78	

<b><u>Figure I.27.</u></b> Schéma de 3 modes de sorption des cations sur la surface de montmorillonite.....	79
<b><u>Figure I.28.</u></b> Schéma d'un micro-préleveur Rhizon.....	93

## **Chapitre II. Matériels et Méthodes**

<b><u>Figure II.1.</u></b> La mine de La Petite Faye en activité d'exploitation aurifère.....	97
<b><u>Figure II.2.</u></b> Photos du Site de La Petite Faye.....	99
<b><u>Figure II.3.</u></b> Caractéristiques climatiques de la station météorologique de la Bénévent-l'Abbaye calculées sur 10 ans (2000-2010, valeur moyenne) .....	101
<b><u>Figure II.4.</u></b> Photo du dispositif de collecte des solutions du sol.....	105
<b><u>Figure II.5.</u></b> Système de prélèvement : Rhizon.....	106
<b><u>Figure II.6.</u></b> Prélèvement de colonne de sol en 3 étapes.....	108
<b><u>Figure II.7.</u></b> Protocole de test de lixiviation en batch.....	109
<b><u>Figure II.8.</u></b> Schéma du dispositif expérimental et la couche drainante.....	112
<b><u>Figure II.9.</u></b> Processus d'analyse in situ.....	114
<b><u>Figure II.10.</u></b> Processus d'analyse au laboratoire.....	114
<b><u>Figure II.11.</u></b> Protocole de séparation par ultrafiltration.....	116

## **Chapitre III. Suivi spatio-temporel in situ des solutions de sol**

<b><u>Figure III.1.</u></b> Description macro morphologique du sol et principales caractéristiques pédologiques.....	123
<b><u>Figure III.2.</u></b> Caractéristiques minéralogiques du sol déterminées par DRX de chaque horizon du sol.....	126
<b><u>Figure III.3.</u></b> Position des Rhizons à différentes profondeurs au long du profil de sol.....	127
<b><u>Figure III.4.</u></b> Valeur moyenne du pH des solutions de sol dans chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur. Ligne pointillée montre le pH du sol.....	128
<b><u>Figure III.5.</u></b> Evolution du pH des solutions de sol dans chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	129
<b><u>Figure III.6.</u></b> Valeur moyenne de Eh des solutions de sol dans chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.....	130
<b><u>Figure III.7.</u></b> Evolution de l'Eh des solutions de sol dans chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	130
<b><u>Figure III.8.</u></b> Valeur moyenne de la conductivité électrique des solutions de sol dans chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.....	131

<b><u>Figure III.9.</u></b> Evolution de la conductivité électrique des solutions de sol dans chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	132
<b><u>Figure III.10.</u></b> Valeur moyenne de la turbidité des solutions de sol dans chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.....	133
<b><u>Figure III.11.</u></b> Evolution de la turbidité des solutions de sol dans chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	133
<b><u>Figure III.12.</u></b> Valeur moyenne de l'indice $SUVA_{254}$ des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.....	134
<b><u>Figure III.13.</u></b> Evolution de l'indice $SUVA_{254}$ des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	135
<b><u>Figure III.14.</u></b> Valeur moyenne de la concentration en Si des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.....	136
<b><u>Figure III.15.</u></b> Evolution de la concentration en Si des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	137
<b><u>Figure III.16.</u></b> Valeur moyenne de la concentration en Al des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.....	138
<b><u>Figure III.17.</u></b> Evolution de la concentration en Al des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	138
<b><u>Figure III.18.</u></b> Valeur moyenne de la concentration en Fe des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.....	139
<b><u>Figure III.19.</u></b> Evolution de la concentration en Fe des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	140
<b><u>Figure III.20.</u></b> Valeur moyenne de la concentration en sulfates des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.....	142
<b><u>Figure III.21.</u></b> Evolution de la concentration en sulfate des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	142
<b><u>Figure III.22.</u></b> Valeur moyenne de la concentration en COD des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.....	143
<b><u>Figure III.23.</u></b> Evolution de la concentration en COD des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	144
<b><u>Figure III.24.</u></b> Valeur moyenne de la concentration en Pb des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.....	145
<b><u>Figure III.25.</u></b> Evolution de la concentration en Pb des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	145
<b><u>Figure III.26.</u></b> Valeur moyenne de la concentration en As des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.....	146
<b><u>Figure III.27.</u></b> Evolution de la concentration en As des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	147
<b><u>Figure III.28.</u></b> Valeur moyenne de la concentration en Sb des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.....	148

<b><u>Figure III.29.</u></b> Evolution de la concentration en Sb des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.....	148
<b><u>Figure III.30.</u></b> Clichés MEB des solutions de sol prélevée dans le Rhizon R(C) et diagrammes ternaire de répartition élémentaire dans le système Fe-As-Pb et Fe-Pb-S.....	151
<b><u>Figure III.31.</u></b> Clichés MEB des solutions de sol prélevée dans le Rhizon R(A/C) et diagramme ternaire de répartition élémentaire dans le système Fe-As-Pb.....	153
<b><u>Figure III.32.</u></b> Clichés MEB des solutions de sol prélevée dans le Rhizon R(A) et diagramme ternaire de répartition élémentaire dans le système Fe-As-Pb.....	154
<b><u>Figure III.33.</u></b> Clichés MEB des solutions de sol prélevée dans le Rhizon R(O/A) et diagramme ternaire de répartition élémentaire dans le système Fe-As-Pb.....	155
<b><u>Figure III.34.</u></b> Clichés MET des solutions de sol prélevée dans le Rhizon R(O/A) (b et d) et R(A) (a et c) et les clichés de diffraction électronique associés.....	156
<b><u>Figure III.35.</u></b> Relation entre la teneur en Fe et en As (en pourcentage pondéral) des phases porteuses identifiées dans les solutions de sol de chaque Rhizon.....	158
<b><u>Figure III.36.</u></b> Distribution de Si des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3kDa < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.....	159
<b><u>Figure III.37.</u></b> Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale du Si des solutions de sol de chaque Rhizon. nd: non déterminé.....	160
<b><u>Figure III.38.</u></b> Distribution de Al des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3kDa < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.....	161
<b><u>Figure III.39.</u></b> Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale de Al des solutions de sol de chaque Rhizon. nd: non déterminé.....	161
<b><u>Figure III.40.</u></b> Distribution de Fe des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3kDa < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.....	162
<b><u>Figure III.41.</u></b> Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale du Fe des solutions de sol de chaque Rhizon. nd: non déterminé.....	162
<b><u>Figure III.42.</u></b> Distribution de sulfates des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3kDa < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.....	163
<b><u>Figure III.43.</u></b> Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale des sulfates des solutions de sol de chaque Rhizon.....	163
<b><u>Figure III.44.</u></b> Distribution de COD des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3kDa < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.....	164
<b><u>Figure III.45.</u></b> Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale du COD des solutions de sol de chaque Rhizon.....	165

<b>Figure III.46.</b> Distribution de Pb des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3kDa < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.....	166
<b>Figure III.47.</b> Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale du Pb des solutions de sol de chaque Rhizon.....	166
<b>Figure III.48.</b> Distribution de As des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3kDa < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.....	167
<b>Figure III.49.</b> Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale de l'As des solutions de sol de chaque Rhizon. ....	168
<b>Figure III.50.</b> Distribution de Sb des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3kDa < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.....	168
<b>Figure III.51.</b> Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale du Sb des solutions de sol de chaque Rhizon.....	169
<b>Figure III.52.</b> Différente mobilité des principaux composants et des métaux et métalloïdes du sol en fonction de la profondeur (mobilité réduite de gauche à droite) .....	173

#### **Chapitre IV. Tests de lixiviation en laboratoire**

<b>Figure IV.1.</b> Fraction soluble dans l'eau des éléments et des matières organiques (COD) de chaque horizon de sol issu du test de lixiviation en batch.....	176
<b>Figure IV.2.</b> Comparaison par diffraction des rayons X de 2 échantillons Ztc et Ol avant et après le test de lixiviation en batch.....	178
<b>Figure IV.3.</b> a). Variation du volume injecté et du volume récupéré et évolution de la concentration de matières en suspension au cours du test de lixiviation en colonne. b). Corrélation entre volume injecté et volume récupéré.....	179
<b>Figure IV.4.</b> Évolution du pH et de l'Eh des lixiviats (ligne continue) et des solutions de sol (ligne discontinue) .....	180
<b>Figure IV.5.</b> Évolution de la conductivité électrique des lixiviats (ligne continue) et des solutions de sol (ligne discontinue) .....	181
<b>Figure IV.6.</b> Indice $SUVA_{254}$ des lixiviats (ligne continue) et des solutions de sol (ligne discontinue) .....	182
<b>Figure IV.7.</b> Masse cumulative des différentes espèces (Pb, As, Sb, Fe, Al, Si et S) et des matières organiques (COD) dans les lixiviats correspondant à chaque injection.....	184
<b>Figure IV.8.</b> Masse accumulative des éléments des matières organiques (COD) dans les solutions de sol correspondant à chaque injection.....	185
<b>Figure IV.9.</b> Diffractogrammes des rayons X des différents horizons de la colonne de sol ainsi que le résidu dans la couche drainante.....	187
<b>Figure IV.10.</b> Diffractogrammes des rayons X des matières en suspensions des lixiviats issus du test de lixiviation en colonne.....	188

<b><u>Figure IV.11.</u></b> Association des phases porteuses des métaux et métalloïdes avec les minéraux primaire.....	189
<b><u>Figure IV.12.</u></b> Exemples d'assemblage organo-minéral dans les matières en suspension issues des lixiviats.....	189
<b><u>Figure IV.13.</u></b> Diagramme ternaire dans le système As-Fe-Pb des analyses chimiques ponctuelles par EDS des matières en suspensions des lixiviats issues des injections 1 (I1), 2 (I2), et 6 (I6) .....	190
<b><u>Figure IV.14.</u></b> Clichés MET de la solution de MES issues de l'injection 1 et le cliché de diffraction électronique associé.....	191
<b><u>Figure IV.15.</u></b> Répartition générale (valeur moyenne avec l'écart-type) des matières dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute des lixiviats.....	193
<b><u>Figure IV.16.</u></b> Répartition des matières dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute de différents lixiviats.....	194
<b><u>Figure IV.17.</u></b> Evolution de la proportion de As et de Sb dans la fraction colloïdale des lixiviats correspondants à chaque injection.....	195
<b><u>Figure IV.18.</u></b> Répartition générale (valeur moyenne avec l'écart-type) des éléments dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute des solutions de sol.....	196
<b><u>Figure IV.19.</u></b> Evolution de proportion colloïdale de As, Sb et Sulfate dans les solutions de sol au cours de lixiviation correspondante à chaque injection.....	197
<b><u>Figure IV.20.</u></b> Evolution de l'indice SUVA <sub>254</sub> de différentes fractions des lixiviats au cours de lixiviation correspondante à chaque injection.....	198
<b><u>Figure IV.21.</u></b> Distribution du carbone organique dans les différentes fractions de taille des lixiviats issus de la colonne.....	201
<b><u>Figure IV.22.</u></b> Contribution au potentiel zêta des différentes fractions de lixiviat I1 (à gauche) et de lixiviat I5 (à droite) .....	201
<b><u>Figure IV.23.</u></b> Répartition des particules des lixiviats bruts dans deux gammes de potentiel zêta : $\zeta < -50$ (mV) et $\zeta > -50$ (mV) .....	202
<b><u>Figure IV.24.</u></b> Répartition des particules des fractions < 3000 Da dans deux gammes de potentiel zêta : $\zeta < -50$ (mV) et $\zeta > -50$ (mV) .....	203
<b><u>Figure IV.25.</u></b> Répartition des particules des lixiviats bruts dans deux gammes de potentiel zêta : $\zeta < -50$ (mV) et $\zeta > -50$ (mV) en tenant compte de leur teneur en COT.....	204

### **Chapitre V. Conclusion générale**

<b><u>Figure V.1.</u></b> Flux des métaux et métalloïdes dans l'anthroposol.....	206
<b><u>Figure V.2.</u></b> Solubilité de scorodite en fonction du pH.....	207
<b><u>Figure V.3.</u></b> Schéma de variations des paramètres physio-chimiques et de prédominances des phases porteuses, des éléments métalliques et métalloïdes et de la matière organique dans les solution de sol au long du profil de sol.....	208
<b><u>Figure V.4.</u></b> Capacité des tests de lixiviation (Batch et Colonne) à reproduire les paramètres physico-chimiques et chimiques et les concentrations des matières in situ.....	210

## **Introduction Générale**



## *Introduction générale*

Le sol est un milieu vivant en perpétuelle évolution résultant d'une interaction dynamique entre la lithosphère et la biosphère. Il joue donc un rôle incontournable sur le transfert des contaminants, sous l'influence des agents climatiques et biologiques. Les sols miniers ont attiré l'attention de beaucoup de scientifiques ces dernières décennies particulièrement en raison de l'abondance d'éléments métalliques et métalloïdes (e.g. plomb, arsenic, antimoine, ...) pouvant entrer dans la chaîne alimentaire via les cycles biogéochimiques des éléments avec lesquels ils sont associés.

Des nombreuses études se sont intéressées au devenir des éléments métalliques et métalloïdes dans les sols afin d'évaluer les risques de contamination de la chaîne alimentaire et des eaux de surfaces et/ou souterraines. La détermination de la teneur totale d'un élément métallique ou métalloïde dans un sol est souvent la première approche, parce qu'elle permet d'avoir une vision globale du niveau de contamination. Cependant, elle ne fait pas un bon indicateur de la mobilité potentielle de ces éléments du compartiment sol vers la phase liquide et donc de son impact sur l'environnement et plus particulièrement sur les ressources en eau.

Afin d'appréhender la mobilité des éléments métalliques et métalloïdes dans le sol, depuis les années 70, des scientifiques se sont intéressés au transport sous forme colloïdale de ces éléments, convaincus que ces éléments sous forme colloïdale peuvent parcourir de longues distances dans le sol et le sous-sol. De par leur abondance et leurs propriétés de surface, ces colloïdes ont souvent une bonne réactivité vis-à-vis des éléments en traces, et par conséquent, peuvent les piéger et les transporter.

La recherche scientifique à l'égard du transport facilité par les colloïdes des éléments en traces était, au cours des années 80 et au début des années 90, surtout basée sur les expériences en laboratoire dans des milieux idéaux (construits et saturés), des modèles de calculs, et des expériences en colonne à l'échelle du laboratoire (Kretzschmar et al., 1999). A partir des années 90, les systèmes de prélèvement de la solution du sol *in situ* se sont développés, permettant aux scientifiques d'étudier plus facilement *in situ* la mobilité des éléments traces (et/ou autres types de contaminants) (Thompson et Scharf, 1994 ; Villholth, 1999 ; Citeau et al., 2003 ; Clemente et al., 2008).

Même si ces études *in situ* sont nécessaires pour estimer le comportement global du système à l'échelle de l'horizon, il n'en résulte pas moins qu'il est utile de poursuivre en parallèle une étude en laboratoire permettant d'appréhender les évolutions sur le long terme. Cette démarche peut être menée selon plusieurs approches, soit en considérant horizon par horizon la mobilisation des espèces, soit en intégrant l'ensemble des horizons pour évaluer le devenir sur le long terme du système. Dans le premier cas des tests de lixiviation en batch peuvent satisfaire à la compréhension de la contribution de chacun des horizons, alors que la deuxième approche fait appel à la mise en place d'une étude hydrodynamique permettant d'évaluer des

flux. Dans cette configuration, l'idéal est de reproduire en laboratoire un test en colonne sur un sol non remanié.

Le Massif central français est une région historiquement riche en exploitations minières. De nombreux gisements filoniens d'or ont été exploités massivement depuis le milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, et jusqu'aux années soixante. Il en résulte de grandes quantités de déchets riches en éléments métalliques et métalloïdes. Le devenir et le transfert de ces éléments toxiques, même en faible concentration, est une problématique majeure vis-à-vis des risques environnementaux.

Au travers de cette étude on se propose d'évaluer la contribution des colloïdes à la mobilité des contaminants (arsenic, antimoine et plomb) sur un anthroposol développé sur résidus miniers. Pour atteindre cet objectif, un site en Limousin a été instrumenté pour assurer pendant 17 mois un suivi *in situ* spatio-temporel et ainsi évaluer des flux. Des études récentes sur l'effet de l'hétérogénéité spatiale sur la composition de solution de sol ont montré que même les échantillons de solution de sol non altérés ne pourraient que temporairement représenter le point où ils ont été prélevés, et donc ne pourraient pas spatialement représenter tout autre point dans l'espace, ni dans le temps (Weihermüller et al., 2007). C'est la raison pour laquelle, le suivi spatio-temporel est souvent nécessaire pour les études *in situ*.

En parallèle, des tests de lixiviation réalisés en batch et sur une colonne de sol non remanié et issue du site d'étude ont permis d'étudier le comportement du système en conditions accélérées et contrôlées. Peu d'études ont été menées sur des sols de faible épaisseur (11cm) dans des colonnes de diamètre élevé (25 cm) en considérant à la fois la solution de sol et le lixiviat issu de la colonne. Cette approche originale doit permettre d'une part d'évaluer l'impact du changement d'échelle (site-colonne) sur le transfert des éléments métalliques et métalloïdes et d'autre part de réaliser des bilans globaux à l'échelle du profil de sol.

Pour aborder les objectifs de cette thèse trois grands domaines ont été explorés : la géochimie, la minéralogie et la physico-chimie dont l'étude de la matière organique.

La première partie du manuscrit présente une synthèse bibliographique sur : le sol et les anthroposols ; les colloïdes dans le sol ; les éléments métalliques et métalloïdes (Pb, As, Sb) ; le piégeage des éléments métalliques et métalloïdes par les colloïdes et leur mobilité dans le sol.

Pour répondre aux objectifs de l'étude, le site de la Petite Faye (23) a servi de support. Son historique et sa description sont présentés en partie « Matériels et Méthodes », au même titre que les techniques analytiques mises en œuvre pour caractériser le sol, les conditions d'échantillonnage, les tests de lixiviation développés à la fois en batch et en colonne et les différentes méthodes analytiques appliquées aux solutions de sol (physique, physico-chimiques, chimiques et minéralogiques).

La troisième partie décrit l'ensemble des résultats obtenus. Les premiers concernent la caractérisation du sol objet de l'étude ; sont ensuite présentés les données liées au suivi spatio-temporel qui intègrent à la fois la caractérisation physico-chimique et minéralogique des solutions de sol extraites de chacun des horizons. Cette approche permet d'évaluer le comportement à la fois de la matière organique et des éléments métalliques et métalloïdes sous forme dissoute et/ou colloïdale au cours du temps à l'échelle du profil de sol. L'accent est principalement mis sur la contribution des colloïdes sur la mobilité des métaux et métalloïdes. Les résultats sont ensuite interprétés en terme de stocks et de flux d'espèces. Des tests de lixiviation en batch permettent ensuite d'évaluer le comportement de chacun des horizons indépendamment, et les résultats sont complétés par une étude sur colonne de sol non remanié, étude reprenant la caractérisation physico-chimique et minéralogique des solutions de sol et des lixiviats générés au cours du temps. La confrontation des données du suivi *in situ* et des résultats des tests de lixiviation permettent de discuter la mobilité et le transport facilité par les colloïdes des éléments métalliques et métalloïdes.



**Chapitre I.**  
**Synthèse Bibliographique**



## *Chapitre I. Synthèse Bibliographique*

### *I. Sol et anthroposol*

#### *I.1. Un peu d'histoire concernant la Science du Sol et l'Anthroposol*

La Science du Sol est une discipline relativement jeune par rapport à la physique et la chimie classique que nos ancêtres étudiaient depuis l'antiquité. Vassili Vassiliévitch Dokouchaev (1846-1903) est considéré comme le « père » de la science du sol. Il est le premier qui a su voir le sol comme un objet nouveau et lui a consacré sa thèse en 1883 intitulé *Le Chernozem russe* afin d'étudier ses propriétés et sa formation. Le sol est un « corps naturel indépendant », selon la fameuse conception de Dokouchaev, il sera étudié par une science nouvelle. Elle est majoritairement à l'intersection de la géologie et de la biologie. Mais elle intègre aussi la climatologie, la chimie, la physique et les mathématiques, qui lui fournissent des outils de compréhension fondamentaux (Gobat et al., 2010). La Science du Sol est généralement divisée en deux branches principale : la *Pédologie* et l'*Edaphologie*. La pédologie qualifie ce qui concerne le sol en lui-même (Gobat et al., 2010), alors que l'Edaphologie étudie les relations entre le sol et les organismes vivants (Girard et al., 2005). Le premier article qui discuta cette division apparut en 1963 dans la prestigieuse revue « Nature » (Fox et Teakle, 1963). La *Pédologie* sera essentiellement présentée dans ce document.

Après la thèse de Dokouchaev, la Science du Sol a commencé à se développer en Russie, puis dans autres pays du monde et elle a pris notamment son essor à partir des années 90 (Figure I.1.). En 1941, Hanns Jenny a publié un livre « Factors of Soil Formation – A System of Quantitative Pedology » dans lequel il a développé un fameux model présentant un cadre conceptuel puissant pour la compréhension globale de la pédogenèse, c'était la première modélisation concernant la formation des sols. Puis, le pédologue autrichien W. Kubiena a fondé, en 1952, la micromorphologie des sols en créant un outil qui permettait de récolter des échantillons de sol non remaniés : *la boîte de Kubiena*. Cette invention mena la Science du sol dans une nouvelle ère, celle de microscopique. Depuis quelques décennies, avec le développement d'autres disciplines, notamment de la physique, les pédologues peuvent caractériser leurs échantillons à des échelles de plus en plus petites en utilisant des dispositifs analytiques de plus en plus performants, tels que le microscope électronique à balayage

(Wieder et Yaalon, 1974 ; Laperche et al., 1997 ; Tang et al., 2012) et en transmission (Smart et Tovey, 1982 ; Chiang et al., 1999 ; Watteau et al., 2012), ainsi que la source synchrotron (Pickering et al., 1995 ; Liang et al., 2006 ; Singh et Gräfe, 2010 ; Khaokaew et al., 2012). Maintenant, la Science du Sol devient une discipline à part entière et en pleine expansion parce que pour nourrir 7 milliards d'homme actuel sur la Terre et plus de 9 milliards en 2050, selon les projections des nations unies, il faudra demander au sol de nous offrir davantage. Cependant, le sol est une ressource non renouvelable et donc limitée, que nous perdons constamment par la dégradation et l'urbanisation (Robert et Cheverry, 2009). Sans aucun doute, la Science du Sol a un rôle primordial pour relever ce défi.

Avec les améliorations décisives sur la machine à vapeur effectuées par James Watt en 1769, symbole de la Révolution Industrielle, l'homme entra dans une nouvelle ère de son histoire, celle de l'industrialisation. Cette révolution améliora profondément la vie de l'homme. En revanche, l'homme commença à puiser avidement dans les ressources de la nature et lui renvoya les déchets sans avoir aucune intention de la préserver pendant au moins un siècle. Ce fut aussi une ère de transformation et de pollution, toujours inquiétante et quelques fois même irréversibles, qui fit la première victime : le sol. Le premier scientifique s'intéressant au sujet de *sol contaminé* fut Sheridan Delépine qui publia le premier article en 1897 en traitant ce sujet (Delépine, 1897). Au fil du temps, le mot *sol contaminé* devient familier pour les pédologues, et beaucoup d'entre eux s'intéressent à ce sujet (Figure I.1). On constate que le nombre de publications relatives aux technosols et anthrosols reste faible comparé à l'ensemble des études menées en science du sol.

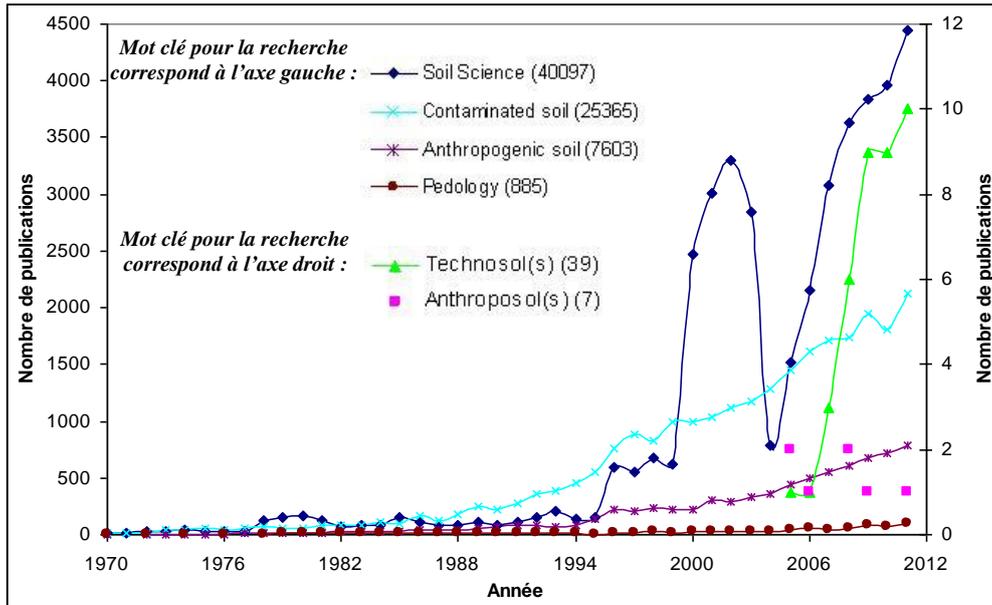


Figure I.1. Le nombre de publications dans la discipline de la Science du sols selon différents mots clés de recherche entre 1970 et 2011 basé sur la base de données Scopus (recherche effectuée le 13 Avril 2012, et dans le cadre d'Article Title, Abstract, Keywords). Le nombre total de publications (jusqu'en 2011) pour chaque critère est indiqué entre parenthèse.

L'altération de la Terre par l'homme est gigantesque et évolue vers une tendance de plus en plus accentuée. Vitousek et al. (1997) relève qu'entre un tiers et la moitié de la surface de la Terre a été transformée par l'action humaine. Ils concluent que "nous changeons la Terre plus rapidement que nous la comprenons et nous vivons, sans doute, dans une planète dominée par l'homme". Selon la base des données géographiques CORINE Land Cover (2006, Figure I.2), les espaces artificialisés en France présentent globalement un accroissement de plus de 82 000 ha, soit une augmentation de 3 % entre 2000 et 2006 en atteignant 5,1 % des surfaces de la France métropolitaine. Parmi les départements, certains ont connu un taux d'artificialisation de sol fulgurant pendant cette période, allant par exemple jusqu'à 9,1 % en Vendée qui avait déjà dépassé le taux moyen national (6,8 %).

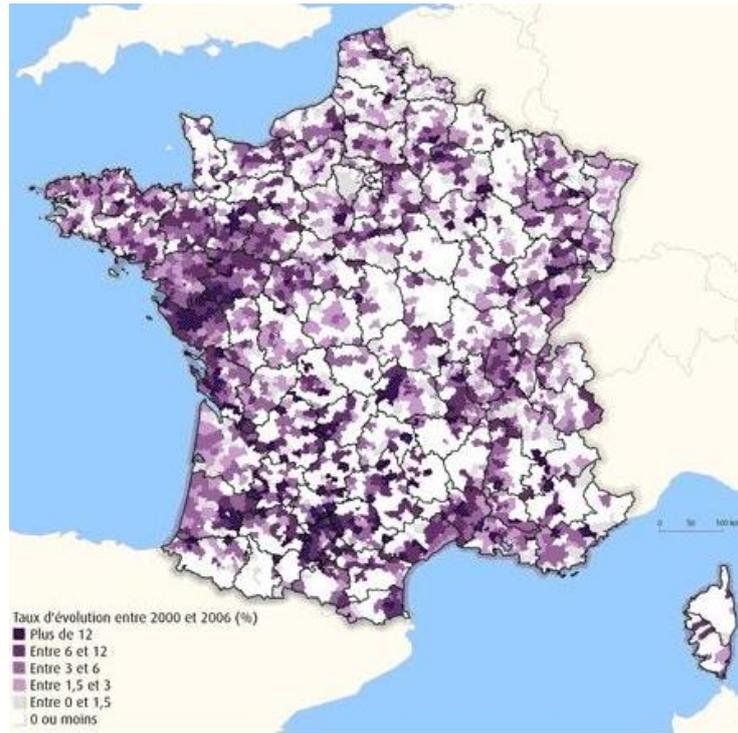


Figure I.2. Taux de progression de l'artificialisation de sol entre 2000 et 2006 par canton en France (source : UE-SOeS, CORINE Land Cover, 2006).

En 2002, le lauréat du prix Nobel de chimie Paul Crutzen suggère que nous avons quitté l'Holocène et nous entrons dans une nouvelle époque, celle de l'*Anthropocène*, en raison des "effets environnementaux globaux de l'augmentation exponentielle de la population humaine et de toujours et impérativement plus de développement économique dans la plupart du monde". En effet, la Commission Stratigraphique de la Société Géologique de Londres propose, dans un article publié en 2008 (Zalasiewicz et al., 2008), que "l'*Anthropocène* devrait être une vraie époque stratigraphique et aurait débuté à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle avec la Révolution Industrielle".

Face à l'anthropisation du sol, la communauté de la Science du sol réagit aussitôt en publiant 3 articles en 1967 (Nichols, 1967 ; Negi et al., 1967 ; Prekh et al., 1967), depuis lors le mot *sol anthropogénique* devint récurrent dans la communauté de la Science du Sol. Le Référentiel Pédologique (AFES) le définit dès sa première version publiée en 1995 en utilisant le terme *Anthroposol*, tandis qu'à l'échelle internationale, il faudra attendre jusqu'en 2006 que la deuxième version du World Reference Base for Soil Resources 2006 (WRB, IUSS, 2006) l'ait nommé *Technosol*. Par conséquent, les premiers articles scientifiques

utilisant respectivement le terme *Anthroposol* et *Technosol* apparaissent en 2005 et jusqu'à présent, le nombre d'article est limité à une quarantaine (Figure I.1).

Tout au long de ce manuscrit de thèse, nous nous référerons au Référentiel Pédologique 2008 (AFES, 2009) et nous adopterons alors le terme *Anthroposol*. Il est évident que l'*Anthroposol* est un sujet de recherche tout récent donnant un intérêt particulier à la recherche qui en découle.

## **I.2. Définition et description d'un sol**

### **I.2.1. Définition du sol et de la couverture pédologique**

Le sol a permis l'extension de la vie à la surface des continents et le développement des végétaux supérieurs. Il joue un rôle déterminant : produire les aliments, réguler le cycle et la qualité de l'eau, accumuler du carbone et limiter l'effet de serre, recycler les matières organiques, entretenir la biodiversité, fournir des matériaux pour la construction et l'industrie, participer à la valeur esthétique des paysages... (INRA, 2009). Le sol est si important et si complexe que sa définition est une exigence fondamentale pour la Science du sol et doit être révisée périodiquement en vue de suivre l'évolution des connaissances. La première définition donnée par Dokouchaev en 1883 (Gobat et al., 2010) est: "Par sol, on entend les horizons extérieurs des roches naturellement modifiés par l'influence mutuelle de l'eau, de l'air et des organismes vivants et morts ; c'est un corps naturel indépendant et variant". Cette définition a évolué au cours du temps et nous retiendrons celle de Ruellan et Poss (2008) qui énonce clairement et simplement que "Le sol provient de la décomposition et de l'altération des roches par l'action de l'eau, de l'air et des être vivants. Au cours du temps, le sol s'épaissit et se modifie ; il acquiert des constituants (matières organiques, argiles, ...) et des structures (couleurs, agrégats, horizons, ...) qui lui sont spécifiques".

D'après Baize et Jabiol (2011), ce qu'on appelle couramment « le sol » ou « les sols » est beaucoup mieux désigné par le terme « couvertures pédologiques ». Les couvertures pédologiques sont des objets naturels dont l'existence et l'état actuel résultent de l'évolution au cours du temps d'un matériau minéral sous l'action combinée de facteurs climatiques (température, précipitations) et de l'activité biologique (végétaux, animaux, micro-organismes).

1.2.2. Description d'un sol

*Comment qualifier un sol ?* Selon Dewolf et Bourrié (2008), trois caractéristiques doivent être remplies afin de qualifier un sol : l'activité biologique, la stabilité spatiale (différenciation d'horizons) et la structuration interne (intra-horizon).

*Quelles notions doivent être acquises au préalable d'une observation ?* **Le solum** est une tranche verticale d'une couverture pédologique observable dans une fosse ou une tranchée. Si possible, on intègre dans le solum une épaisseur suffisante de la roche sous-jacente pour en permettre la caractérisation. Les dimensions horizontales d'un solum sont décimétriques : quelques décimètres de largeur et quelques centimètres d'épaisseur pour l'exploration et la description des caractères. La dimension verticale du solum varie de quelques centimètres (lithosols et anthroposols) à plusieurs mètres (vieilles couvertures pédologiques sous climats agressifs) (AFES, 2009). Ce terme remplace désormais l'ancien terme « profil » (Baize et Jabiol, 2011). Il ne faut pas confondre le terme de sol, général et conceptuel, et celui de solum, qui est à but méthodologique et descriptif (Gobat et al., 2010). **L'horizon pédologique**, ou simplement **l'horizon**, est la couche plus ou moins homogène et grossièrement parallèle à la surface du sol dont l'existence est reconnue par l'observateur. Les horizons sont différents les uns des autres par leurs constituants, leur organisation et leur comportement ; ils sont dus aux transformations subies par le matériau depuis le début de son évolution (Lozet et Mathieu, 2002 ; Gobat et al., 2010). L'horizon est le niveau le plus commode pour observer, échantillonner et définir une couverture pédologique (AFES, 2009). **L'horizon de référence** est l'horizon d'interprétation présentant un ensemble de propriétés quantitativement définies (Lozet et Mathieu, 2002 ; AFES, 2009).

*Pourquoi observer les sols ?* Les sols se distinguent avant tout par des caractéristiques morphologiques, décelables essentiellement lors de l'examen de fosses ou tranchées (Jamagne, 2011). Donc, l'observation *in situ* est souvent la première étape pour commencer une étude en pédologie. C'est aussi une étape cruciale qui peut être déterminante pour définir la typologie d'horizons et de solums, pour établir des corrélations entre sols et végétation, pour caractériser une unité typologique, un type de station forestière, un secteur de référence, ou un site expérimental, ou pour qualifier la représentativité d'échantillonnage. Dans un ouvrage récemment rédigé par Baize et Jabiol (2011), il est souligné qu'il n'est pas possible de réaliser des analyses et d'envisager des examens ou mesures complémentaires sur

échantillons sans être capable de restituer ces travaux par rapport à un solum préalablement et convenablement décrit. En effet, d'une part, une bonne observation est indispensable pour percevoir certains caractères essentiels qu'il n'est pas possible d'appréhender par d'autres moyens : succession et épaisseurs des horizons, formes et netteté de leurs limites, formes d'humus, formes et dimensions des agrégats, enracinement, signes d'hydromorphie, excès d'eau localisés, etc. D'autre part, cette étude « anatomique » détaillée permet de "recueillir nombre d'indices qui, sans même l'appoint de techniques supplémentaires, peuvent permettre de porter des diagnostics pédogénétiques".

*Comment décrire un sol ?* La description d'un sol peut généralement se résumer en 4 étapes. La première étape est le creusement d'une fosse ou une tranchée pédologique ou le prélèvement d'un solum avec une tarière. Ensuite, l'observation de l'environnement du solum, tel que végétation, condition météorologique, condition topographique, etc. Puis, une mesure préliminaire de l'épaisseur de chaque horizon et la description de chaque horizon selon différents critères (couleur, texture, structure, humidité, présence de racines, transition d'inter-horizon, etc.) sont effectuées. Finalement, la comparaison de la description *in situ* à des *horizons de référence* (AFES, 2009) et la définition d'une typologie d'horizons et *in fine* de solum peut être donnée. "Il est bien évident que, selon la préoccupation du descripteur, la description d'un sol peut être différente. Néanmoins, le descripteur doit tout à la fois connaître et employer correctement le vocabulaire de la pédologie et il doit aussi garder la possibilité d'adapter ses descriptions à ses besoins précis et à son terrain d'étude" (Baize et Jabiol, 2011). La description d'un sol est, pour les études pédologiques, essentielle et délicate, il y a plusieurs normes qui lui sont dédiées, comme la NF ISO 25177 (2009) et NF X31-003 (1998).

### **I.3. Sites et sols pollués**

#### **I.3.1. Quelques notions de base**

Dans un premier temps, il importe de bien distinguer quelques notions de base liées aux sites et sols pollués qui sont, pour certains, souvent confondues ou même négligées.

**Site** : Périmètre géographique concerné par un plan de gestion. Lorsque ce dernier est élaboré à la suite d'une interprétation de l'état des milieux (IEM), le site correspond alors à l'aire sur laquelle la démarche de l'IEM aura conclu à l'incompatibilité entre l'état des milieux et les

usages constatés (Source : Annexe 2 et 3 de la Note ministérielle "Sites et sols pollués – Modalité de gestion et de réaménagement des sites pollués" du 8 février 2007).

***Contamination et Pollution*** : Il n'y a pas de définition standardisée internationale (ISO) pour les distinguer. De plus, il y a une grande divergence selon différents pays et disciplines. Pourtant, en pédologie, dans les deux cas, on constate dans le sol (Baize, 2007):

- une augmentation nette de la teneur en une substance potentiellement dangereuse ;
- par rapport au fond pédo-géochimique naturel local ;
- suite à une ou plusieurs activité(s) humaine(s).

Ces deux termes sont souvent confondus et employés l'un pour l'autre. Le rapport n°42 de l'Académie des Sciences (Bourrelier et Berthelin, 1998) définit dans son glossaire ces termes de la manière suivante :

- *Contamination* : Elle qualifie un apport d'éléments en traces issus de l'extérieur du site qui a pour conséquence une élévation de leur teneur originelle. Cette expression n'indique pas des conséquences (danger, risque) que pourrait avoir cette élévation de la teneur en éléments en traces sur le comportement des organismes vivants qui utilisent ce site.
- *Pollution* : Contamination qui a pour conséquence une perturbation du milieu ou de l'usage qui en est fait habituellement.

D'autres auteurs ont mis l'accent sur d'autres aspects de ces deux termes :

- *Contamination* : Présence anormale d'une substance, de micro-organismes dans un milieu, un objet, ou un être vivant. La notion de contamination est appliquée historiquement et dans l'ordre aux micro-organismes, puis aux substances radioactives (BRGM, 2000).
- *Pollution* : Introduction, directe ou indirecte, par l'activité humaine, de substances, préparations, de chaleur ou de bruit dans l'environnement, susceptibles de contribuer ou de causer :
  - un danger pour la santé de l'homme ;
  - des détériorations aux ressources biologiques, aux écosystèmes ou aux biens matériels ;
  - une entrave à un usage légitime de l'environnement (ISO 11074-4, 1999).

***Site pollué*** : site qui, du fait d'anciens dépôts de déchets ou d'infiltration de substances polluantes, présente une pollution susceptible de provoquer une nuisance ou un risque

pérenne pour les personnes ou l'environnement. Ces situations sont souvent dues à d'anciennes pratiques sommaires d'élimination des déchets, mais aussi à des fuites ou à des épandages fortuits ou accidentels de produits chimiques (ADEME, 2012).

***Éléments en traces (ET)***: Les éléments en traces sont les 80 éléments chimiques dont la concentration, dans la croûte terrestre, est pour chacun d'entre eux inférieure à 0,1 %. Ils ne représentent à eux tous que 0,6 % du total, alors que les 12 éléments majeurs interviennent pour 99,4 %. Les éléments majeurs sont (par ordre d'abondance décroissante) : O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P et Mn. L'appellation "métaux lourds", couramment utilisée pour désigner les micro-polluants minéraux des sols, des eaux, des sédiments, dont la masse volumique est supérieure à  $5 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  et qui peuvent former des sulfures, a été écartée dans cette étude, parce que certains éléments en traces ne sont pas des métaux (Arsenic, Antimoine) et la présence de ces éléments dans les sols et dans les végétaux n'est nullement synonyme de pollution et/ou de toxicité (Baize, 1997 ; Bourrelier et Berthelin, 1998 ; Madrid, 2010).

### *1.3.2. Inventaire des sites et sols pollués en Europe*

Il est difficile de quantifier l'ampleur réelle des sites et sols pollués locaux en Europe parce que nombreux pays européens n'ont pas des inventaires complets et qu'il y a une absence de législation de l'Union Européenne qui oblige les États Membres à identifier les sites et sols pollués (EEA, 2012). Néanmoins, la directive sur la gestion des déchets des industries extractives est une exception (EC, 2006). Les estimations montrent que le nombre de sites pollués en Europe, où les activités potentiellement polluantes sont survenues ou ont eu lieu dans le passé, se situe maintenant à environ 3 millions. Toutefois, il est important de noter que près de 250 000 sites nécessitent une remédiation urgente et ce nombre devrait croître dans les années à venir. Si les tendances d'enquêtes actuelles se poursuivent, le nombre de sites ayant besoin d'une remédiation va augmenter de 50 % d'ici 2025 (Figure I.3, EEA, 2007).

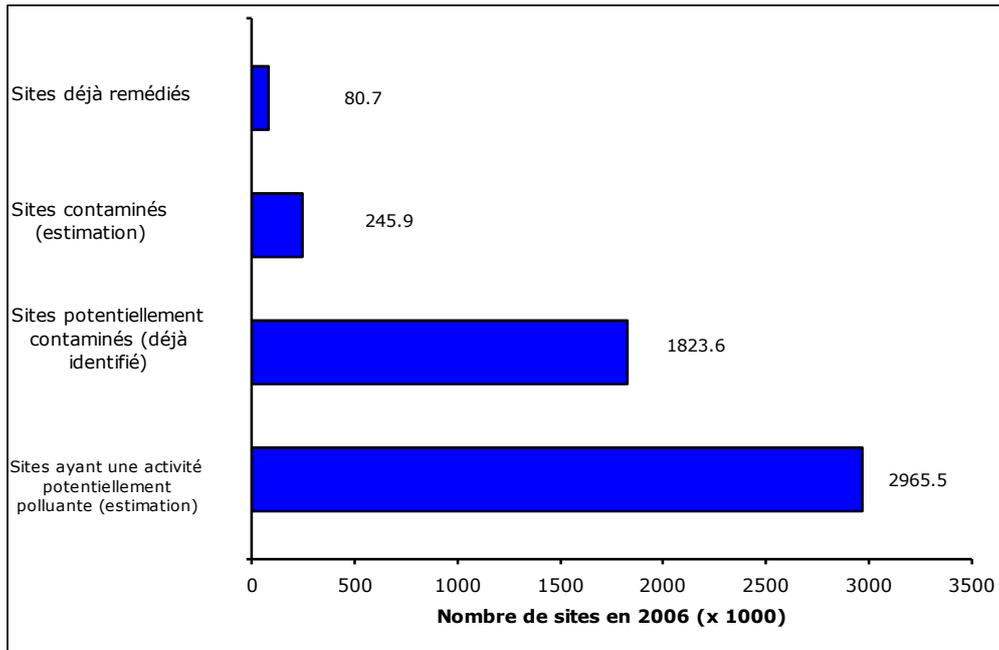


Figure I.3. Panorama des progrès accomplis dans la gestion des sites contaminés en Europe (source : EEA, 2007)

Bien que l'éventail des activités polluantes puisse varier considérablement à travers l'Europe, les activités industrielles et commerciales ainsi que le traitement et l'élimination des déchets municipaux sont déclarés être les sources de pollution les plus importantes (Figure I.4).

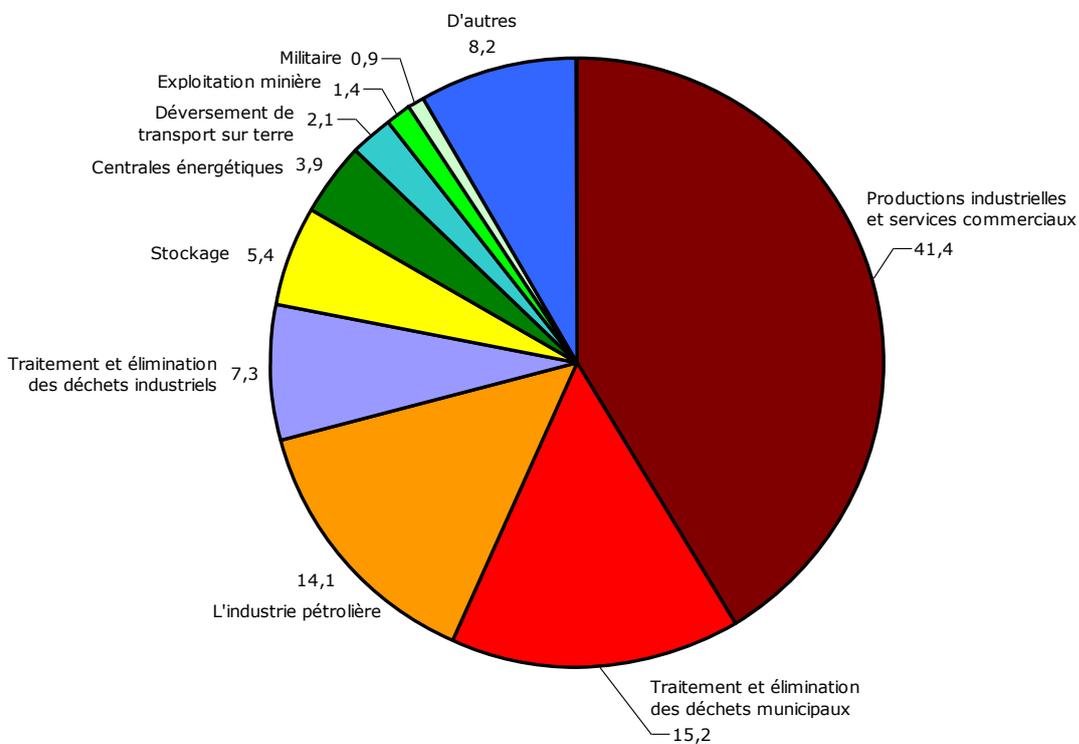


Figure I.4. Panorama des activités entraînant une pollution des sols en Europe (Chiffre en %, source : EEA, 2007)

Parmi ces sources, malgré la petite proportion de l'exploitation minière (1,4 %), c'est bien elle qui est une des activités principales émettant presque deux tiers de flux de déchets sous forme de déchets minéraux en Europe (Figure I.5, EEA, 2010).

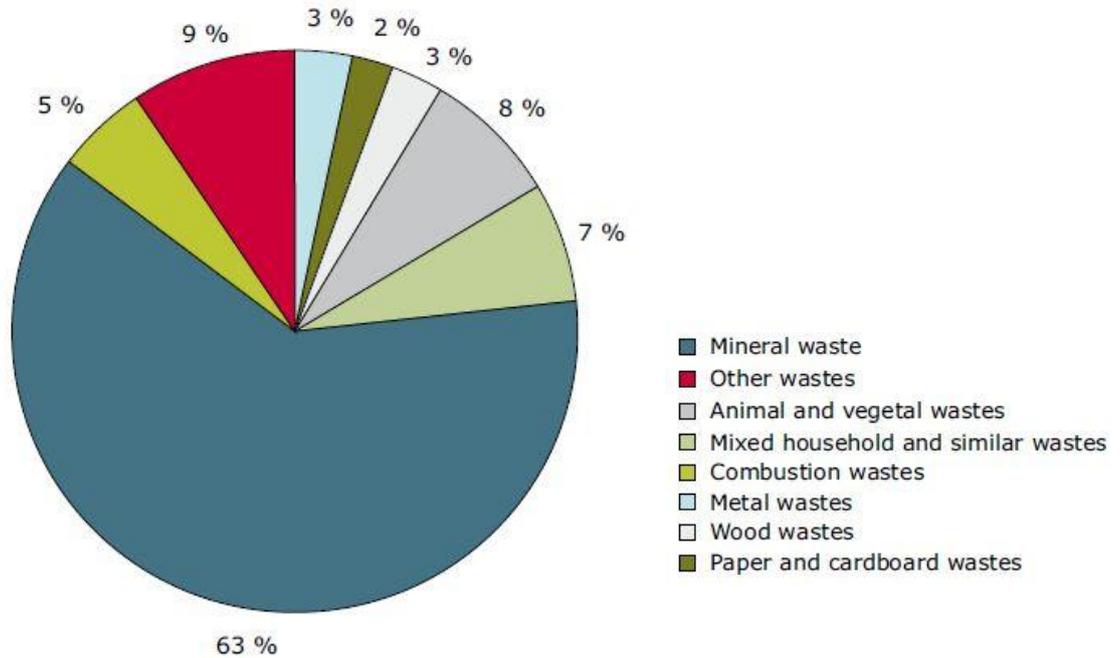


Figure I.5. Les flux de déchets dans l'UE-27 et la Norvège par type de déchets  
(Source : Eurostat - centre de données sur les déchets, 2010)

Par conséquent, les éléments en traces deviennent logiquement numéro 1 en tant que polluant dans les sites et sols pollués recensés en Europe (Figure 1.6, EEA, 2007).

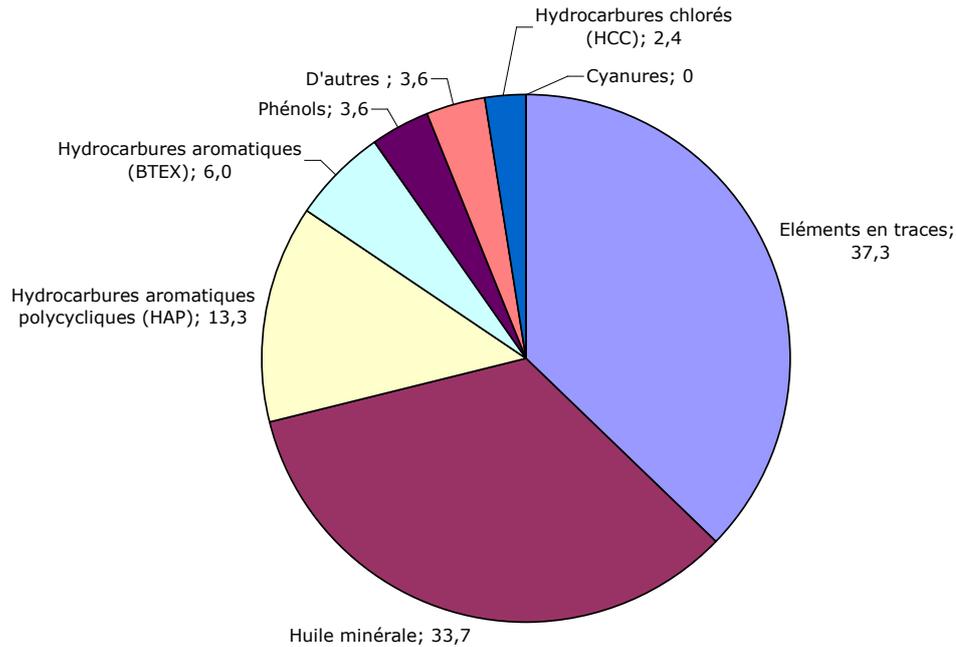


Figure I.6. Panorama des polluants affectant les sols et les eaux souterraines en Europe (Chiffre en %, source : EEA, 2007)

### I.3.3. Inventaire des sites et sols pollués en France

#### **Le cadre législatif**

Il n'existe pas en droit français de loi concernant exclusivement les sites et sols pollués. Deux textes servent de base d'intervention en matière de protection de l'environnement en général et des sites et sols pollués en particulier : Articles L541-1 et Articles L511-1 du Code de l'environnement.

Le Grenelle de l'Environnement, initié en 2007, a pour but de préparer de manière participative des décisions à long terme en matière d'environnement et de développement durable en France. La loi Grenelle 1, qui a été votée à la quasi-unanimité au Parlement français en août 2009, fixe les objectifs et les orientations principales. La loi Grenelle 2, adoptée en juillet 2010, définit les mesures concrètes et leur mise en œuvre. En ce qui concerne les sites et sols pollués, le Grenelle 1 a surtout introduit une action volontaire d'identification et de diagnostic des établissements scolaires accueillant des enfants et des adolescents et situés sur ou à proximité d'anciens sites industriels susceptibles d'avoir pollués les sols. La loi retient également l'établissement d'un plan d'action pour la réhabilitation des sites pollués orphelins (sites à responsable défaillant) et des stations services fermées. En plus, elle s'engageait à achever l'inventaire des sites potentiellement pollués en 2010 afin

d'identifier les actions prioritaire. Ensuite, c'est le 2<sup>ème</sup> Plan National Santé Environnement 2009-2013 qui a pris le relais en vue de prévoir dans le cadre de son action 19 l'identification des établissements recevant des populations sensibles sur de tels sites. En matière de dépollution des sols, le Grenelle 1 a notamment réaffirmé l'intérêt de l'utilisation des phytotechnologies. La loi Grenelle 2 prévoit que l'information sur le risque de pollution des sols est introduite dans l'acte de vente ou de location et pris en compte lors de l'élaboration ou la révision des documents d'urbanisme.

**L'état de lieu sur le terrain**

Jusqu'au 23 Avril 2012, la base de données Basol recense 4336 sites et sols pollués (Figure I.7) pour lesquels l'Etat français a entrepris une action de remédiation. Les anciennes zones minières et les zones fortement industrialisées sont les plus concernées (Nord-Pas-de-Calais, Lorraine, Alsace, Île-de-France, vallée du Rhône) et la région Limousin ayant 45 sites et sols pollués est classée juste devant les DOM, la Corse et le Saint-Pierre-et-Miquelon. Une pollution des sols ou d'une nappe d'eau souterraine est constatée dans plus de 70 % des sites et sols pollués inventoriés.

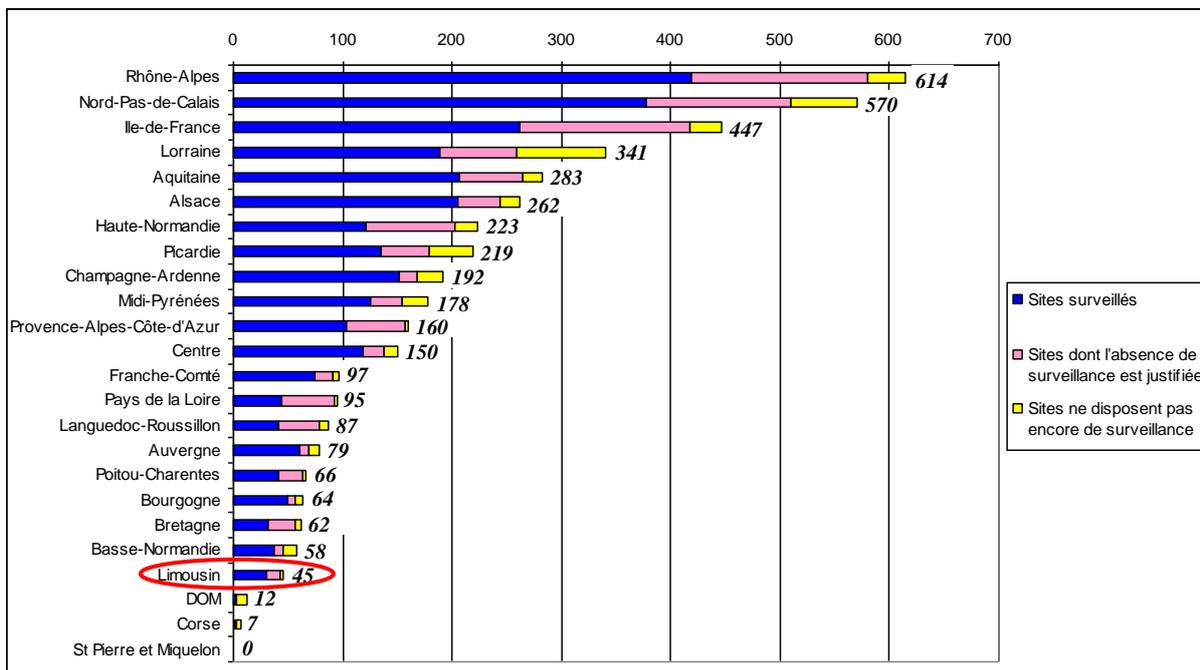
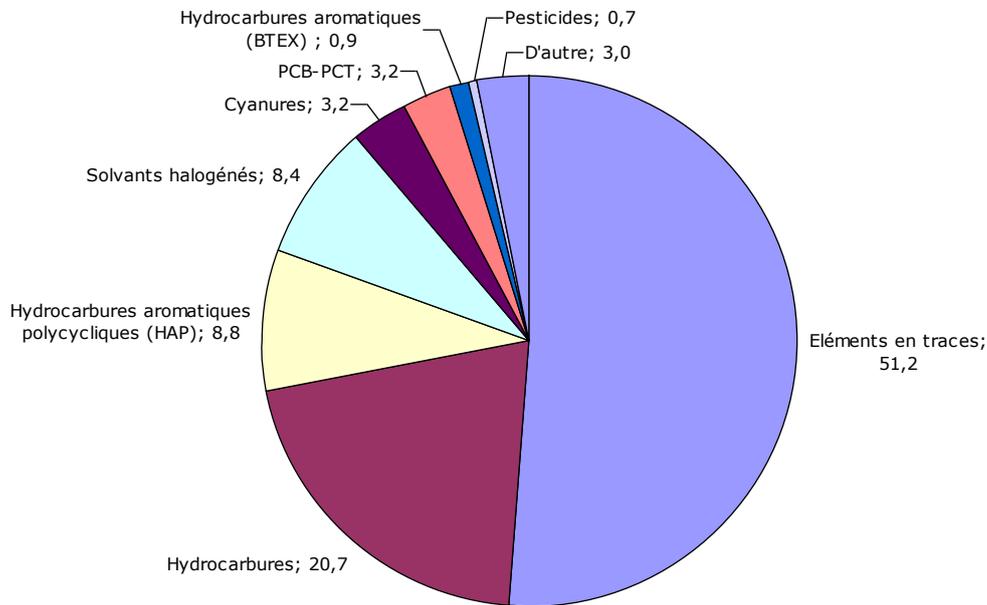


Figure I.7. Nombre de sites et sols pollués par région au 23/04/2012  
(Les chiffres indiquent le nombre total de sites et sols pollués, source : Basol)

En terme d'occurrence, les principaux polluants constatés sont présentés dans la figure I.8. On trouve que, comme d'autres pays d'Europe, la plus grosse source de pollution en France est encore les éléments en traces, même avec une influence beaucoup plus grande que la moyenne d'Europe (51,2 % en France contre la moyenne d'Europe de 37,3 %, voir figure I.6).



*Figure I.8. Les principaux polluants constatés dans les sols et les eaux souterraines en France (Chiffre en %, source : Basol, consulté le 23/04/2012)*

#### **I.4. Anthrosols sous contexte minier : anthrosols artificiels**

##### I.4.1. Définition d'Anthrosol

Le Référentiel Pédologique 2008 (RP) définit anthrosol ainsi (AFES, 2009) : "Les anthrosols sont des sols fortement modifiés ou fabriqués par l'homme, souvent en milieu urbain mais aussi, dans des conditions particulières, en milieu rural.", "Du fait qu'ils ont été modifiés ou fabriqués durant la période historique, les anthrosols sont généralement considérés comme « jeunes » et peu évolués." Le RP a donné référence à 5 types d'anthrosols : les anthrosols transformés, les anthrosols artificiels, les anthrosols reconstitués, les anthrosols construits et les anthrosols archéologiques (Figure I. 9).

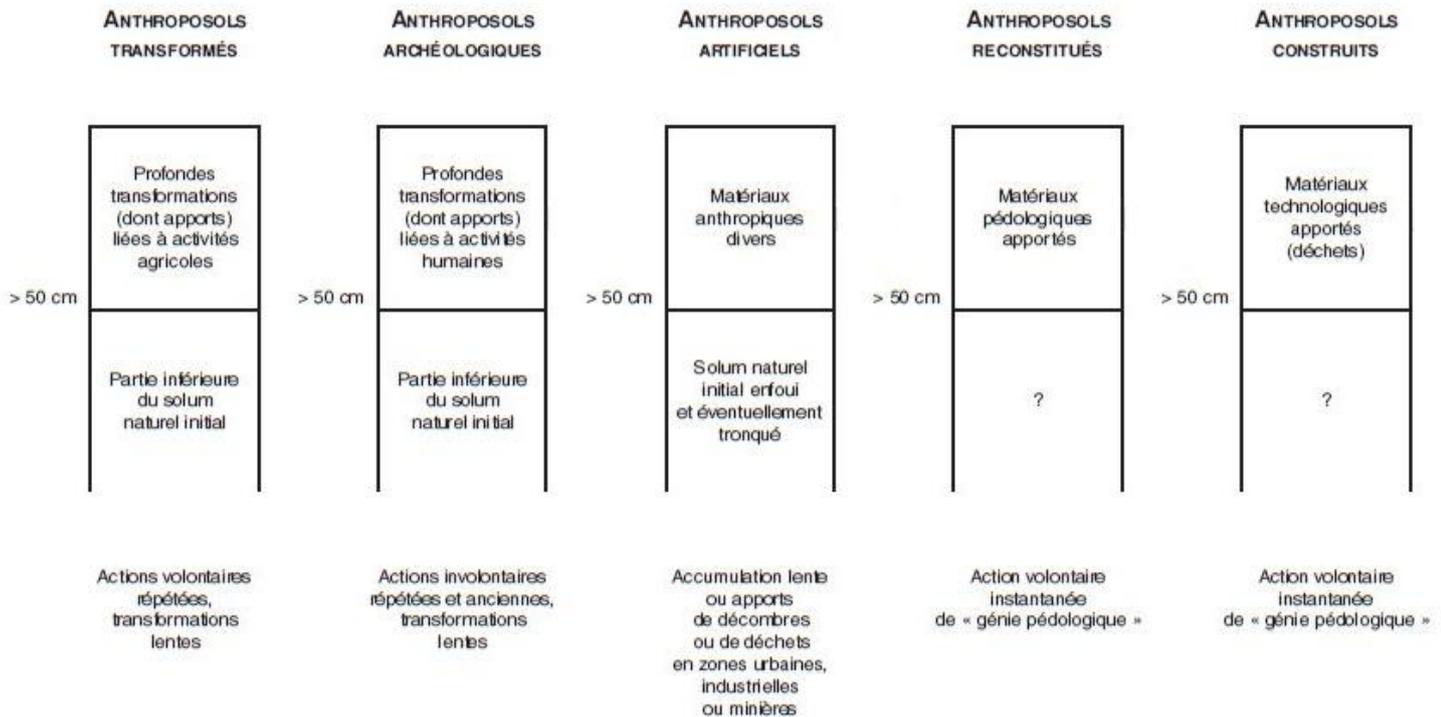


Figure I.9. Modes de formation des différentes références d'anthroposol (AFES, 2009).

**Les anthroposols transformés** désignent les solums naturels qui sont tellement transformés par des activités humaines intenses et/ou de longue durée qu'ils ne sont plus reconnaissables ou bien qu'ils ont acquis de nouvelles morphologies et propriétés qui ne permettent pas son rattachement satisfaisant à d'autres références. Ces transformations sont intervenues sur au moins 50 cm d'épaisseur.

**Les anthroposols artificiels** résultent entièrement d'apports par l'homme de matériaux anthropiques dans lesquels va se développer l'anthroposol. L'origine de ces matériaux est très variée, ils peuvent être les déblais de mines ou de carrières, les déchets domestiques, les boues résiduaire, les scories, les gravats, les décombres, etc. Ce type de sol concerne plus les lieux où se sont développées les activités humaines telles que l'urbanisation, l'industrie, les mines, l'artisanat, la voirie. Selon le RP, pour être rattaché aux anthroposols artificiels, un solum devra être constitué, à sa partie supérieure et sur une épaisseur d'au moins 50 cm de matériaux anthropiques.

**Les anthroposols reconstitués** englobent les sols au sens plus large entièrement fabriqués par l'homme, suite à des apports de matériaux pédologiques transportés (Séré, 2007). Pour être

rattaché aux anthroposols reconstitués, un solum devra être constitué, à sa partie supérieure et sur une épaisseur d'au moins 50 cm, par un matériau pédologique transporté.

*Les anthroposols construits* sont le résultat d'une action volontaire de construction d'un «sol» en utilisant des matériaux technologiques (au moins 50 cm d'épaisseur), considérés comme des déchets, pour l'installation d'une végétation.

*Les anthroposols archéologiques* résulte entièrement d'une activité humaine ancienne : l'homme est responsable de la mise en place d'un matériau archéo-anthropique dans lequel se développe l'anthroposol. Comme d'autres types d'anthroposols, cet apport de matériaux archéo-anthropique devra être sur au moins 50 cm d'épaisseur.

Dans la classification internationale (WRB, 2006), les *Anthroposols* sont équivalents aux *Technosols* avec une légère différence en définition. Les *Technosols* sont des sols dont les propriétés et la pédogenèse sont dominées par leur origine technique, autrement dite anthropique. Ils se caractérisent soit par de fortes quantités de matériaux artificiels (définis comme des artefacts) soit par un scellement anthropique en surface ou en profondeur (Séré G., 2007). Pour qu'un sol soit un technosol, il faut contenir au moins 20 % (en volume ou en moyenne pondérale) de matériaux artificiels dans les 100 premiers cm, quel que soit son épaisseur.

#### *I.4.2. Sites miniers en France*

La France a une tradition minière très ancienne : des vestiges d'exploitation et de traitement du fer sont connus dès 700 ans avant J.C.. Pourtant, c'est lors de la révolution industrielle des XVIIIe et XIX siècle, que l'activité minière progresse de façon considérable en France comme dans d'autres pays d'Europe. Mais depuis les trente dernières années, l'activité minière française a subi un déclin inexorable induit par la mondialisation croissante des échanges, la chute des cours des métaux et l'incontournable considération environnementale locale. Cela conduit au fur et à mesure à la fermeture des sites miniers en France (BRGM, 2002). Le tableau I.1 résume les principales productions et ressources métropolitaines dans le domaine des *substances concessibles* (se dit d'une substance minérale devant donner lieu à concession de mine pour être exploitée (substances énergétiques, minerais divers, à l'exclusion de matériaux de construction, source : Dictionnaire Larousse)) sur près de 4000 sites répertoriés (BRGM, 2002).

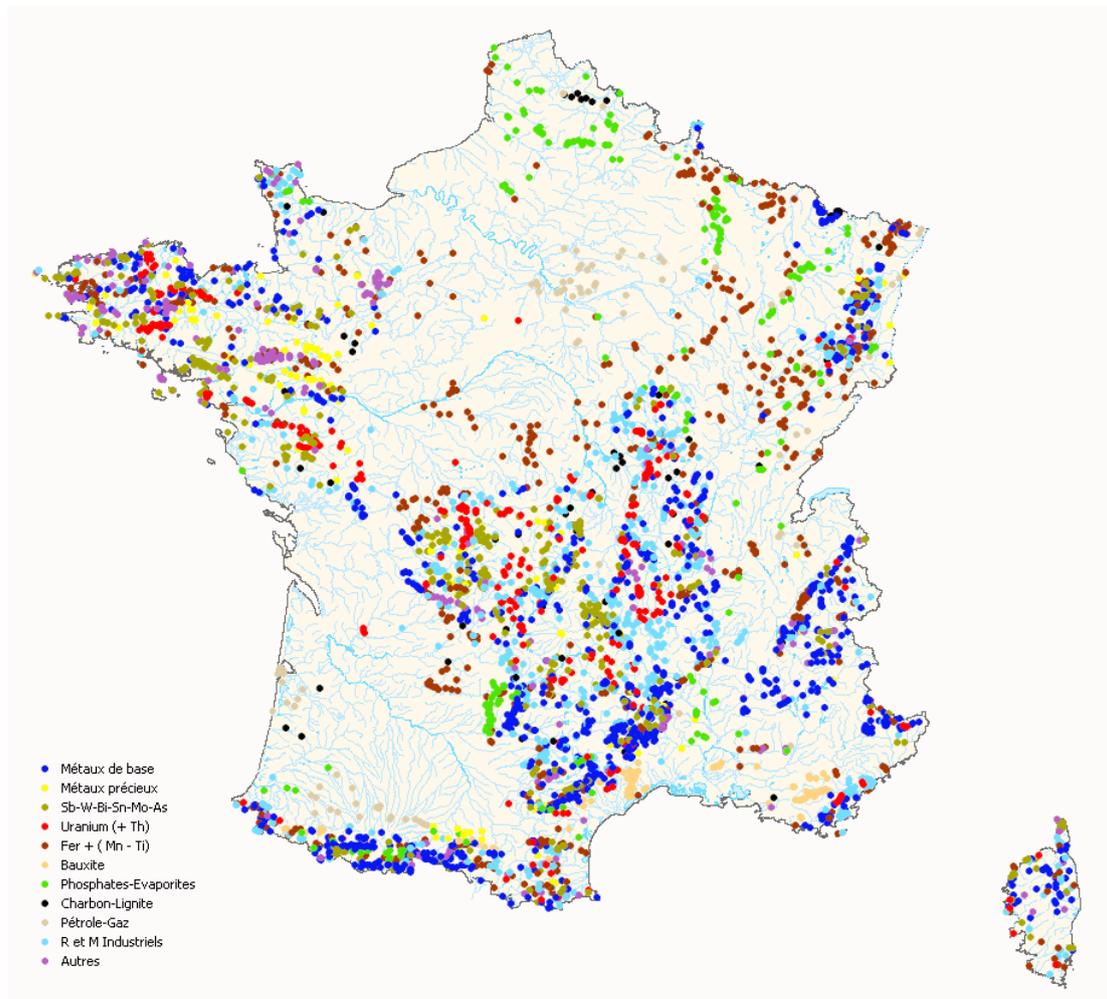
Tableau I.1. Production et ressource des substances concessibles métropolitaine (d'après Béziat et al., 1995, et actualisé par BRGM en 1999)

Substances	Unité	Production cumulée (fin 1999)		Année record		Ressources	
		Production	Période	Production	Année	Réserves	Potentiel
<b>Minerais métalliques</b>							
Uranium	kg de métal	78273	1946 - 1999	3389	1987	nd	25000
Or	kg de métal	185,6	1900 - 1999	5,931	1995	nd	nd
Argent	kg de métal	5014	1800 - 1999	93,4	1977	nd	2000
Zinc	kt de métal	2350	1837 - 1993	42	1977	nd	2850
Plomb	kt de métal	1800	1800 - 1991	32,5	1978	nd	1000
Cuivre	kt de métal	70	-1988	1,6	1988	nd	300
Fer	Mt de minerai	4000	1750 - 1999	66,9	1960		2500
Aluminium	Mt de bauxite	101	1885 - 1991	3,4	1972	45	350
Etain	kg de métal	11800	1813 - 1986	453	1970	nd	50000
Manganèse	kt de minerai	875	1830 - 1949	38,9	1898	-	160
Tungstène	kg de WO <sub>3</sub>	26600	1812 - 1986	1409	1986	nd	75000
Antimoine	kg de métal	130	1860 - 1991	50	1908	nd	26
Bismuth	kg de métal	1700	1950 - 1980	100	1976	nd	3500
Arsenic	kg de métal	300	-1984	5,9	1982	nd	250
Cadmium	kg de métal	1600	-1993	139	1993	nd	nd
Germanium	kg de métal	400	1975 - 1993			nd	nd
<b>Combustibles minéraux</b>							
Charbon	Mt de charbon	4740	1714 - 1999	57,7	1958	178	1400
Lignite	Mt de lignite	166	1714 - 1999	3,17	1975	32	300
<b>Minéraux industriels</b>							
Fluorine	Mt de CaF <sub>2</sub> contenu	10,99	1861 - 1999	0,37	1972	nd	10
Barytine	Mt de BaSO <sub>4</sub> contenu	6,46	1896 - 1999	0,236	1980	nd	8,5

\* nd : non défini.

En 1975, à la suite du premier choc pétrolier et des hausses de prix des matières premières et face au problème de plus en plus aigu posé par l'approvisionnement de la France en substances minérales, le Gouvernement Français décida de lancer un Inventaire des Ressources minières du territoire métropolitain. Cette opération de grande envergure, s'achevant en 1992, fut confiée au Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). Ce projet recensa d'une part les principales mines actuelles (à l'époque) ou passées (environ 200 sites), d'autre part les nombreux sites qui furent l'objet de travaux d'importance réduite (environ 3600 sites). Quelques années plus tard, pour répondre aux demandes environnementales croissantes, une restructuration de cette base de données a été nécessaire,

notamment par l'adjonction d'information de compléments minéralogiques et de l'introduction d'une approche typologique, provenant du projet Européen « Management of Mining, quarrying and dore processing waste in the European Union » (1998-2001). Cette refonte a abouti à une base de données relationnelle comportant près de 1700 gîtes français, ayant été exploités ou ayant fait l'objet de travaux d'explorations avancées. Une autre base plus complète, partie "France" intégrée dans la base de données gisements "Europe" (voir le SIG EUROPE au [www.giseurope.brgm.fr](http://www.giseurope.brgm.fr)), contient, beaucoup plus de données (plus de 4200 sites). En effet, en plus des sites répertoriés par deux projets mentionnés précédemment, elle intègre aussi des sites miniers provenant d'autres sources. Les substances considérées concernent l'ensemble des gîtes métalliques, les gîtes de barytine, de fluorine, de combustibles fossiles (charbon, lignite, huile), de sel et de potasse. La position de tous les sites contenus dans cette base peut être visualisée dans la figure I.10.



*Figure I.10. Localisation des sites miniers français contenus dans la base de données SIG EUROPE (source: SIG Mine France, BRGM, 2012)*

*1.4.3. Mines d'or en France*

L'or fut parmi les premiers métaux à être exploité en France dès le Néolithique (Âge de la pierre polie ou Âge de la pierre nouvelle) sous forme d'orpaillage. Car, d'une part, l'or peut apparaître dans sa forme native, ce qui facilite l'exploitation aurifère, d'autre part, en raison de sa couleur attractive, son immuabilité apparente, sa facilité de fabrication des objets exquis, ainsi que sa rareté, l'or est un métal précieux (Butt et Hough, 2009).

L'exploitation aurifère moderne est grâce à la découverte de l'or dans le minerai d'antimoine de La Lucette et la mise au point du procédé de cyanuration des minerais pour voir la mise en exploitation successive des principales mines d'or française : La Bellière et Le Châtelet (1905), Salsigne (1908) et la ruée sur les gisements du Limousin (mises en exploitation de Chéni, Nouzilléras, Beaune, la Fagassière, Champvert, la Petite Faye). Malgré les productions de Salsigne et de la Petite Faye (1957-1962), la production française chutait pendant une longue période après la crise économique de 1929 jusqu'à moins d'une tonne d'or par an en 1980. Contrairement aux autres exploitations métalliques, seul l'or, grâce à l'envolée des cours suite aux deux chocs pétroliers (1973-74 et 1979-80), bénéficie de la relance des efforts d'exploration dans des années 1980. Le métal a même atteint de nouveaux records de production en 1995 sur le territoire métropolitain (5,931 tonnes). Une décroissance rapide et régulière de la production s'ensuit jusqu'en 2004, année marquée par la fermeture de la dernière mine d'or de Salsigne, ce fut ainsi la dernière mine métallique en France métropolitaine (BRGM, 2002 et 2012).

Le tableau I.2 répertorie les mines d'or en France métropolitaine ayant connu une activité d'exploitation par ordre décroissant en termes de production en or. On constate que sur 25 sites totaux, 15 sont situés en Région Limousin (marqué en gris dans le tableau). En outre, on trouve également que le plomb (Pb), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb) sont trois métaux et métalloïdes intimement liés au minerai aurifère, parfois ils sont exploités en même temps que l'or, mais le plus souvent, ils ne sont pas économiquement exploitables, donc sont laissés à l'abandon avec d'autres déchets miniers.

Tableau I.2. Inventaire de mines d'or en France métropolitaine  
(source : BRGM, 2012)

<i>Gîte</i>	<i>Dept.</i>	<i>District</i>	<i>Substances</i>	<i>Productions (t Au)</i>	<i>Réserves (t Au)</i>	<i>Période d'activité</i>
Salsigne	11	Montagne Noire	Au, As, Bi, Cu	110,000	30,000	1912-1993; 1994-2004
Le Châtelet	23	La Marche	Au, As	10,843	7,500	1907-1914; 1923-1955
La Bellière	49	Saint-Pierre- Montlimart	Au	10,400		1907-1917; 1926-1938; 1951-1952
Laurièras	87	Saint-Yrieix	Au	9,400	5,000	1912-1914; 1935-1936; 1988-2001
Le Bourneix- Cros-Gallet	87	Saint-Yrieix	Au	8,650		1982-2001
La Lucette	53	Laval	Sb, Au	8,350		1900-1913; 1916-1934
Chéni- Douillac	87	Saint-Yrieix	Au	7,500		1913-1917; 1921-1944
Rouez	72		Au, Ag	2,737	120,000	1989-1994
Fau Marié	87	Saint-Yrieix	Au	1,116		1994-1997
Les Fouilloux	24	Saint-Yrieix	Au	0,660		1988; 1991-1993
Gareillas	87	Saint-Yrieix	Au, Ag, As	0,507		1928-1945
Mas-Vieux	87	Saint-Yrieix	Au	0,440		1991-1992
La Petite	23	Bénévent-	Au	0,378		1900-1910;

Faye		l'Abbaye				1951-1962
<i>Gîte</i>	<i>Dept.</i>	<i>District</i>	<i>Substances</i>	<i>Productions (t Au)</i>	<i>Réserves (t Au)</i>	<i>Période d'activité</i>
Renardières- Rochefoide	87	Saint-Yrieix	Au	0,318		1986-1990
Malabau	11	Montagne Noire	As, Au, Ag	0,292		1913-1930
Beaune-Les- Mines	87	Beaune- Ambazac	Au	0,288		1912-1934
Nouzilléras	87	Saint-Yrieix	Au, As	0,135		1913-1917; 1920-1944
Villardonnell	11	Montagne Noire	As, Au	0,101		1922-1934
Champvert	87	La Porcherie	Au, As	0,075		1928-1930
Drouly-La Tournerie	87	Saint-Yrieix	Au	0,030		1920-1960 (?)
La Gardette	38	Alpes	Au, Qtz, Pb	0,020		1781-1788; (1850)- 1898
Baugiraud	87	Laurière	Au, As	0,005		1922-1939
Le Semnon	35	Châteaubria nd	Sb, Au	0,003	2,000	1913-1918
Lécuras	87	Saint-Yrieix	Au, As	0,003	0,310	1908-1913; 1967-1969

I.4.4. Sols miniers : Anthrosols artificiels

L'industrie minière appartient maintenant, en France (métropolitaine) comme dans la plupart des pays d'Europe occidentale, au passé. Certes, elle fut pendant des siècles la source de richesse pour les Etats et de fierté pour les acteurs du secteur, pourtant, elle a aussi généré, en termes de volume, un des flux de déchets les plus importants du monde. Hudson-Edwards et

al. (2011) ont défini les déchets miniers ainsi : "les sous produits solides, liquides ou gazeux de l'exploitation minière, de la minéralurgie, et de la métallurgie extractive qui sont indésirable, n'ont pas de valeur économique actuelle, et s'accumulent sur les sites miniers. Ils sont des matériaux hétérogènes et peuvent se présenter sous forme de minerai, gangue, minéraux industriels, métaux, combustibles en charbon ou en minéraux, roche, sédiment meuble, haldes fines, scories métallurgiques, minerai grillé, poussière de carneau, cendres, et de produits chimiques et liquides de traitement". Beaucoup de ces déchets miniers contiennent des éléments en traces tels que le plomb, le cadmium, l'arsenic et l'antimoine, à des concentrations qui peuvent poser des graves dangers, tant pour la santé humaine que pour l'écosystème.

Les déchets miniers sont souvent rassemblés en terrils ou stocké dans des bassins de décantation sur ou proche des sites miniers, sans aucun traitement préalable. Ces déchets laissés en l'abandon à ciel ouvert, s'exposent en permanence à l'érosion éolienne et hydrique et peuvent polluer à tout moment les eaux de surface avoisinante, les eaux souterraines, ainsi que les chaînes alimentaires locales (Figure I.11).



Figure I.11. Les déchets miniers dans la nature: 1. photo aérienne des haldes de Chéni (cliché de André M.F.); 2. mise en dépôt des stériles sur une forte pente à Engualès (cliché de Courtin-Nomade A.); 3. ruissellement des eaux traversent les déchets miniers à Combe du Saut (cliché du projet Difpolmine); 4. drainage minier acide à proximité d'un parc à résidus miniers abandonné (Deschamps et al., 2006).

Les sols miniers, qui se développent sur des déchets miniers ou sous forte influence de ces derniers, sont des "écosystèmes atypiques" où, depuis l'extraction jusqu'aux déchets ultimes mis en dépôt, en passant par les transformations, ils sont des milieux perturbés en raison des activités anthropiques industrielles. Les pédologues des Etats-Unis ont observé ce type de sol depuis longtemps et ils l'ont dénommé "Minesoil" (Sencindiver et Ammons, 2000). Probablement l'un des premiers projets de recherche afin d'identifier les sols miniers par leurs propres propriétés a été publié par Tyner et Smith (1945) en Virginie occidentale. Dans les années 1970, avec un intérêt accru d'intégrer les sols miniers dans la classification, les pédologues américains proposèrent un nouveau type de sol (minesoil) à leur "Référentiel Pédologique", "Soil Taxonomy" (Sencindiver et al., 1978; Soil Survey Staff, 1975). Et dans les années 1980, plusieurs séries de sols miniers ont été établies par Rubel et al. (1981). Bien

que la plupart de sols miniers décrits et établis soient classés comme Entisols (sols minéraux très peu évolués, Rankosols dans le Référence Pédologique français 2008) dans la Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1999), cette dernière avouait qu'elle ne répondait pas adéquatement aux effets anthropiques sur ces sols et laissait l'International Committee on Anthropogenic Soils (ICOMANTH) relever ce défi.

Dans la WRB 2006, pour la première fois, un nouveau group de référence de sol a été introduit pour désigner les sols anthropogéniques, y compris les sols miniers : les Technosols. Selon Rossiter D.G. (2007), même les terils miniers fraîchement mis en dépôts sont des Technosols, parce qu'ils sont des matériaux artificiels et n'apparaissent pas naturellement sur la surface de la terre.

En France, depuis des années 90, les sols miniers font partie des Sites et Sols Pollués (SSP). Au lieu d'identifier les sols miniers et puis les classer, comme les américains ont fait, l'autorité française (Le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer), qui a la charge de la définition des politiques publiques en matière de sols pollués a plutôt mis l'accent, avec d'autres types de SSP, sur le recensement, la prévention, et la réhabilitation. En revanche, en termes de pédologie, les sols miniers ont été classés comme anthroposols artificiels dès la première version du Référentiel Pédologique qui est apparu en 1995.

**Conclusion partielle** : La pédologie est une branche de la Science du Sol dans laquelle les sites et sols pollués prennent maintenant une place incontournable puisque la préoccupation de la santé public et la protection de l'environnement sont deux enjeux majeurs du développement durable et, en plus, la pression démographique et la concentration des populations dans les zones urbanisées créent une demande foncière forte. D'après le Référentiel Pédologique 2008, les sols développés sur des matériaux anthropiques (remblais, déchets miniers...) sont désormais classés comme anthroposol qui est une notion toute récente méritant absolument plus de recherches pédologiques. En contexte de sites et sols pollués, les sols miniers ont un fort impact environnemental et sont dénommés anthroposols artificiels. Le Limousin est une région historiquement riche en exploitations minières avec de nombreux gisements filoniens d'or exploités massivement depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle, avec la présence de nombreux anthroposols artificiels.

Dans les anthroposols artificiels miniers riches en métaux et métalloïdes, les colloïdes sont omniprésents comme dans d'autres types de sol, par conséquent, ils contribuent à la mobilité de ces métaux et métalloïdes.

## *II. Les colloïdes dans le sol*

Les éléments en traces sont généralement la première cause pour la pollution des sites et sols pollués, et ils sont souvent liés à des particules inorganiques, organiques et organo-minérales. Les particules dont la taille varie de quelques nanomètres à quelques microns sont nommées colloïdes. Les interactions entre les colloïdes et les éléments en traces, ainsi que l'impact de ces premiers sur la mobilité et le devenir de ces derniers ont tiré beaucoup l'attention des scientifiques ces dernières années.

### *II.1. Définition des colloïdes*

Les colloïdes sont omniprésents dans les systèmes environnementaux et sont connus par des scientifiques dès le milieu du XIXe siècle. En 1861, le chimiste écossais Thomas Graham qui fut un des pionniers des Sciences Colloïdales, trouve que les molécules traces dissoutes participent aux réactions entre les phases liquides homogènes dans la solution, ce qui n'est pas le cas pour leurs homologues sorbés à des colloïdes, considérés comme des particules "à l'abri de la gravité". Dès lors, sous la contrainte de techniques analytiques, les Sciences Colloïdales s'avançait lentement. Or, avec l'arrivée des techniques analytiques modernes (surtout celle qui sont basés à l'échelle micrométrique voire nanométrique) et la conscience accrue des problèmes environnementaux dans lesquels les colloïdes jouent un rôle capital, les Sciences Colloïdales, dès les années 1980, s'ouvrent à une époque de développement fulgurant (McCarthy et Zachara, 1989 ; Kretzschmar et al., 1999 ; Bradford et Torkzaban, 2008). Les colloïdes dans les milieux naturels sont caractérisés par une extrême complexité et une extrême diversité, étant des organismes, des débris biologiques, des macromolécules organiques, des minéraux divers, des argiles et oxydes et souvent partiellement recouverte de

matière organique (Stumm W., 1992). C'est la raison pour laquelle il y a plusieurs définitions pour les colloïdes.

Les colloïdes sont des entités organiques ou inorganiques dont les dimensions leur permettent d'avoir une structure et des propriétés supramoléculaires, c'est-à-dire la possibilité de changements conformationnels pour les colloïdes organiques ou l'existence d'un champ électrique de surface pour les colloïdes inorganiques. Ce sont également des entités qui ne peuvent pas sédimenter en l'absence d'agrégation pendant un laps de temps plus ou moins long (de quelques heures à quelques années) (Buffle et al., 1998 ; Citeau L., 2004).

Pourtant, le plus souvent, leur définition est simplifiée et réduite à une définition de taille (Figure I.12).

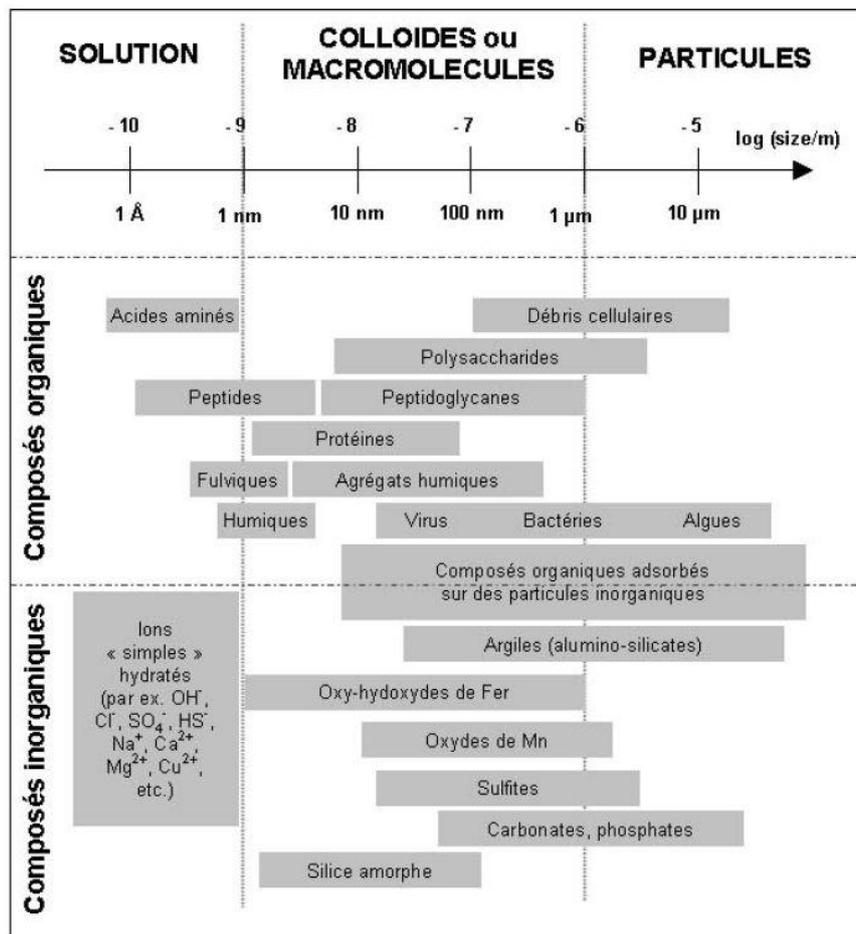


Figure I.12. Distribution de taille de différents types de colloïdes dans l'environnement (D'après Lead et Wilkinson, 2006).

La taille des particules colloïdales est fixée le plus souvent de manière arbitraire entre 1nm et 1µm (Lyklema, 1991 ; Kaplan et al., 1996 ; Lead et Wilkinson, 2006). Cependant, certains

auteurs définissent les particules colloïdales par un intervalle de taille différent selon les différentes techniques d'échantillonnage et d'isolation utilisées. Par exemple, Denaix et al. (2001) et Citeau et al. (2003) considèrent comme colloïde les particules dont le diamètre est compris entre quelques nanomètres et 4 ou 5  $\mu\text{m}$  ; pour Blo et al. (2002) ce diamètre est compris entre 0.2 et 20  $\mu\text{m}$ , ou au contraire beaucoup plus petit entre 3000 Da (le seuil de coupure en poids moléculaire, approximativement équivalent au 1 nm (Citeau, 2004 ; Pearce, 2007)) et 0,2  $\mu\text{m}$  pour Graham et al. (2008) et entre 1 nm et 0,45  $\mu\text{m}$  pour Buffle et Van Leeuwen (1999) et Oygard et al. (2007). D'un point de vue analytique, on filtre généralement les échantillons aqueux à 0,45  $\mu\text{m}$  lors de l'analyse du carbone organique dissous (COD) afin d'éliminer le carbone organique particulaire (COP). On considère alors que la fraction inférieure à 0,45  $\mu\text{m}$  contient la partie dissoute et colloïdale. Au-delà de fraction particulaire, le seuil de 0,2  $\mu\text{m}$  exclut aussi les bactéries (Pearce, 2007). Parmi les techniques d'isolation de la fraction colloïdale, l'ultrafiltration est une des plus utilisées par les scientifiques (Boyle et Edmond, 1977 ; McDonogh et al., 1988 ; Dupré et al., 1999 ; Graham et al., 2008). D'après Graham et al. (2008), l'ultrafiltration sur une membrane de 3000 Da peut donner une bonne indication sur la distribution des métaux entre la phase "vraiment" dissoute et la phase colloïdale dans beaucoup types d'eaux naturelles.

Puisque l'homme est toujours fasciné par le monde infiniment petit, une science émergente a vu le jour il y a seulement un peu plus de deux décennies, la Nanoscience. Son apparition est liée, d'une part, au développement des dispositifs d'analyse de dernière génération (e.g., entre autres, le MEB, le MET et la Source Synchrotron) qui rendent l'étude des réactions physico-chimiques à l'échelle atomique possible ; et d'autre part, à notre capacité croissante à synthétiser et à manipuler les nanoparticules. Les nanoparticules sont conventionnellement définies comme des particules qui ont une taille inférieure à 100 nm (Whitesides G. M., 2005; Nowack et Bucheli, 2007; Theng et Yuan, 2008).

Le sol est aussi un immense entrepôt pour beaucoup des nanoparticules manufacturées qui sont produites chaque année en quantités substantielles destinées à l'utilité industrielles et environnementales (e.g. la cosmétique, l'électronique, la pharmaceutiques, la remédiation des sols et aussi le traitement des eaux) ou formées comme sous-produits de l'activité humaine (la combustion de la biomasse, la combustion du combustible fossile et l'incinération). L'entrée croissante dans le sol des nanoparticules (Figure I.13) d'origine anthropogénique (e.g. les nanotubes de carbone, les photocatalyseurs, les semi-conducteurs, la suie, le noir de fumée,

les fers et les nickels zéro-valents, et l'échappement des véhicules) a soulevé des préoccupations concernant leurs potentiels effets néfastes sur la santé animale et humaine (Nowack et Bucheli, 2007; Handy et al., 2008b).

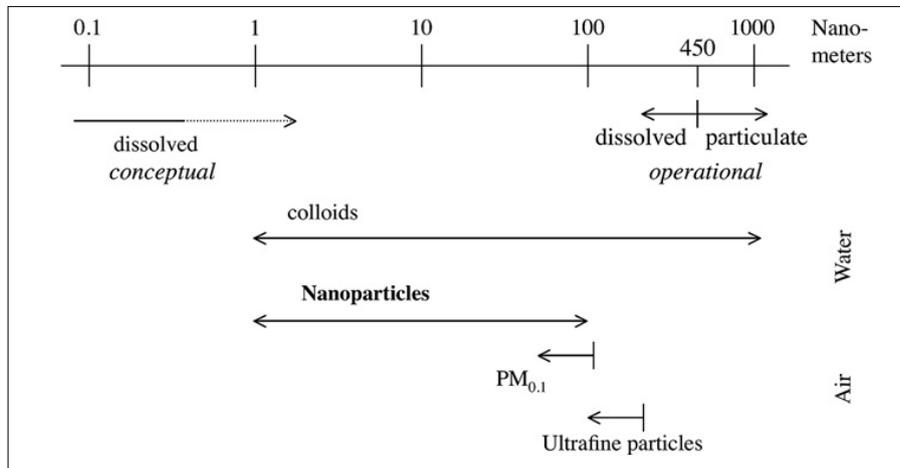


Figure I.13. Définitions des nanoparticules selon différentes catégories de taille (D'après Nowack et Bucheli, 2007).

## II.2. Origine et composition des colloïdes

Le sol contient toute sorte de particules inorganiques, organiques et aussi organo-minéral avec au moins une dimension à l'échelle colloïdale. Les exemples les plus connus de colloïdes naturels dans le sol sont des minéraux aluminosilicates (argiles), des oxydes et hydroxydes métalliques (Fe, Al et Mn), des enzymes, des substances humiques, des complexes organo-minérales, des virus, ainsi que des biocolloïdes (Kretzshmar et Schäfer 2005). Les colloïdes organiques dans le sol sont généralement associées à leurs homologues inorganiques ou apparaissent comme des revêtements sur des surfaces minérales (Oades J.M., 1989; Chorover et al., 2007). Maintenant, nous vous présentons l'origine et la composition de 5 principaux types de particules dans le sol qui possèdent des propriétés colloïdales: les argiles, les oxydes et hydroxydes métalliques, les substances humiques, les complexes organo-minérales et les biocolloïdes.

### II.2.1. Les argiles

Les argiles sont des entités qui présentent des propriétés colloïdales les plus connues dans le sol (Wilson, 1999 ; Sparks, 2003 ; Sposito, 2008). Elles sont des minéraux constitués de feuillets à couches de silice (tétraèdre) ou d'alumine (octaèdre), et selon le nombre de couches constituant les feuilles, elles sont classées en 3 types différents (Gobat et al., 2010):

- Le type 1/1 est le plus simple, avec un feuillet à deux couches dont une tétraédrique de silice et une autre octaédrique d'alumine, par exemple kaolinite;
- Le type 2/1 est composé d'un feuillet à trois couches : deux couches de silice entourent une d'alumine. Ce type inclut les argiles micacées comme les illites et les vermiculites, et aussi les argiles gonflantes que sont les smectites-montmorillonites dont l'épaisseur des feuillets peut atteindre 2 nm par hydratation;
- Le type 2/1/1 présente un feuillet à trois couches complétées d'une supplémentaire octaédrique à base de magnésium. Ces argiles à faible capacité d'échange, comme les chlorites, ne sont pas gonflantes.

Les argiles sont communément formées par des voies abiotiques comprenant 3 processus d'altération distincts :

- Héritage (à partir des roches mères ou d'autres matériaux altérés) ;
- Transformation (où la structure globale en feuillets est conservée, mais l'espace interfeuillaire est nettement modifié ;
- Néof ormation (par la précipitation ou la cristallisation de la solution ou d'un gel précurseur).

Les argiles micacées de taille nanométrique sont, pour la plupart, héritées de la roche mère. En revanche, les smectites peuvent se former par tous les 3 processus, tandis que la kaolinite est principalement un produit de néof ormation (Wilson, 1999; Theng et Yuan, 2008).

### II.2.2. Les oxydes et hydroxydes métalliques (Fe, Al et Mn)

La plupart des sols contiennent également divers "(hydr)oxydes" (en utilisant cela comme un terme générique pour les oxydes, hydroxydes, et oxyhydroxydes) de Fe, Al et Mn, formés par l'altération des minéraux primaires et secondaires de silicate ou par des voies microbiennes.

Les (hydr)oxydes de fer sont présents dans presque tous les sols naturels. Parmi eux, la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) et l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont des espèces les plus courantes dues à leur grande stabilité thermodynamique, alors que la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), la maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la lépidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) et la ferrihydrite ont été également identifiés dans les sols. La formation de (hydr)oxydes de fer implique généralement la libération de Fe(II) à partir de minéraux primaires (par protolyse), l'oxydation de Fe(II) en Fe(III), et la précipitation des (hydr)oxydes de Fe(III) peu soluble. Les (hydr)oxydes de Fe(III) sont souvent mal cristallisés (Theng et Yuan, 2008).

Parmi les nombreuses espèces d'(hydr)oxydes d'Al dans le sol, la gibbsite [ $\gamma$ -Al (OH) $_3$ ] est la plus répandue, tandis que la boehmite [AlO(OH)], un oxyhydroxyde isostructural à la lépidocrocite, est moins fréquente (Gobat et al., 2010). Leur formation implique la libération (à partir de minéraux primaires d'aluminosilicate) d'Al, suivie par l'hydrolyse et la précipitation. Dans de nombreux sols tropicaux fortement altérés, la gibbsite est formée par transformation de la kaolinite. La majorité des (hydr)oxydes d'Al colloïdaux dans les sols tempérés sont mal cristallisées et apparaissent comme des revêtements sur des surfaces minérales (Kämpf et al., 2000). Parce que les (hydr)oxydes d'Al et de fer ont un *point de charge nulle* (PCN) à pH > 8, ils sont donc positivement chargés dans la gamme de pH comprise entre 4,5 et 7,5, ce qui est le cas pour la plupart des sols. En conséquence, ces nanominéraux (taille variant de 5 à 100 nm) jouent un rôle important dans l'adsorption et la rétention des anions des éléments nutritifs (e.g. le phosphate) par les interactions électrostatiques et l'échange de ligand, et ils favorisent la floculation d'argiles et la stabilisation des agrégats de sol (McBride M. B., 1994 ; Schaertmann U., 2008 ; Theng et Yuan, 2008).

La birnessite et la vernadite sont les espèces de (hydr)oxydes de Mn les plus communes et apparaissent comme des particules nanométriques (20-100 nm) souvent amorphes. Ils forment des revêtements sur des surfaces minérales ou sur d'autres nodules en association avec les (hydr)oxydes de fer et autres constituants du sol. De même que les (hydr)oxydes de fer, les (hydr)oxydes de Mn(III), Mn(IV), et Mn(III, IV) sont formés par oxydation de Mn(II) libéré par l'altération des roches contenant du Mn. Les bactéries et les champignons peuvent aussi intervenir dans l'oxydation de Mn(II) en (hydr)oxydes de Mn(III, IV). En effet, la plupart des (hydr)oxydes de Mn(III, IV) dans l'environnement peuvent être d'origine biologique. En contraste avec les (hydr)oxydes de Fe et d'Al, la plupart des (hydr)oxydes de Mn ont un PCN faible (pH < 4). Puisqu'ils sont négativement chargés dans la plupart des sols, les (hydr)oxydes de Mn sont des sorbants pour les éléments en traces (McKenzie R. M., 1989; Tebo et al., 2004).

### II.2.3. Les substances humiques

Les matières organiques du sol sont constituées de substances non humiques et humiques. Les substances non humiques ont des propriétés physiques et chimiques reconnaissables et consistent en glucides, protéines, peptides, acides aminés, matières grasses, cires, et autres

acides de faibles poids moléculaire. Ces composés sont facilement attaqués par les microorganismes du sol et ne persistent dans le sol que pour un court laps de temps (Sparks, 2003).

Les substances humiques (SH), résultant de l'humification des matières organiques du sol (processus biochimique de néosynthèse de substances organiques par augmentation de la taille de certaines molécules), peuvent être définies comme une catégorie générale des substances organiques biogénétiques et hétérogènes qui se forment naturellement et peuvent être caractérisées, en général, comme ayant une couleur foncée de jaune à noir et un poids moléculaires élevés, et comme étant biologiquement réfractaire (une persistance à long terme) (Aiken et al., 1985 ; Sposito, 2008). Elles font la plus importante classe de matières organiques dans l'environnement en termes de la quantité, la stabilité et l'ubiquité, et peuvent atteindre jusqu'à 80% de l'humus du sol (Sposito, 2008).

Avant de pouvoir étudier convenablement les SH, elles doivent être séparées des composants inorganiques du sol. La méthode classique d'extraction des SH est basée sur leur solubilité en fonction de l'acidité de la solution où le sol est mis en suspension. Cela peut diviser les SH en 3 catégories (Schnitzer et Khan, 1972) :

- Acide fulvique (AF), soluble à tous les pHs;
- Acide humique (AH), soluble à  $\text{pH} < 2$ ;
- Humine, insoluble à tous les pHs.

Les acides fluviqes comportent de longues chaînes latérales de nature aliphatique ou peptidique et un nucléus aromatique de petite taille, lors que les acides humiques possèdent des chaînes latérales plus courtes rattachées à un nucléus aromatique plus grand (Gobat et al., 2010). Le rapport atomique O/C de ces deux catégories de SH est différent, reflétant des formules chimiques moyennes légèrement différentes :  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}$  pour les AF,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_9\text{N}$  pour les AH. Concernant le poids moléculaires moyen, il peut varier de 500 à 5000 Da pour AF et de 3000 à  $1 \times 10^6$  Da pour AH (Stevenson, 1994). De plus, les AH du sol ont généralement un poids moléculaire plus élevé que les HA aquatique. Mais, il faut souligner que les mesures de poids moléculaires des SH dépendent non seulement du pH, de la concentration, mais aussi de la force ionique (Sparks, 2003). Les humines, consistant en un très gros nucléus et de courtes chaînes, sont extrêmement stable et se fixent solidement sur les argiles ou les gels colloïdaux dans le sol (Gobat et al., 2010). La nature chimique précise de

l'humine reste pour l'instant inaccessible, en raison de la destruction partielle par les méthodes classiques utilisées pour son étude et de la contrainte technique applicable à cette fraction due à son insolubilité dans l'eau (Gobat et al., 2010 ; Sparks, 2003).

Malgré le rôle environnemental très important des SH et les travaux de recherche abondamment effectués, les structures moléculaires et conformationnelles des SHs sont loin d'être élucidées. Ceci est peut être dû à leur grande hétérogénéité chimique, variété structurale et variabilité géographique. Un concept long temps soutenu et développé par des scientifiques est basé sur la théorie que Kononova M. M. (1961) a illustré dans son l'œuvre, considérant que les SH sont un mélange de polymères linéaires formés par "Hétéropolycondensation" de divers précurseurs biologiques, y compris des acides phénoliques, des peptides, des oligosaccharides, et des acides gras. Les polymères formées ainsi ont un poids moléculaire élevé (>10 000 Da) et adoptent une conformation bobine aléatoire en solution (Schnitzer and Khan, 1972; Aiken et al., 1985; Stevenson F. J., 1994). Piccolo A. (2001) et Simpson et al. (2002) ont fondé un nouveau concept sur la structure des SH, celui de l'association supramoléculaire, dans lequel de nombreuses molécules organiques relativement petites et chimiquement diverses forment des grappes liées par des liaisons hydrogène et des interactions hydrophobes. Sutton et Sposito (2005) ont conclu, dans leur article de review critique, que les SHs peuvent former des micelles qui ont un caractéristique typique de colloïde.

#### II.2.4. Les complexes organo-minéraux

Le sol est un endroit idéal et privilégié pour la rencontre entre les minéraux et les matières organiques. Le plus souvent, les matières organiques sont liées avec des minéraux argileux revêtus des oxydes métalliques tels que les oxydes de Fe et de Al. Les argiles ont tendance à stabiliser les matières organiques dans le sol, surtout les substances humiques. Réciproquement, quand aux SH, elles assurent la cohésion générale des microagrégats du sol en tant que matrices stabilisantes. Par conséquent, une corrélation est souvent observée entre la teneur en argile et en substances humiques (Gobat et al., 2010 ; Sparks, 2003).

Les types d'interactions impliquées dans les complexes organo-minéraux sont souvent des interactions via les forces van der Waals et/ou les forces électrostatiques, des ponts cationiques et/ou anioniques par lesquels les métaux polyvalents forment un pont entre la

molécule organique et la surface inorganique à laquelle la première est liée (par exemple la liaison argile-métal-SH), de l'adsorption physique et/ou chimique, et de la liaison hydrogène (Gobat et al., 2010 ; Sparks, 2003). Deux ou plus de ces mécanismes peuvent intervenir simultanément en fonction du type de matière organique, de la nature de l'ion échangeable sur la surface de l'argile, de l'acidité de surface, et de l'humidité du système. Ces interactions sont favorisées par la faune et la microflore (Huang et Schnitzer, 1986 ; Gobat, 2010).

#### II.2.5. Les Biocolloïdes

Tous les virus et une partie de bactéries font partie des colloïdes (Figure I.11), ils sont appelés "biocolloïdes". L'épandage des boues de station d'épuration peut être une source pour les virus et bactéries infectieuses dans les sols (Powelson et al., 1991; Dowd et al., 1997). Une autre source de bactéries dans les sols ou les aquifères est l'application contrôlée ou l'injection des souches bactériennes sélectionnées afin de dégrader ou immobiliser les contaminants dans la bioremédiation *in situ* des sites contaminés (Natsch et al., 1996).

Les bactéries jouent aussi un rôle important pour la formation des colloïdes minéraux, y compris les phyllosilicates. Puisque les parois cellulaires bactériennes sont négativement chargées, les cellules bactériennes sont des accumulateurs efficaces pour les cations métalliques, qui s'associent ensuite avec des anions (carbonates, phosphates, silicates) issus du milieu environnant, afin de former divers minéraux souvent nanométriques. Les bactéries peuvent également oxyder ou réduire les métaux en engendrant la précipitation (Bargar et al., 2008).

#### II.3. Caractéristiques des colloïdes

Pourquoi on s'intéresse autant aux différents types de colloïde, naturels ou synthétiques, présents dans les sols dans le domaine de l'environnement? C'est parce que, d'une part, les sols, collectivement connus comme la pédosphère, sont au cœur de notre environnement terrestre (Figure I.14). En plus, les sols sont les biomatériaux les plus complexes de la planète (Yong et Crawford, 2004) et les lieux incontournables pour le cycle biogéochimique des éléments (Pédro, 2007). D'autre part, c'est parce que les colloïdes jouent non seulement un rôle essentiel pour le transfert des matières dans les sols, mais aussi, ils établissent, en tant que vecteur, un pont pour les flux de matières entre la pédosphère et autres sphères

(l'atmosphère, la biosphère, l'hydrosphère et la lithosphère). Ceci est grâce aux caractéristiques très spécifiques des colloïdes.

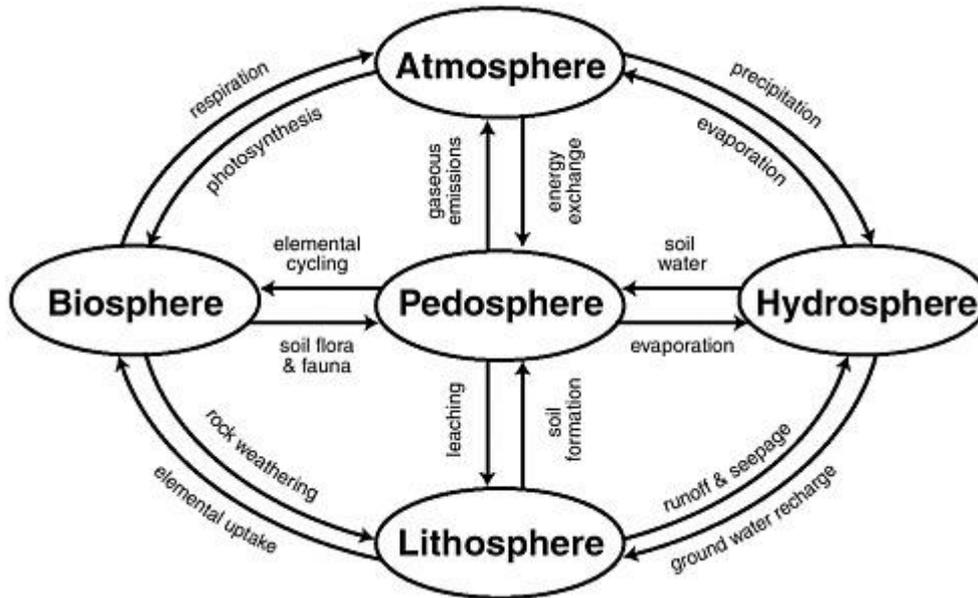


Figure I.14. Processus interactifs reliant la pédosphère avec l'atmosphère, la biosphère, l'hydrosphère et la lithosphère (D'après Lal et al., 1997).

### II.3.1. Grande surface spécifique due à la taille

La définition des colloïdes est avant tout liée à sa taille (de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$ ) qui peut générer des propriétés très intéressantes (Thornton G., 2003).

Plus la taille des particules est petite, plus sa surface spécifique est importante. Selon Kretzschmar et Schäfer (2005), les particules, qui ont une taille inférieure à  $1\ \mu\text{m}$  sur au moins une dimension, ont une surface spécifique importante qui peut aller de 10 jusqu'à  $800\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ . Theng et Yuan (2008) souligne que la surface spécifique des allophanes (silicate d'aluminium mal cristallisé) sphéroïdales de taille entre 3,5 et 5,0 nm peut atteindre jusqu'à  $900\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ . Dans une étude menée par Roden et Zachar en 1996, ils ont préalablement mesuré la surface spécifique des oxides de fer (III) cristallins avant de les faire attaquer par des bactéries en vue de déterminer l'influence de surface spécifique sur la réduction microbienne des oxides de fer (III) cristallins. Leurs mesures montrent bien qu'avec l'augmentation en taille, la surface spécifique des particules diminue (Tableau I.3).

*Tableau I.3. La surface spécifique des oxydes de fer (III) en fonction de leur taille*

*(Source : Roden et Zachar, 1996)*

oxide	morphology	typical particle size range (nm)	surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
amorphous Fe(III)	isometric <sup>a</sup>	2–6 <sup>a</sup>	600
2-line ferrihydrite	aggregated		240.8
HSA goethite	lath	15–30	153.3
MSA goethite	lath	50–70	55.2
LSA goethite	lath	100–200	31.0
hematite	spheroid	100–200	5.4

Grâce à leurs grandes surfaces spécifiques, les particules colloïdales peuvent fournir un grand nombre de sites en vue de sorber les polluants tels que les éléments en traces. Par exemple, les allophanes ont une forte propension à la sorption des phosphates et des arsénates, ce qui offre un potentiel pour le développement d'une méthode respectueuse de l'environnement permettant de séquestrer de l'arsenic dans l'eau potable et du phosphore dans des effluents industriels et urbains (Theng et Yuan, 2008). Cette méthode est aussi utilisée pour la remédiation des sites contaminés par l'arsenic (Violante et Pigna, 2002; Arai et al., 2005; Yuan et Wu, 2007).

### II.3.2. Charge de surface

L'un des paramètres chimiques les plus utiles et les plus significatives qui peuvent être déterminée pour un sol ou un des composants du sol est le point de charge nulle (PCN). Le PCN peut être défini comme le pH d'une suspension auquel une surface a une charge nette de zéro (Parks, 1967). Si le pH d'un colloïde est inférieur au PCN, la surface est chargée positivement ; si le pH est supérieur au PCN, la surface est chargée négativement. En général, les horizons de surface du sol ont un PCN plus faible que ceux des horizons plus profonds, parce que la teneur en matières organiques est plus importante en surface et elles ont typiquement un faible PCN. Un faible PCN peut indiquer que le sol a une nette charge négative sur une large gamme de pH et il aurait donc la capacité d'absorber des cations. Le PCN d'un sol augmente généralement avec la profondeur puisque la quantité des argiles et des oxydes augmente aussi et ils ont tous les deux un PCN plus élevé que les matières organiques du sol. Par conséquent, dans les horizons plus profonds, le sol montrerait une charge positive et pourrait électrostatiquement adsorber des anions (Sparks, 2003).

La charge de surface des colloïdes est extrêmement importante parce qu'elle est le facteur déterminant pour la stabilité et le transfert des colloïdes dans le sol, ainsi que dans le milieu aquatique. La plupart des colloïdes naturels ont une charge de surface négative. Par exemple, les argiles ont globalement une charge de surface négative dont la source provient de la substitution isomorphique (dans les couches tétraédriques  $\text{Si}^{4+}$  est remplacé par  $\text{Al}^{3+}$  ou dans les couches octaédriques  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , prend la place d' $\text{Al}^{3+}$ ). La charge de la matière organique naturelle est généralement dominée par des groupes fonctionnels de type carboxyliques et phénoliques qui créent la charge négative (Kretzshmar et Schäfer, 2005). Seulement les (hydr)oxydes de Fe et d'Al sont positivement chargés comme on vous a expliqué dans 1.2.2. Beckett et Le (1990) ont montré que l'adsorption de substances humiques à la surface des colloïdes minéraux peut augmenter la charge négative (i.e. diminuer le PCN) de ces colloïdes et donc augmenter leur stabilité et leur mobilité.

Le tableau I.4 présente la valeur du PCN de quelques oxydes, argiles et autres minéraux.

*Tableau I.4. La valeur du PCN des minéraux (Stumm et Morgan, 1981)*

Material	pzc
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9.1
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	5.0
$\gamma\text{-AlOOH}$	8.2
CuO	9.5
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	6.5
$\alpha\text{-FeOOH}$	7.8
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6.7
" $\text{Fe(OH)}_3$ " (amorphous)	8.5
MgO	12.4
$\delta\text{-MnO}_2$	2.8
$\beta\text{-MnO}_2$	7.2
$\text{SiO}_2$	2.0
$\text{ZrSiO}_4$	5.0
Feldspars	2-2.4
Kaolinite	4.6
Montmorillonite	2.5
Albite	2.0
Chrysotile	> 10

Dans une suspension, l'agrégation des colloïdes se produit à un pH autour du PCN même à faible force ionique, parce que la densité de charge est très faible dans cette gamme de pH. Au contraire, les dispersions colloïdales sont stables à un pH éloigné de celui du PCN, mais une

augmentation de concentration en électrolyte peut provoquer la coagulation des particules colloïdales en tout pH (Elimelech et al., 1995 ; Cornell et Schwertmann, 1996 ; Dixon et Schulze, 2002).

### II.3.3. Stabilité des colloïdes

Les suspensions colloïdales sont dites stables (c'est-à-dire que les particules y sont dispersées) si aucune sédimentation mesurable des particules se produit dans un laps de temps relativement court (2-24 heures). Les suspensions colloïdales stables dans le sol conduit à l'érosion et l'éluviation du sol parce que les particules peuvent être transportées par l'écoulement de l'eau ou par la solution de sol percolante. Les particules colloïdales du sol avec un diamètre inférieur à 100 nm sont les plus dynamiques, mais aussi, elles s'agrègent assez rapidement en formant des particules plus grosses. Alors que celles qui ont une taille entre 100 nm et 0,45  $\mu\text{m}$  sont observées à rester pendant une longue période en suspension dans les eaux de surface ou les eaux souterraines (Sposito G., 2008).

D'un point de vue thermodynamique, les suspensions colloïdales sont instables, c'est-à-dire, les colloïdes s'agrègent et se décantent finalement de la solution (Stumm et Morgan, 1996), et même les particules dispersées ont tendance à s'agglomérer au cours du temps (Handy et al. 2008a). Mais avant cela, c'est le mouvement Brownien qui fournit aux particules colloïdales l'opportunité de se rencontrer. Le mouvement Brownien des colloïdes en suspension se produit à la suite de la fluctuation du nombre de collisions entre les molécules de fluide et les colloïdes (Bradford et Torkzaban, 2008).

Malgré les complexités que les colloïdes de sol peuvent avoir, ils sont toujours soumis à des forces provoquées par leurs propriétés fondamentales de masse et de charge. La propriété de masse donne naissance à la force gravitationnelle et la force de van der Waals. La propriété de charge donne lieu à la force électrostatique. Les deux premières forces provoquent l'instabilité d'une suspension colloïdale, tandis que la seconde peut soutenir une suspension colloïdale à rester stable. La force gravitationnelle, créée simplement par le champ de gravité de la Terre, initie et soutient la sédimentation des particules. Les deux autres forces sont les forces interparticulaires : ils agissent entre les colloïdes, soit de les attirer l'un vers l'autre, soit de les repousser l'un contre l'autre (Sposito, 2008).

Dans la chimie colloïdale, les particules peuvent rester dispersées, ou alternativement, les processus d'agglomération peuvent les enlever de la phase liquide, sous forme de précipités. La vitesse d'agglomération des particules dans un milieu aqueux va partiellement dépendre de la fréquence de collision entre particules (déterminée par le mouvement brownien et la concentration du nombre de particules dans le milieu), l'énergie de la collision, et les propriétés attractive-réulsive des particules concernées (e.g. deux particules portant le même type de charge, soit positive soit négative, vont se repousser). Après une première collision, les particules peuvent devenir, dans le milieu aqueux, soit encore singulières, soit en forme grappes, soit en forme agrégats. Les forces intervenant dans les collisions comprennent la répulsion électrostatique, le potentiel de double couche diffuse et l'attraction de van der Waals. Ces forces ont été décrites par la théorie DLVO qui porte le nom de ses auteurs (Derjaguin et Landau (1941) et Verwey et Overbeck (1948)).

### **1. La double couche électrique**

La charge électrique d'une surface et la différence du potentiel de la surface vers la solution sont intimement liées. Pour décrire cette liaison, certaines des modèles les plus couramment utilisés sont basés sur la fameuse théorie de double couche électrique qui a été développée au début du XX<sup>e</sup> siècle.

Cette double couche, résultant de l'arrangement spatial des ions dissociés, se situe à l'interface entre une surface chargée d'un colloïde et la solution. Elle possède des propriétés électriques particulières (Figure I.15.).

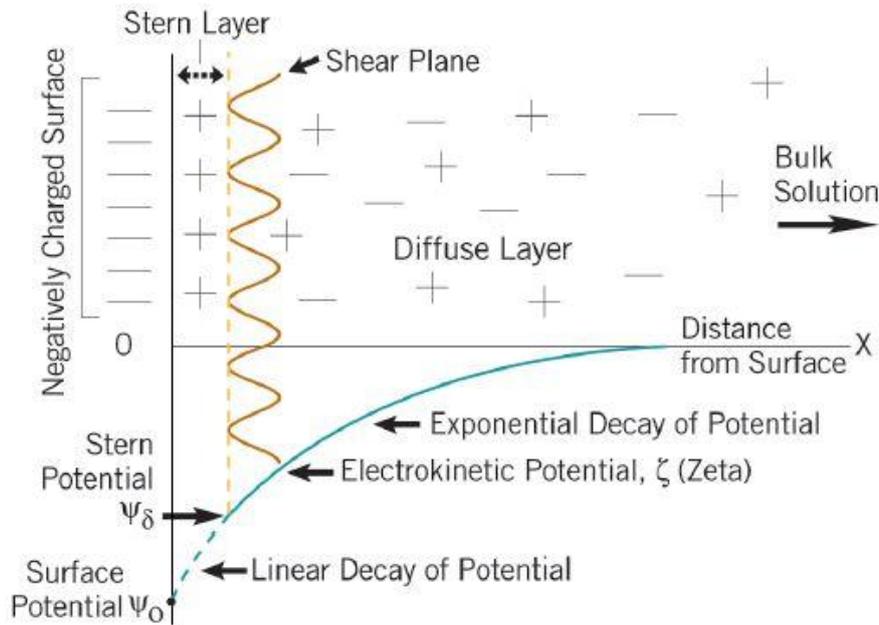


Figure I.15. Schéma de la double couche électrique sur la surface d'un colloïde dans la solution aqueuse (Particle Sciences, 2012)

La plupart des colloïdes du milieu naturel sont chargés négativement, ils attirent donc près d'eux des particules chargées positivement (contre-ions), cependant, cette interaction attractive diminue quand la distance particule-colloïde augmente. À proximité de la surface du colloïde, les particules peuvent être adsorbées spécifiquement au sein de la couche de Stern, et elles sont déterminantes du potentiel  $\psi$ . En revanche, les autres particules, qui ne sont liées que par des interactions électrostatiques (non spécifiquement adsorbées), se fixent dans la couche diffuse.

Le potentiel  $\psi$  décroît linéairement de  $\psi_0$  (le potentiel thermodynamique réelle de la surface) au potentiel de Stern  $\psi_\delta$ , puis décroît exponentiellement vers zéro dans la couche diffuse. Ceci est décrit par (Particle Sciences, 2012):

$$\psi = \psi_\delta \cdot \exp(-\kappa x) \quad (1)$$

Où  $x$  est la distance à la surface du colloïde, et  $\kappa$ , appelé le paramètre de Debye-Hückel dont la valeur est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la double couche diffuse, est défini comme (Bradford et Torkzaban, 2008) :

$$\kappa = \sqrt{\frac{1000e^2 N_A}{\epsilon k_B T} \sum_i M_i z_i^2} \quad (2)$$

Où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  molécules  $\cdot$  mole $^{-1}$ ) ;  $M_i$  est la concentration molaire de l'électrolyte (mol $\cdot$ L $^{-1}$ ) ;  $e$  est la charge d'un électron ( $1,602 \times 10^{-19}$  C), et  $z$  (sans dimension) est la valence de l'électrolyte. Dans une solution de sol, si  $M_i$  augmente (i.e. la force ionique augmente), selon l'équation (2),  $\kappa$  augmente, par conséquent l'épaisseur de la double couche diffuse va être réduite et la répulsion électrostatique entre les colloïdes chargés va baisser de plus en plus rapidement en leur permettant de s'approcher de plus près jusqu'à ce qu'ils tombent sous l'influence dominante de l'énergie attractive de van der Waals, et puis ils finiront par s'agglomérer.

La figure I.15 présente l'évolution du potentiel électrostatique d'un colloïde chargé négativement en fonction de l'éloignement de la particule dans la solution. Le potentiel mesuré à la surface du colloïde ( $\psi_0$ ), dit potentiel de Nernst, est très élevé (en valeur absolue) du fait de la proximité immédiate du colloïde chargé. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne du colloïde, celui-ci attire de moins en moins d'ion positifs jusqu'à n'en attirer plus aucun. Les contre-ions ont alors achevé de compenser la charge électrique apportée par le colloïde. Le potentiel électrique est alors nul. Au-delà de la double couche, le colloïde n'a alors plus aucune influence électrostatique sur les ions en solutions.

La double couche diffuse a une épaisseur variant de 1 à 10 nm en fonction de la force ionique de la solution (Bolt, 1979). Il existe différents modèles électrostatiques disponibles qui peuvent être distingués par la manière comment la double couche à l'interface solide-solution est décrite. Les trois modèles les plus souvent utilisés sont le modèle à capacité constante, le modèle de la couche diffuse et celui de la triple couche, qui décrivent respectivement la double couche par deux, trois et quatre plans d'adsorption potentiels (Bradl, 2004).

## **2. Le potentiel zêta**

Le potentiel de Nernst ( $\psi_0$ ) est difficile de mesurer directement, donc c'est souvent un autre potentiel électrocinétique qui est mesurée à sa place, le potentiel zêta ( $\xi$ ). Toutefois, le potentiel zêta n'est que le potentiel au niveau du plan de cisaillement (Figure I.14) qui délimite la partie mobile est immobile lorsqu'un colloïde et un liquide sont en mouvement l'un par rapport à l'autre, parce que seule une fraction de la couche liquide contenant les contre ions est entraînée avec le colloïde. C'est la raison pour laquelle les potentiels zêta ne sont pas des mesures de la charge de surface du colloïde à proprement parler, mais une

tension qui reflète les effets de la charge de surface et la dynamique de flux proches de la surface (Handy et al., 2008b). En première approximation, on peut donc relier le potentiel zêta à la description de la double couche.

Le potentiel zêta dépend de plusieurs paramètres, mais surtout, ce potentiel est toujours exprimé ou associé à deux paramètres clés : la force ionique et le pH. Dans une solution, plus la force ionique est élevée, plus la solution va exercer une compression à la double couche des colloïdes (Eq. 2), et plus le potentiel zêta va se rapprocher de zéro. Dans ce cas-là, les particules colloïdales pourront alors s'agglomérer plus facilement. Donc le potentiel zêta est souvent considéré comme un indice de la stabilité du système colloïdal. Le pH auquel le potentiel zêta est nul est appelé le point isoélectrique (PIE). La figure I.16 montre l'influence de la force ionique et le pH sur la variation du potentiel zêta.

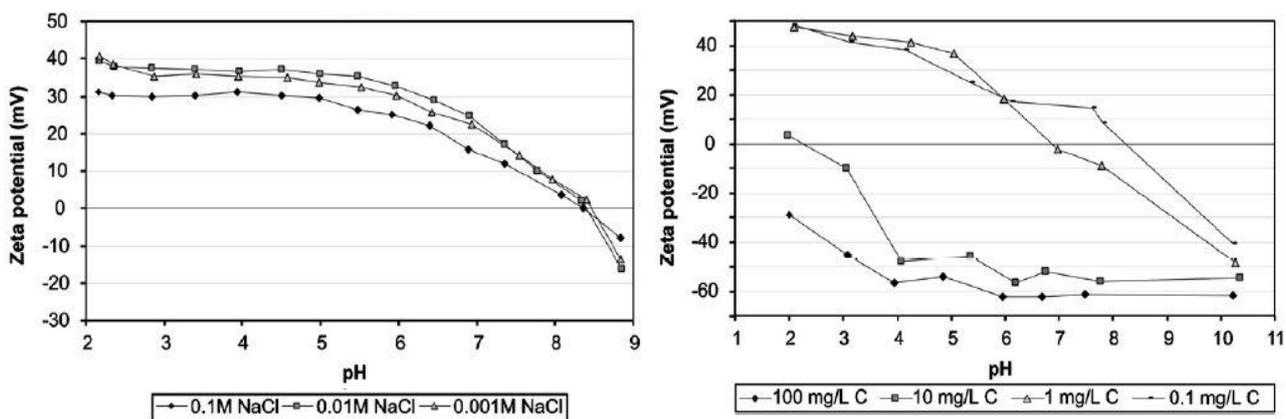


Figure I.16. Les potentiels zêta de goethite synthétique dans une solution aux différents pH et aux différentes concentrations du NaCl (à gauche) et de l'acide humique (à droite) (Kumpulainen et al., 2008).

Kumpulainen et al. (2008) ont montré, dans leur étude d'adsorption de l'acide humique (AH) sur la surface de l'oxyde de fer à des concentrations de AH relativement élevées (10-100 mg · L<sup>-1</sup> C) et sous des conditions modérément acides (pH > 3.5), que les surfaces de goethite sont fortement chargées négativement (potentiel zêta < -30 mV), favorisant ainsi la stabilité et le transport de colloïde (Figure I.15). En étudiant le potentiel zêta des colloïdes extraits des solutions de deux types de sol dans la gamme de pH de 3 à 10, Citeau (2004) a trouvé, pour le sol cultivé, une valeur variant de -24 à -36 mV (force ionique I=0,01 M) et de -37 à -42 (I=0,001 M); et pour le sol sous pelouse métallicole, une valeur allant de -31 à -37 (I=0,01 M) et de -33 à -45 mV (I=0,001 M).

### 3. La théorie DLVO

Traditionnellement, la théorie DLVO est décrite comme la somme de la force électrostatique ( $\Phi_{\text{éle}}$ ) et la force de van der Waals ( $\Phi_{\text{vdW}}$ ) (Bradford et Torkzaban, 2008) :

$$\Phi_{\text{DLVO}}(h) = \Phi_{\text{vdW}}(h) + \Phi_{\text{éle}}(h) \quad (3)$$

Où  $h$  est la distance de séparation entre ces deux colloïdes.

Behrens et al. (1998) ont signalé que la théorie de DLVO a échoué à force ionique élevée, tandis qu'elle était en bon accord avec leurs données expérimentales à la force ionique  $< 0,02$  M. Ils supposent que la performance de la théorie DLVO à faible force ionique peut être liée à la position de la barrière d'énergie. À force ionique élevée, cette barrière se trouve à une distance  $< 1$  nm, ce qui rend la mesure de force difficile. Pourtant, à faible force ionique cette barrière s'éloigne de plusieurs nm de la surface où la théorie de DLVO a été confirmée à plusieurs reprises par des mesures de force directes (Israelachvili J. N., 1992). C'est la raison pour la quelle Ryan et Elimelech (1996) ont ajouté une troisième catégorie de forces dans la théorie de DLVO afin de l'améliorer. Ces sont des forces "non-DLVO" à courte portée et mal caractérisées, comme la répulsion d'hydratation et la répulsion stérique (Figure I. 17).

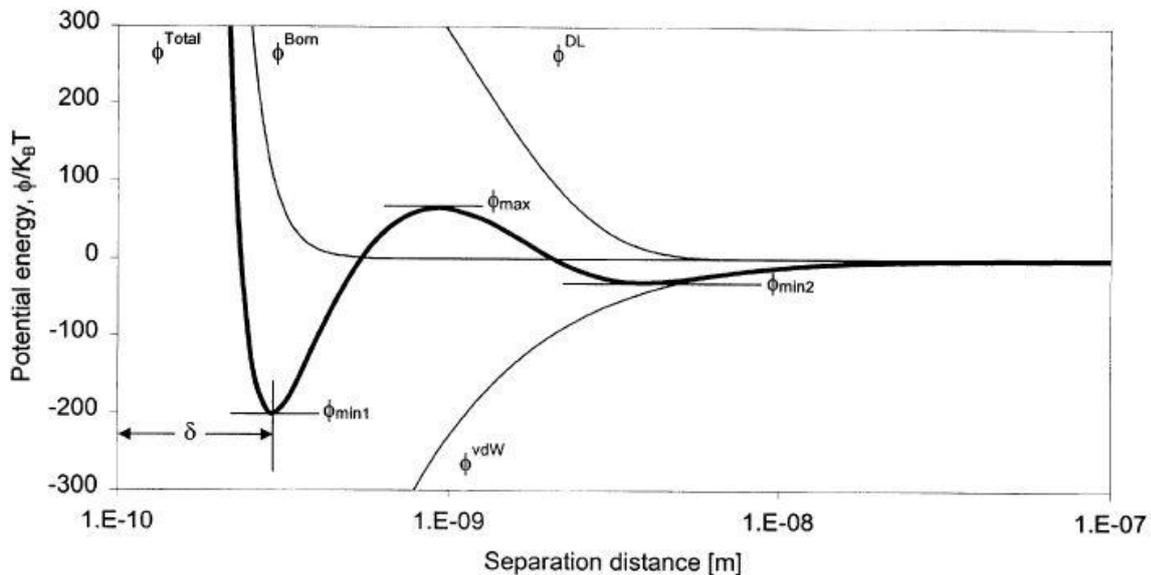


Figure I.17. L'énergie potentielle de DLVO en fonction de la distance de séparation entre deux colloïdes. L'énergie potentielle total,  $\phi^{\text{Total}}$  (courbe grossière), est la somme de : (1). l'énergie potentielle de double couche,  $\phi^{\text{DL}}$ , représente ici la répulsion entre les particules qui ont le même type de charge ; (2). l'énergie potentielle de van der Waals,  $\phi^{\text{vdW}}$  ; et (3). l'énergie potentielle de Born,  $\phi^{\text{Born}}$ , l'énergie répulsive à courte portée, L'énergie potentielle est normalisée par  $k_B T$  (Ryan et Elimelech, 1996).

Dans la figure I.17, la courbe typique de l'énergie potentielle totale est caractérisée par un puit attractif profond à une très petite distance de séparation ( $\delta$ ), c'est l'énergie minimum primaire ( $\phi_{\min 1}$ ); une barrière d'énergie répulsive, c'est l'énergie maximum primaire ( $\phi_{\max}$ ); et un puits attractif peu profond à une distance de séparation plus grande, c'est l'énergie minimum secondaire ( $\phi_{\min 2}$ ). Quand il n'y a pas d'agglomération de colloïdes dans une suspension, la partie de la courbe qui explique le comportement des colloïdes est la région où les forces de répulsion électrostatique sont prédominantes (zone dans la distance de séparation entre  $\phi_{\min 2}$  et  $\phi_{\max}$ ). Lorsque deux colloïdes chargés négativement s'approchent, il y a d'abord recouvrement de leurs couches diffuses. Donc, il y a localement une très forte concentration de contre-ions positifs. Il se crée alors une répulsion de nature électrostatique entre les deux couches diffuses et par conséquent entre les deux colloïdes qui sont solidaires. Il est important de savoir que les colloïdes interagissent entre eux par l'intermédiaire de leur double couche et en particulier via leur couche diffuse. Il est donc intéressant de connaître la différence de potentiel entre les frontières de la couche diffuse, c'est-à-dire le potentiel zêta. En effet, deux colloïdes de potentiel zêta du même signe (positif ou négatif) ne peuvent s'agglomérer du fait de répulsion électrostatique. Dans ce cas-là, La solution est alors dite stable. Un colloïde qui voudrait se rapprocher d'un autre devra donc franchir la " barrière énergétique" du maximum primaire ( $\phi_{\max}$ ) pour atteindre la zone où les forces d'attraction commencent à emporter.

Néanmoins, la théorie de DLVO ne prend pas en compte la forme de particules colloïdales, l'hétérogénéité de charge, et la rugosité de surface qui ont également un impact non négligeable, voir important dans certains cas, sur la stabilité des colloïdes (Elimelech et al., 1995; Grasso et al., 2002). En plus, au-delà des forces décrites par la théorie de DLVO, il y a aussi d'autres non-DLVO forces qui peuvent entrer en jeu en influençant leur stabilité, telle que la force hydrophobe et capillaire (Bradford et Torkzaban, 2008). De même, dans un milieu naturel si complexe que le sol, les conditions physico-chimiques (pH, potentiel redox et conductivité) sont parfois aussi déterminantes pour leur stabilité (Zhang et Selim, 2007; Neck et al., 2007; Pédrot et al., 2008).

**Conclusion partielle** : Les colloïdes ont trois spécificités qui permettent de les différencier de la phase particulaire ou de la phase dissoute en solution : une petite taille (en moyenne comprise entre le nanomètre et le micromètre), une grande surface spécifique et des charges électriques sur leur surface. Ces trois propriétés vont leur conférer une réactivité propre vis-à-

vis des autres éléments co-existants dans leur environnement. Une fois que les colloïdes du sol sont mis en suspension, puis entraînés par l'écoulement de l'eau ou par la solution du sol, ils jouent un rôle crucial sur la mobilité et le devenir des contaminants du sol tels que les éléments métalliques et métalloïdes. Le comportement, la réactivité et le devenir des colloïdes du sol peuvent donc être évalués grâce à la caractérisation du comportement des éléments métalliques et métalloïdes qui leurs sont associés.

### *III. Les éléments en traces dans le sol*

Malgré leur faible teneur dans la croûte terrestre, les éléments en traces (ETs) sont omniprésents dans l'environnement en dérivant des sources à la fois géogénique (par rapport au fond pédo-géochimique, donc dite aussi sources naturelles) et anthropogénique. La distribution des ETs résulte principalement de phénomènes naturels, comme la composition chimique initiale des roches mères, puis leur altération pédogénétique due à l'action conjuguée des climats successifs et des activités biologiques, à l'érosion des sols, au colluvionnement par transport et dépôt des matériaux érodés le long ou au pied des pentes, à l'absorption et à la restitution par les végétaux, etc. (Gis Sol, 2011). Le tableau I.5 présente des teneurs typiques en ETs retrouvées dans les sols et les organes aériens des plantes. Les sources anthropogéniques des ETs dans les sols englobent l'agriculture (engrais, fumiers, pesticides), l'industrie métallurgique (extraction minière, fonderie, extraction finale en métaux), la production d'énergie (essence au Plomb, fabrication de batterie, centrales électriques), la microélectronique et la mise en dépôt des boues de station d'épuration et d'autres types de déchets (ferraille, déchets miniers, etc.) (Adriano, 2001).

*Tableau I.5. Les teneurs typiques en ETs dans les sols et les organes aériens des plantes  
(D'après Kabata-pendias A., 2000; Adriano D. C., 2001; Blum et al. 2004)*

Élément	Symbole	Concentration dans le sol (mg/kg)	Concentration dan les plantes (mg/kg)
Antimoine	Sb	0,1 - 2,0	0,01 - 0,1
Arsenic	As	1,0 - 10	0,1 - 0,5
Baryum	Ba	100 - 1000	10 - 100
Béryllium	Be	0,1-10	0,01 -0,1
Bore	B	2,0 - 100	3,0 - 90
Cadmium	Cd	0,05 - 1,0	0,05 - 0,5
Chrome	Cr	10 - 50	0,1 - 0,5
Cobalt	Co	1,0 - 10	0,02 - 0,5
Cuivre	Cu	10 - 40	3,0 - 12
Fluor	F	100 - 500	1,0 - 10
Plomb	Pb	10 - 30	0,1 - 0,5
Mercure	Hg	0,05 - 0,5	0,005 - 0,05
Molybdène	Mo	0,5 - 2,0	0,1 - 4,0
Nickel	Ni	10 - 50	0,2 - 2,0
Sélénium	Se	0,1 - 2,0	0,01 - 0,5
Thallium	Tl	0,02 - 0,5	0,005 - 0,05
Étain	Sn	0,1 - 10	0,1 - 1,0
Vanadium	V	30 - 150	0,2 - 1,0
Zinc	Zn	20 - 200	20 - 100

L'émission des ETs par les sources naturelles est relativement constante au fil du temps, mais celle qui est causée par les activités humaines a tendance à augmenter au cours du temps. Par exemple, les données du tableau I.6 montrent que l'homme arrive à émettre, dans l'atmosphère, des quantités de Pb cent fois supérieures à celle générées par la nature. Certes, les activités humaines ont provoqué un changement dans la répartition des ETs et leur concentration en certains lieux, mais malgré tout, elles n'ont pas encore modifié leur quantité totale présente sur terre.

*Tableau I.6. Émissions atmosphériques naturelles de Pb et comparaison avec les émissions anthropiques (D'après Nriagu et Pacyna, 1988; Nriagu, 1989)*

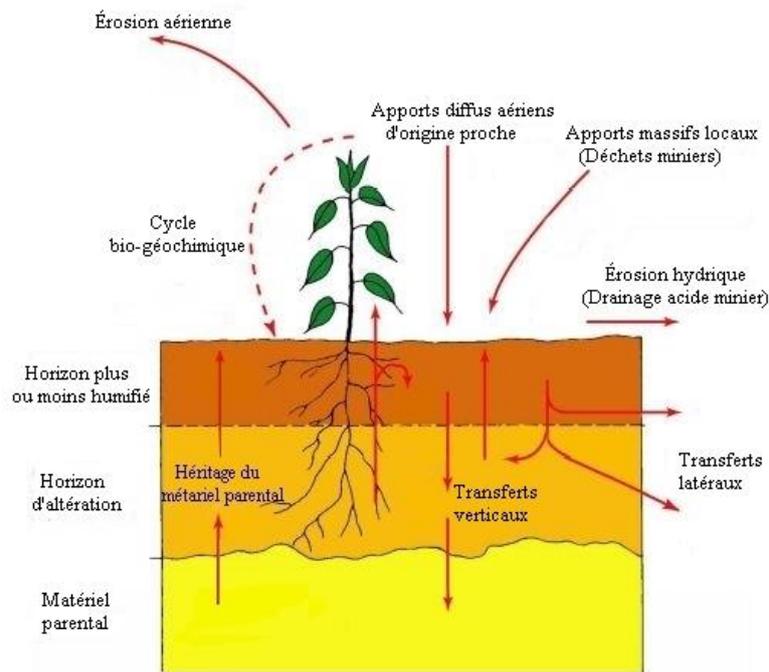
<i>Sources</i>		<i>Émissions (kt/an)</i>	<i>Émission totale par catégories (kt/an)</i>
Sources géogéniques	Érosion éolienne du sol	0,3 - 7,5	0,9 - 23,5
	Particules marines	0 - 2,8	
	Volcans	0,5 - 6,0	
	Feux de forêts	0,1 - 3,8	
	Procédés biogéniques	0 - 3,4	
Sources anthropogéniques	Combustions:		288,7 - 376,0
	Charbon	1,8 - 14,6	
	Pétrole	0,9 - 3,9	
	Essence au plomb*	248,0	
	Bois	1,2 - 3,0	
	Industrie des métaux non ferreux:		
	Primaire	30,0 - 68,2	
	Secondaire	0,1 - 1,4	
	Utilisation dans d'autres industries	5,1 - 33,8	
	Déchet d'incinération	1,6 - 3,1	

\* Cette émission est fortement diminuée après la suppression du plomb dans l'essence depuis le début des années 90.

L'activité minière constitue un cas particulier en tant que source anthropogénique des ETs, car les concentrations en ETs qu'elle a générées sont très importantes, et dépassent même souvent la limite de concentration qui définit les ETs (0,1 %, c'est-à-dire 1000 mg · kg<sup>-1</sup>). Néanmoins, pour de raison de conformité, on utilise toujours ETs en tant qu'un terme *sensu lato* dans ce chapitre. Les sols et les dépôts de stériles issus de la mine et des ateliers de concentration peuvent cependant poser moins de problèmes dans la mesure où les ETs qu'ils renferment sont généralement inclus dans les structures cristallines des minerais, donc sous des formes peu altérables et peu mobiles (Bourrelier et Berthelin, 1998). Les risques des mines résultent de l'érosion et de la présence de sulfures (pyrite, arsénopyrite, etc.) qui contiennent des ETs et correspondent souvent aux formes de minerais les plus exploitées. Lorsque ces composés sont exposés à l'air et à la pluie, il y a l'oxydation et la formation d'acide sulfurique qui génère les drainages miniers acides dont les effluents contiennent des

concentrations très élevées, parfois toxiques, des ETs et constituent l'un des problèmes environnementaux majeurs de l'industrie minière (Bril et Floch, 2001 ; Nordstrom, 2011).

Après avoir relargé par des phases porteuses (minéraux) ou apporté par l'extraction minière, les ETs entrent dans le cycle bio-géochimique local du sol minier (Figure I.18). Certains de ces ETs, comme le cuivre, le zinc, le sélénium, sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants ou à de grands groupes d'organismes. D'autres ont, ou auraient, des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'uréase, mais aussi l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Enfin, certains n'ont pas de fonctions biologiques reconnues et sont même des poisons, comme le cadmium, le mercure et le plomb. Mais même les éléments essentiels, ou ayant des fonctions biologiques reconnues à des doses infimes (oligo-éléments) peuvent aussi, pour des teneurs élevées et sous une forme chimique "biodisponible" devenir toxiques (Bourrelier et Berthelin, 1998).



*Figure I.18. Schéma du cycle de l'acquisition des teneurs en ETs dans les sols sous contexte minier (Adapté de Baize, 2007)*

La toxicité des ETs dans les écosystèmes dépend non seulement de la concentration totale en solution, mais plus significativement de leur spéciation (McNear et al., 2005). La spéciation définit la forme chimique ou la phase porteuse, dans laquelle se trouve un élément (forme ionique, structure moléculaire, association physiques, support minéral ou organique) dans un milieu donné. Ces formes peuvent résulter d'un état d'équilibre ou d'une dynamique. La

spéciation des ETs est par conséquent une donnée fondamentale qui contrôle leur migration, leur biodisponibilité et donc finalement leur toxicité. Le devenir des éléments en traces est essentiellement commandé par des processus d'incorporation dans des phases solides et/ou à la surface de ces solides (minéraux, colloïdes, polymère, micro-organismes). La solubilité des espèces porteuses minérales, organiques ou organo-minérales ainsi que la stabilité des complexes de surface sont très dépendantes des conditions physico-chimiques du milieu (Eh-pH) (Bourrelier et Berthelin, 1998).

Trois éléments en traces ont fait l'objet principal de cette étude : le plomb, l'arsenic et l'antimoine. Car ces métaux et métalloïdes sont omniprésents dans les mines d'or de la région Limousin.

### III.1. Le Plomb (Pb)

#### III.1.1. Généralité

Le plomb est un des métaux que l'homme utilisait couramment dès la préhistoire (Figure I.19).

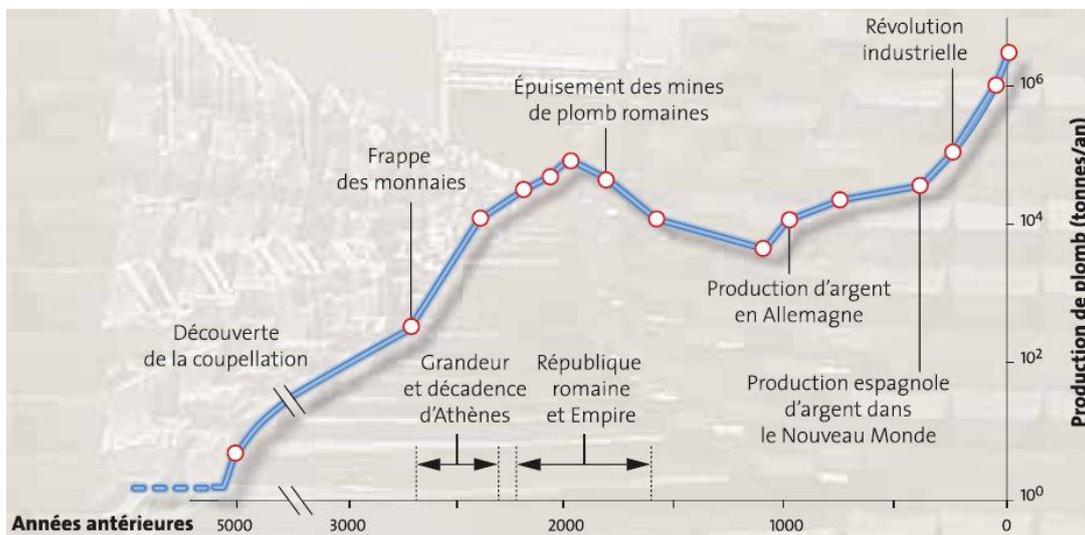


Figure I.19. Évolution de la production mondiale de plomb depuis 5 000 ans.  
(D'après Glorennec et al., 2007, source: National Academy of Sciences, USA, 1980)

Depuis 1970, le développement de nouvelles technologies ainsi que la prise en compte des problèmes environnementaux et de santé publique, ont conduit à la diminution ou à l'arrêt de l'utilisation du Pb dans certaines applications (canalisation d'eau, soudure, pigments, additifs

dans l'essence, gaines des câbles et les pesticides). Entre 1900 et 2002, les émissions atmosphériques ont diminué de 95 % (passant de 4 264 à 217 t/an) suite à la suppression du plomb tétraéthyle dans l'essence depuis le premier janvier 2000. Les émissions dues au transport routier passées de 3 887 t en 1990 à 0 tonne en 2002 (Figure I.20).

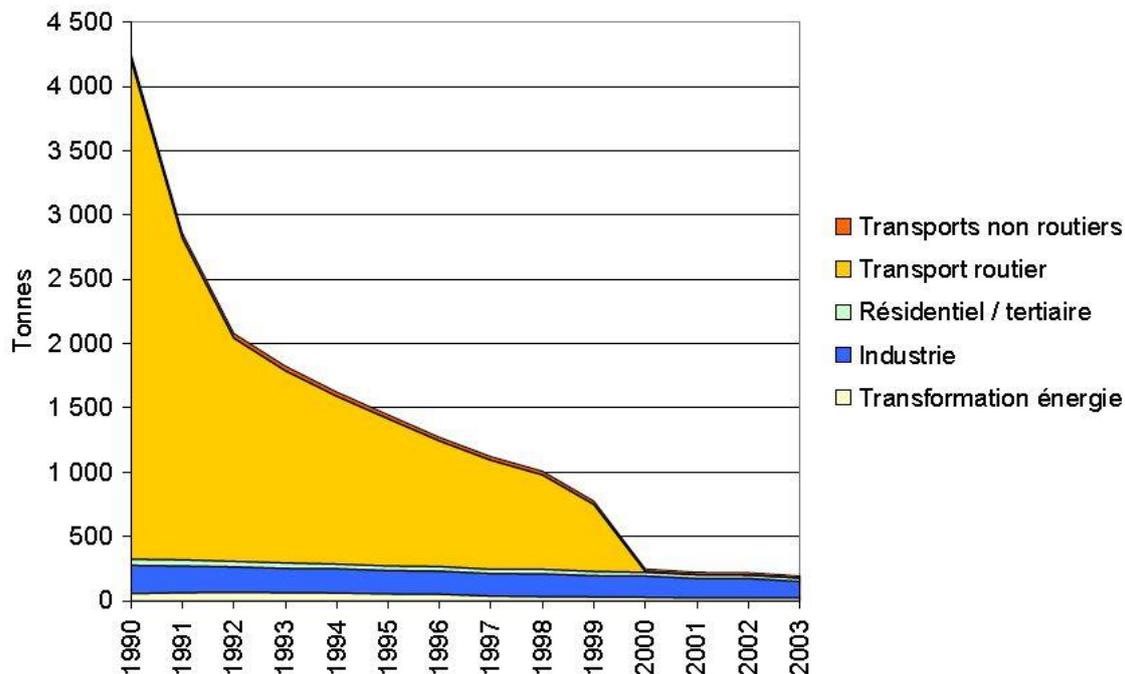
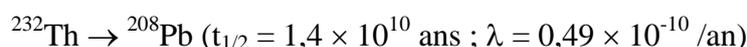
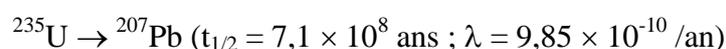


Figure I.20. Évolution des émissions atmosphériques de plomb en France, par secteur, entre 1990 et 2000 (D'après INERIS, 2005; source : CITEPA)

Le plomb appartient au group 14 dans le tableau périodique avec une configuration électronique de  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ .

### III.1.2. Les isotopes et les principaux minéraux du Pb

Les isotopes du Pb sont connus en Sciences de la Terre pour la datation de formations géologiques, de gisements, d'événements géologiques, et bien c'est aussi par eux que l'âge de la Terre a été approché. Le Pb se compose de 4 isotopes stables:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ . Seul le  $^{204}\text{Pb}$ , nommé aussi plomb primordial, n'a pas pour origine la désintégration radioactive d'un élément, il est là depuis l'origine des roches. Les isotopes 206 et 207 ont respectivement comme les parents des isotopes 238 et 235 de l'uranium. Le  $^{208}\text{Pb}$  est le terme final stable de la décroissance du thorium 232.



D'où  $t_{1/2}$  est la demi-vie et  $\lambda$  la constante de désintégration (Weiss et al., 1999).

Le Plomb est le 36<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans l'écorce terrestre avec une concentration moyenne de 14 mg/kg (Emsley J., 1992). Il est présent dans de nombreux minéraux et ne se rencontre que rarement à l'état natif. Les principaux minéraux porteurs de plomb dans les gisements miniers sont la galène (PbS), l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>) et de la cérusite (PbCO<sub>3</sub>), la galène étant de loin le plus abondant. Le Pb entre dans la composition de près de 240 minéraux naturels identifiés. Suivant leur genèse, on peut facilement distinguer les minéraux primaires (sulfures et sulfosels) et les minéraux secondaires ou d'altération (carbonates, sulfates, oxydes, etc.). Cette grande variété d'espèces minéralogiques est due à la grande affinité du Pb pour le soufre (qui explique le très grand nombre de ses sulfures et sulfosels) et pour l'oxygène, ainsi qu'à son rayon ionique qui lui permet de se substituer à de nombreux autres éléments comme le potassium, le sodium, le calcium, le strontium ou le baryum. Il se retrouve en traces dans de nombreux silicates (en substitution du potassium dans les feldspaths ou du calcium dans les apatites) ou dans les carbonates et les phosphates (en substitution du calcium) (Féraud et Bayle, 2007). Ces minéraux du Pb présentent généralement une faible solubilité dans l'eau (Laperche, 2004).

### III.1.3. Spéciation et mobilité du Pb

Le plomb existe sous deux états de valence : +2 et +4. Dans les milieux naturels, les espèces inorganiques du Pb incorporent cet élément sous le degré d'oxydation (+2). Le degré d'oxydation (+4) n'est représenté que dans des conditions très oxydantes, non rencontrées dans les sols (Laperche, 2004). Il se retrouve majoritairement dans les composés organiques dont la source est principalement anthropique (Newland et Daum, 1986). Dans la phase aqueuse, le Pb peut être présent soit sous forme d'ions libres (Pb<sup>2+</sup>) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles reste généralement très basse (de l'ordre de  $10^{-9}$  –  $10^{-8}$  M). Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres que sont le pH et le potentiel redox (Figure I.21), ainsi que par le type et la concentration d'agents complexants présents dans la solution (Glorennec et al., 2007).

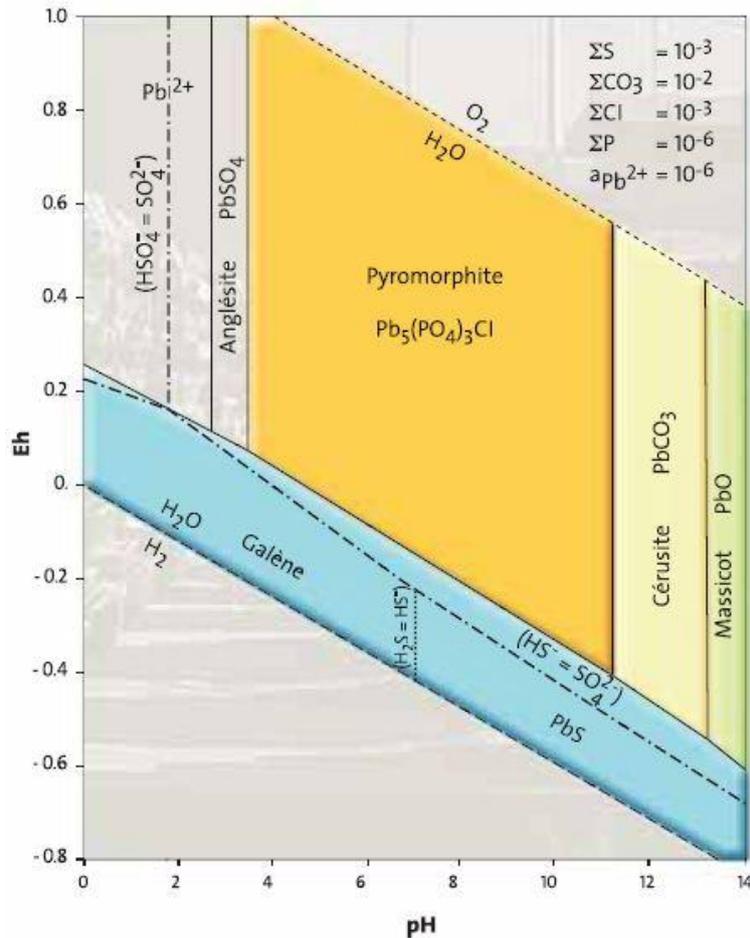


Figure I.21. Diagramme de stabilité du plomb (Eh en Volt)  
(D'après Glorennec et al., 2007; source : Nriagu, 1974)

Dans la figure I.21, on constate que la zone du diagramme pH-Eh où le plomb se trouve sous la forme d'ion libre soluble  $Pb^{2+}$ , c'est-à-dire susceptible de migrer dans les sols et les eaux souterraines, est extrêmement restreinte (faible pH et conditions oxydantes). En milieu oxydant, les carbonates et les phosphates sont prédominants, tandis qu'en milieu réducteur, c'est surtout la galène qui est la phase porteuse principale du Pb.

En général, le plomb a une faible mobilité dans les milieux alcalins. Pour illustrer cette faible mobilité, on peut citer une étude menée par Essington et al. (2004) au Villa Horace en Italie. Ils ont effectué des analyses sur les sols de type alluvions calcaires à 50 cm de profondeur où des tuyaux de canalisation datant de l'an 75 à 125 de notre ère. Ces analyses montrent une migration transversale du plomb à une distance inférieure à 50 cm due à la formation des phases porteuses stables du Pb qui sont de litharge ( $\alpha$ -PbO), de cérousite ( $PbCO_3$ ) et d'hydrocérousite [ $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ]. Lors que le pH décendu jusqu'à 2, Lu et al. (2012) ont trouvé que le biochar dérivé de la boue de station d'épuration absorbait que la moitié de ce

qu'il a absorbé à pH 5. Dans le sol, les colloïdes peuvent dominer le transport du Pb. Après avoir étudié la migration de Pb dans deux sols de champ de tir via le test en colonne, Yin et al. (2010) ont constaté que la plupart de Pb (87% et 66%) ont été mobilisé par la fraction colloïdale des sols.

#### III.1.4. Toxicité du Pb pour la santé humaine

Le plomb est répertorié par la Commission européenne comme substance dangereuse au sens de la directive 67/548/CEE (1967), dû à sa toxicité vis-à-vis de la santé humaine.

Le Pb pénètre dans l'organisme essentiellement par voie digestive et par voie pulmonaire. Les sources d'ingestion sont constituées par les aliments (le lait, l'eau, les boissons) et également les écailles de peinture, les poussières présentes en milieu domestique et les poussières présentes dans les sols ingérés par portage main-bouche. Cela peut entraîner des troubles neuro-comportementaux et intellectuels, en particulier chez les jeunes enfants.

Une fois absorbé par l'homme, le Pb se diffuse rapidement via la circulation sanguine dans les différents organes comme le cerveau, les tissus fortement calcifiés (dents et os). Si la demi-vie du Pb dans les tissus mous et dans le sang est d'environ 30 jours, sa demi-vie dans l'os est très longue, de l'ordre de 1 an dans l'os trabéculaire et de 10 à 20 ans dans l'os compact. Le Pb sanguin ne représente que 1 à 2 % de la quantité totale de Pb présent dans l'organisme ; les tissus mous (reins, foie, rate...) en contiennent 5 à 10 % et plus de 90 % est fixée sur les os. Le Pb est principalement éliminé dans les urines (75 %). 15 à 20 % du Pb sont éliminés dans les fèces. Le Pb est également excrété dans la salive, dans la sueur, dans les ongles, dans les cheveux...

La plombémie, ou dosage du plomb dans le sang, est un bon indicateur du Pb biologiquement actif est le reflet de l'exposition du mois précédent. En France, les valeurs de référence plombémie dans la population générale sont chez les :

- hommes : < 12 µg de Pb pour 100 mL de sang;
- femmes : < 10 µg de Pb pour 100 mL de sang.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) retient également comme concentration critique dans le sang 100 µg de Pb • L<sup>-1</sup>. Cette concentration est supposée protéger 98 % de la population (Laperche et al., 2004).

Si l'exposition par ingestion prédomine dans la population générale, et l'inhalation en milieu professionnel, ces deux voies sont le plus souvent indiscernable l'une de l'autre. Pour pallier la difficulté qui consiste à identifier ces différentes voies et sources d'exposition, les effets du Pb sur l'homme sont identifiés à partir de la plombémie (Tableau I.7).

*Tableau I.7. Effets du plomb inorganique sur les enfants et les adultes. Concentration sanguine minimum en plomb où un effet sur la santé peut être observé (d'après ATSDR, 1999)*

Enfants	Plombémie (µg/L)	Adultes
	1500	
Décès →		
	1000	← Encéphalopathie
Encéphalopathie →		
Néphropathie →		← Anémie
Anémie →		← Longévité diminuée
Douleurs abdominales →		← Altération de la synthèse d'hémoglobine
	500	
		← Neuropathie périphérique
		← Infertilité masculine
↘ Synthèse de l'hémoglobine →	400	← Néphropathie
		← Pression artérielle systolique ↗ (hommes)
↘ Métabolisme de la vitamine D →	300	← Acuité auditive ↘
		← Protoporphirines érythrocytaires ↗ (hommes)
↘ Vitesse de conduction nerveuse →	200	← Protoporphirines érythrocytaires ↗ (femmes)
↗ Protoporphirines érythrocytaires →		
↘ (?) Métabolisme de la vitamine D →		
Toxicité neurologique →		
↘ QI →		← Hypertension ↗ (?)
↘ Audition →	100	
↘ Croissance →		
Passage placentaire →		

↗ : fonction croissante    ↘ : fonction décroissante

### III.2. L'Arsenic (As)

#### III.2.1. Un élément meurtrier mythique

L'arsenic est un élément connu dans l'histoire comme un poison classique (généralement sous forme trioxyde  $As_2O_3$ ), et cette mauvaise réputation est loin devant ses propriétés curatives pour certaines formes de leucémie et quelques types de tumeur (Miller et al., 2002). De petites quantités peuvent causer la mort en seulement quelques heures. L'arsenic est inodore et insipide lorsqu'il est mélangé dans la nourriture ou des boissons. Tous ces caractères font que l'As est un poison effrayant depuis l'époque romaine. Il est également un poison "intouchable" en laissant de mystérieuses histoires d'empoisonnement. L'affaire probablement la plus connue est la mort de l'Empereur Napoléon Bonaparte, pour qui il n'est pas possible de dire qu'il a été empoisonné consciemment ou assassiné par l'As, un invisible poison contenu dans des papiers peints en couleur verte.

L'arsenic est aussi à l'origine de l'empoisonnement de masse au Bangladesh, le pire de notre histoire en polluant les eaux souterraines (Smith et al. 2000). Est-ce que c'est à cause d'une anomalie géochimique à grande échelle ou dû à l'activité humaine ? Les bactéries ont-elles joué un rôle dans la mobilisation de l'As ? Comment assainir ces eaux plus efficacement en adaptant la situation locale ? Les problématiques de composition géochimique et de mobilité des espèces arséniées font partie des priorités scientifiques actuelles.

Actuellement, l'arsenic est principalement utilisé comme arséniate de cuivre chromaté (CCA) en tant qu'un conservateur de bois, ou dans les fertilisants, herbicides et insecticides. Beaucoup moins de quantité sont utilisés dans la manufacture de verre et de certains alliages non ferreux, et très peu d'arsenic de haute pureté (quelques tonnes) sont consommés par l'industrie électronique comme semi-conducteur (Vaughan, 2006).

#### III.2.2. Chimie de l'arsenic

L'arsenic se situe au troisième rang, au groupe 15, et juste en dessous de l'azote et du phosphore dans le tableau périodique. Parmi ses isotopes, seul  $^{75}As$  est stable. Ses propriétés chimiques sont récapitulées dans le tableau I.8.

Tableau I.8. Propriétés chimiques de l'As (Laperche et al., 2003)

Numéro atomique	33
Masse atomique (g/mol)	74,9216
Configuration électronique	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>
Valences	-3, 0, +3, +5
Rayons ioniques (Å)	
As <sup>3+</sup>	0,58
As <sup>5+</sup>	0,46

Bien que l'électronégativité de l'arsenic soit supérieure à celle de l'azote et similaire à celle du phosphore par la plupart des mesures (Allred et Hensley, 1961), l'arsenic a un potentiel d'oxydation supérieur (c'est à dire la capacité de perdre des électrons) à l'azote et au phosphore, ce qui augmente son caractère cationique (O'Day, 2006). Cependant, son potentiel d'oxydation n'est pas suffisant (ou son électronégativité est trop élevée), pour que As rentre dans la catégorie métallique proprement dite, il appartient donc au groupe des métalloïdes.

L'arsenic a la capacité de changer facilement son état d'oxydation et sa configuration de liaison, ce qui crée une chimie inorganique et organique de As très riche. Ce comportement est une conséquence directe de la configuration électronique de ses orbitales de valence (Tableau I.8), c'est-à-dire les orbitales externes partiellement remplis qui sont capables à la fois de donner des électrons et de former des liaisons covalentes. Dans les composés naturels, l'arsenic se lie essentiellement avec l'oxygène et le soufre en générant une grande variété d'espèces aqueuses et minérales. L'affinité de l'arsenic à ces deux éléments, ainsi que sa liaison stable avec des groupes méthyle, constitue la base structurelle de la plupart de composés organiques et biosynthétiques (O'Day, 2006). Les composés de As rencontrés dans le milieu naturel correspondent principalement à des espèces présentant les deux degrés d'oxydation As (III) et As (V) : arsénites et arséniates respectivement (Laperche et al., 2003 ; O'Day, 2006).

Les principales espèces chimiques de l'arsenic présentes dans les eaux naturelles sont des oxyanions (H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, ...) ou des composés neutres (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub><sup>0</sup> et H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub><sup>0</sup>). Les analyses spectroscopiques montrent que dans la solution, As<sup>3+</sup> a trois liaisons pyramidales et une paire d'électron célibataire qui occupe le quatrième bras d'un tétraèdre (Ramirez-Solis

et al., 2004 ; O'Day, 2006).  $\text{As}^{5+}$  forme un tétraèdre régulier lorsqu'il est lié à des ligands d'oxygène, formant de l'anion stable arséniate  $[\text{AsO}_4]^{3-}$  qui a une structure similaire à celle de l'anion orthophosphate  $[\text{PO}_4]^{3-}$ . La composition chimique et l'état d'équilibre de l'arséniate en solution présente également des similitudes avec l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), à l'importante exception de son plus grand potentiel d'oxydation par rapport au phosphate (Cotton et Wilkinson, 1988). Par conséquent, dans les conditions d'équilibre oxydantes, l'arséniate et le phosphate dissous vont être présents sous une forme d'espèces aqueuses avec la charge et la structure chimique semblable dans toute la gamme du pH des eaux naturelles, avec seulement de légères décalages en spéciation en fonction du pH. Cette similitude souligne l'importance du comportement chimique compétitif entre arséniate et phosphate dans les systèmes naturels si la réduction de l'arséniate n'entre pas en jeu (O'Day, 2006).

### III.2.3. Minéralogie de l'As

L'arsenic est le 53<sup>ème</sup> élément en termes d'abondance avec une concentration de 1,5 mg/kg dans la croûte terrestre (Emsley J., 1992). L'affinité de As à se lier avec d'autres éléments et des espèces signifie qu'il est rare de le trouver comme un élément natif, à l'exception occasionnelle dans des minerais hydrothermaux (O'Day, 2006). Actuellement plus de 300 minéraux arséniés dans la nature sont connus. Parmi eux, environ 60 % sont des arsénates, près de 20 % sont des sulfures et sulfosels, puis 10 % des oxydes et les restes sont des arsénites, arséniures, arsenics natifs ou alliages métalliques (O'Neill P. 1995 ; Howell et Parshley, 2001). Les mudstones, les schistes et les ardoises ont la concentration en As la plus élevée parmi les roches communes, malgré des concentrations extrêmement élevées qui peuvent être trouvées dans certains charbons (Vaughan, 2006).

L'arsenic ne peut pas se substituer facilement dans les structures des principaux minéraux lithogénétiques (les plus communs sont des quartz, feldspaths, mica, pyroxènes, amphiboles et olivines). On le trouve donc essentiellement sous forme anion ou dianion ( $\text{As}_2$ ), ou encore anion sulfure d'arsenic ( $\text{AsS}$ ). Les espèces les plus fréquentes des minéralisations primaires sont l'arsénopyrite ( $\text{FeAsS}$ ), le réalgar ( $\text{AsS}$ ) et l'orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Etant donné que l'As a la particularité d'être associé à beaucoup de métaux, il a été utilisé comme indicateur pour la prospection minière, en particulier l'or (Laperche et al., 2003).

III.2.4. Spéciation de l'arsenic

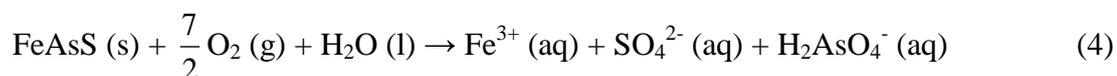
1. Spéciation en phase solide

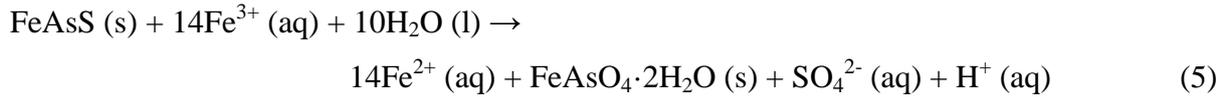
La notion de la spéciation en phase solide vise à définir les modes d'association et de localisation des cations et anions sur ou dans la matrice, qui doit permettre de préciser la formation de l'élément ou la nature des liaisons chimiques contractées avec ses proches voisins (Bourrelier et Berthelin, 1998). La spéciation en phase solide est très intéressante lorsqu'on étudie la mobilité des éléments en traces dans le sol, puisqu'elle peut nous donner des informations utiles à distinguer si la répartition dans le temps des flux des ETs est due aux relargages particuliers, ou bien aux transferts en phase liquide.

La spéciation de l'arsenic dans des phases solides est essentielle pour de nombreuses études environnementales concernées la stabilité et/ou la mobilité de As dans des sols riches en As contaminés soit par une anomalie géochimique, soit par l'activité minière ou autre industrie. L'étude de ces systèmes a mis en évidence d'un certain nombre de minéraux de As secondaires qui jouent souvent un rôle important sur la mobilité de As dans le système solide-liquide (Drahota et Filippi, 2009). La capacité des minéraux secondaires arséniés à immobiliser As et contrôler sa concentration dissoute dépend fortement de leur solubilité, qui est très variable d'un milieu à l'autre. Ceci a incité beaucoup de scientifiques à mener leurs études exclusivement dédiées aux minéraux secondaires de As dans des contextes environnementaux différents (Krause et Ettl, 1988, 1989 ; Pokrovski et al., 1996 ; Roussel et al., 2000 ; Langmuir et al., 2006 ; Lee et Nriagu, 2008 ; Drahota et Filippi, 2009). Dans les sols acides miniers (dûs aux drainages miniers acides) riches en fer, la scorodite et la beudantite sont des minéraux secondaires arséniés les plus courants et les plus connus (Drahota et Filippi, 2009).

a. Scorodite ( $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ )

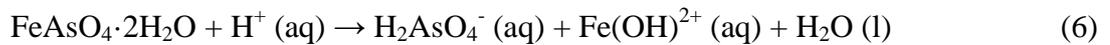
La scorodite est un minéral coloré de structure orthorhombique (Figure I.22). Elle se forme dans les zones d'oxydation où sont riches en minerais arséniés. Les corps minéralisés dans lesquels la scorodite est présente contiennent souvent de l'arsénopyrite (Eq. (4) et (5)). Elle peut aussi se trouver dans les dépôts de précipitation sur le bord extérieur de sources d'eau chaude (Drahota et Filippi, 2009).



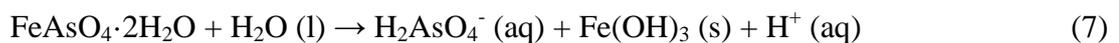


*Figure I.22. Scorodites (Bleue, cristaux de 2 cm de long) sur des beudantite (matrice brillante de couleur brune noire) (source :Webmineral)*

L'équation (4) décrit la réaction qui est l'une des principales causes qui font que des sols miniers se sont souvent fortement acidifiés. La persistance dans les milieux acides suggère que sa solubilité peut contrôler la concentration de l'As dissous dans les eaux qui ont un pH même inférieur à 3 (Frau et Adrau, 2004 ; Moldovan et Hendry, 2005). La dissolution congruente de scorodite se produit à faible pH selon l'équation suivante (Eq. (6), Dove et Rimstidt, 1985) :



A pH plus élevé (pH 2,43, 23°C, Krause et Ettl, 1989), la scorodite se dissout incongruement en formant des hydroxydes de Fe et des oxyanions d'arséniate ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  ou  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ; constante de dissociation acide  $pK_{a2} = 6.97$  ; Eq. (7) et (8)) :



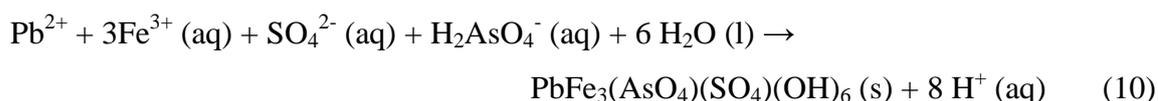
Plusieurs auteurs ont trouvé que la dissolution de scorodite dans la gamme de pH entre 5 et 9 était très faible (Harvey et al., 2006 ; Langmuir et al., 2006 ; Bluteau et Demopoulos, 2007)

La solubilité de la scorodite s'est avérée fortement dépendante du pH, avec un minimum de  $6,7 \times 10^{-4}$  mmol/l à un pH aux alentours de 4, et elle augmente fortement pour des valeurs de pH inférieures et supérieures à celui du 4 (Krause et Ettel, 1988 ; Roussel et al., 2000).

La scorodite a une solubilité relativement faible dans des conditions oxydantes, mais, dans des conditions réductrices ( $Eh < 100$  mV), les concentrations de l'arsenic dissous peut augmenter considérablement en raison de la dissolution réductrice de Fe et de As, surtout avec l'effet catalyseur des bactéries qui sont capables de réduire le Fe (III) à Fe (II) (Rochette et al., 1998 ; Cummings et al., 1999 ; Papassiopi et al., 2003).

**b. Beudantite [PbFe<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>]**

La beudantite est structurellement lié à la famille des minéraux d'alunite-jarosite (Szymański J. T., 1988 ; Jambor J. L., 1999). Elle peut être colorée, malgré souvent trop foncée, apparaissant même parfois en noir (Figure I.20), et elle possède un éclat élevé dû à la présence de plomb. Elle a une structure cristalline trigonale (Il s'agit d'un système cristallin contenant des réseaux à la fois rhomboédrique et hexagonal). La formation de beudantite est généralement liée à l'oxydation de la galène et de l'arsénopyrite en libérant As, Fe et Pb (Eq. (4), (9) et (10) ; Roussel et al., 2000 ; Drahota et Filippi, 2009).



La beudantite est un mineral généralement insoluble qui joue un rôle important pour l'atténuation naturelle de l'As et du Pb dans les processus d'oxydation de sulfure. Roussel et al. (2000) ont estimé une valeur de  $10^{-15}$  pour le produit de solubilité ( $K_{sp}$ ) de beudantite à 298 K en utilisant l'énergie de Gibbs standard de formation de plumbojarosite de  $-727,5$  kcal  $\cdot$  mol<sup>-1</sup> qui est semblable à l'énergie de Gibbs de formation de la beudantite proposée par Gaboreau et Vieillard (2004). Cette valeur de  $K_{sp}$  indique la faible solubilité de beudantite.. Selon Kolitsch et al. (2001), la beudantite est caractérisé par une solubilité très faible sur une large gamme de pH et Eh grâce à sa variabilité cristalochimique, à sa stabilité générale et à sa formation facile.

**2. Spéciation en phase aqueuse**

La spéciation d'un élément concerne plus particulièrement les formes et les associations chimiques solubles et vise à définir les modes d'association entre anions et cations en solution (Bourrelier et Berthelin, 1998). L'As peut apparaître dans l'environnement sous plusieurs états d'oxydation (-3, 0, +3, +5), mais dans les eaux naturelles il se trouve principalement en forme inorganique telle qu'oxyanions d'arsénite trivalent [As (III)] ou d'arséniate pentavalent [As (V)]. Les formes organiques de l'As peuvent être produites par l'activité biologique, surtout dans les eaux de surface, mais elles sont rarement quantitativement importantes. Les formes organiques peuvent cependant se trouver localement lorsque les eaux sont significativement affectées par la pollution industrielle (Smedley et Kinniburgh, 2002).

Le potentiel redox et le pH sont les plus importants facteurs qui contrôlent la spéciation de l'As (Smedley et Kinniburgh, 2002). Dans les conditions oxydantes,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  est dominant à faible pH (inférieur à environ pH 6,9), tandis qu'à un pH plus élevé,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  devient prépondérant ( $\text{H}_3\text{AsO}_4^0$  et  $\text{AsO}_4^{3-}$  peuvent être présents respectivement dans des conditions extrêmement acides et alcalines). Sous les conditions réductrices et à un pH inférieur à environ 9,2, les espèces non chargées d'arsénite  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  seront prédominantes (Figure I. 23). La distribution des espèces en fonction du pH est présentée dans la figure I.24.

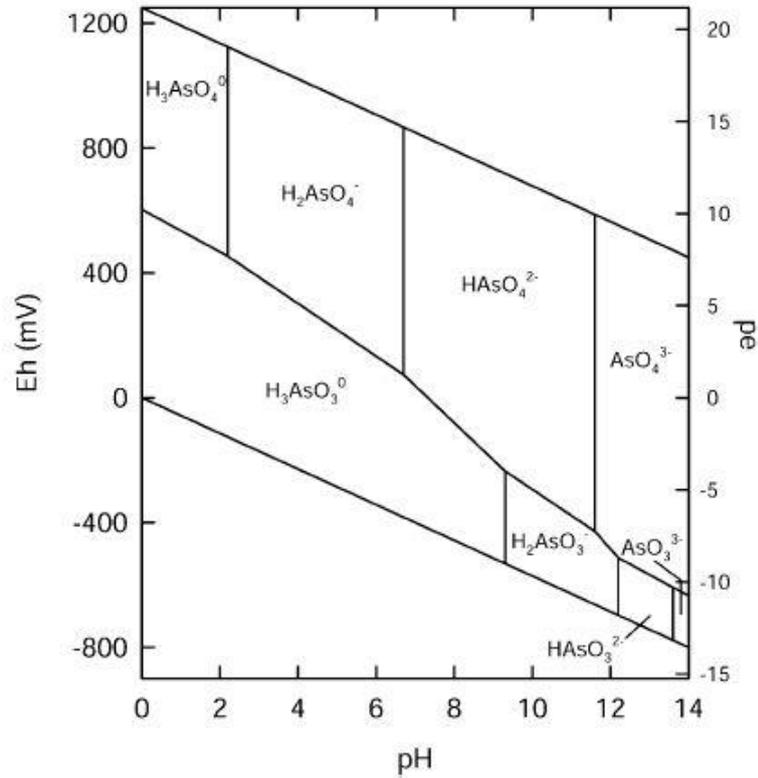


Figure I.23. Spéciation de l'As en solution (concentration totale =  $10^{-6}$  mol/l) selon la variation de pH et de l'Eh à 25°C et sous une pression d'un bar (D'après Smedley et Kinniburgh, 2002).

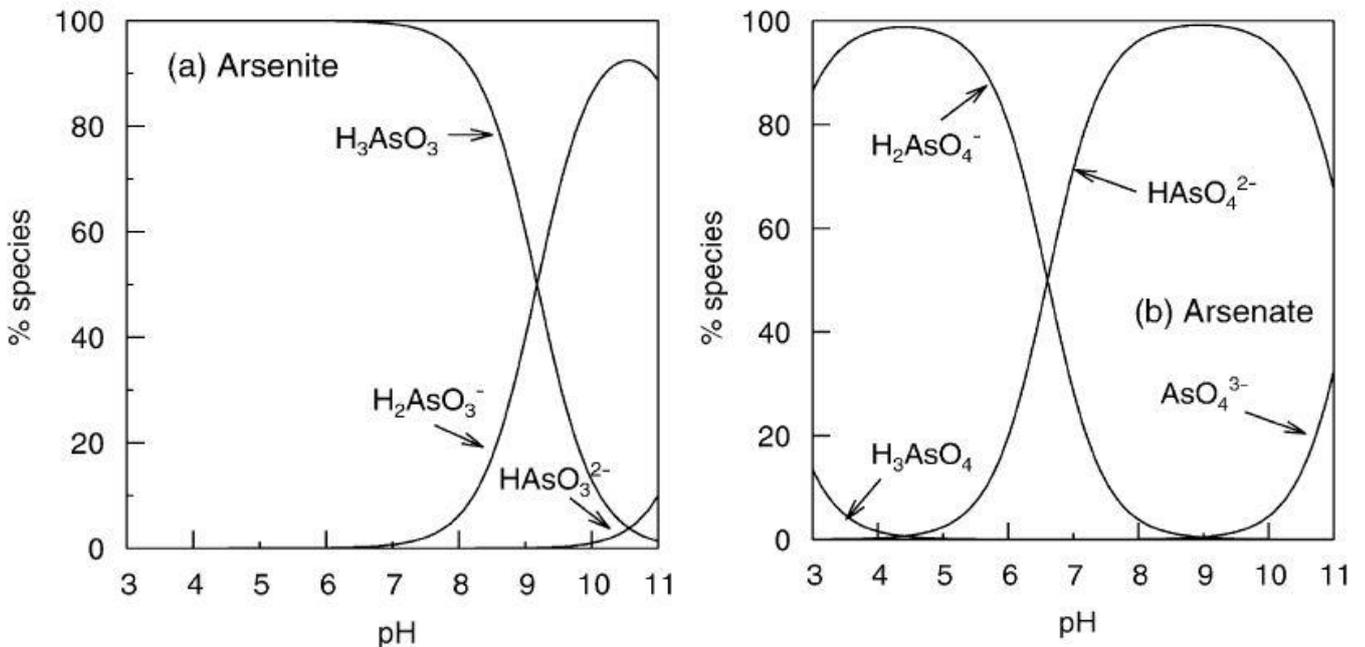


Figure I.24. Arsénite (à gauche) et arsénate (à droite) spéciation en fonction du pH (force ionique approximative à 0,01M). Les conditions d'oxydo-réduction ont été choisies de telle sorte que l'état d'oxydation indiqué domine la spéciation dans les deux cas. (D'après Smedley et Kinniburgh, 2002).

La stabilité des composés arséniés inorganiques tels que l'arsénite et l'arséniate a été étudiée de manière intensive, comme cela a été résumé et synthétisé par McCleskey et al. (2004). Bien que l'oxydation de l'arsénite soit généralement signalée à être lent (Cherry et al., 1979; Hall et al., 1999), certains auteurs ont constaté que cette oxydation pouvait se produire en quelques jours (Al-Sibaai et Fogg, 1973; Feldman C., 1979). Un pH élevé et de faibles concentrations en arsenic favorisent l'oxydation de l'arsénite vers un rythme plus rapide (Kuehnelt et al., 1997). En présence des oxydants (e.g. Fe (III), (Cherry et al., 1979; Borho et Wilderer, 1997)), ou via la photo-oxydation par des radicaux formés en présence des acides (HNO<sub>3</sub>, HCl) ou de Fe (III) (Emett et Khoe, 2001; Hug et al., 2001; Bednar et al., 2002), cette oxydation peut même s'achever en quelques heures. La réduction abiotique de l'arséniate est observée moins fréquemment, mais peut être rendu possible en présence d'agents réducteurs, par exemple H<sub>2</sub>S (Cherry et al., 1979). La réduction de l'arséniate par le Fe (II) est thermodynamiquement possible, mais difficilement réalisable au laboratoire en raison de cinétique lente de réaction abiotique non observée à l'échelle du temps expérimentale sur des solutions synthétiques avec la goethite revêtue de Fe (II) (Johnston et Singer, 2007; Amstaetter et al., 2009 ; Suess et al., 2011).

Certains métaux et métalloïdes comme le mercure et l'arsenic peuvent contribuer à la pollution atmosphérique suite à leur volatilisation (Lahman et al., 1986). L'arsine AsH<sub>3</sub> est le principal composé gazeux de l'arsenic qui est légèrement soluble dans l'eau. Mais As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et certaines formes méthylées (notamment les acides monométhylarsonique (MMAA) et diméthylarsinique (DMAA)) aussi présentent des pressions de vapeur non négligeables. Ces composés méthylés de l'arsenic sont essentiellement produits par la méthylation de l'arsenic inorganique par les micro-organismes (Laperche et al. 2003).

### III.2.5. Toxicité de l'As pour la santé humaine

L'arsenic fournit un excellent exemple de l'importance de la spéciation par rapport à la toxicité qui est intimement liée au processus de métabolisation (Vaughan, 2006 ; INERIS, 2010). L'arsenic pentavalent absorbé est rapidement réduit en arsenic trivalent, qui va alors se distribuer dans les différents tissus et entrer dans les cellules (surtout les hépatocytes). L'As(III) est considéré comme plus toxique que l'As(V) (NAS, 1977). Des données récentes semblent indiquer que la conversion de l'arsenic de sa forme inorganique vers sa forme organique n'est pas nécessairement une détoxification. De plus, très peu de données sont

disponibles concernant la toxicité des métabolites méthyles trivalents de l'arsenic, soit le MMA(III) et le DMA(III) (INERIS, 2010). L'arsine ( $\text{AsH}_3$ ), l'espèce gazeuse de l'As est souvent considérée comme la forme la plus toxique. L'ordre relatif de toxicité pouvant résulter de ces études serait donc le suivant :

$\text{AsH}_3 > \text{MMA(III) et DMA(III)} > \text{arsénite (III)} > \text{arséniate (V)} > \text{MMA(V) et DMA(V)}$

Depuis peu, on s'est aperçu que même extrêmement faible concentration d'arsenic dans l'eau potable pouvait être un grave danger pour la santé humaine sur long terme. C'est la raison pour laquelle la plupart des pays développés ont baissé leur norme à 10  $\mu\text{g/l}$  de l'As dans l'eau potable.

### **III.3. L'Antimoine (Sb)**

#### **III.3.1. Un élément légendaire très controversé**

L'antimoine fut un des éléments chimiques les plus anciennement connus et utilisés par l'homme. Son histoire a démarré il y a 6000 ans et a traversé toutes les civilisations (Picot et Narbonne, 2011). Un fragment de vase en antimoine pur, datant de 4000 ans av. J. -C., a été découvert en Chaldée dans la cité sumérienne de Tello (Berthelot M., 1887). En Égypte Antique, les femmes utilisèrent déjà le sulfure d'antimoine naturel pour se maquiller les yeux. Au I<sup>er</sup> siècle, l'antimoine élémentaire et ses minerais furent confondus et les Latins les nommèrent *Stibium*, d'où dérivait le symbole Sb. Au VIII<sup>e</sup> siècle, Geber (722-803), un médecin alchimiste d'origine perse très renommé, utilisa l'antimoine pour ses vertus curatives et le nomma *athmond* qui, traduit plus tard en latin, donnera *antimonium*. Au Moyen âge, les alchimistes européens considérèrent l'antimoine comme un élément capable de purifier ou d'imiter l'or et travaillèrent avec grande application sur ce "minéral" en cherchant la "pierre philosophale" (Lémery, 1756 ; Bourzat, 2006). Ce fut au XVI<sup>e</sup> siècle que l'antimoine fut utilisé pour la première fois en thérapeutique par l'alchimiste Paracelse (1465-1530) et avec le moine Basile Valentin, ils furent deux fondateurs de la chimie médicinale. Dans un ouvrage attribué à ce dernier, *Le Char triomphal de l'antimoine* (paru en 1599), Basile Valentin donna la recette pour préparer Sb en tant que remède et vanta son usage universel. "La légende raconte que ce moine avait voulu faire bénéficier ses frères moines des vertus stimulantes de l'antimoine (action bénéfique qu'il avait observée sur les cochons de son monastère), ce qui les fit passer de vie à trépas, d'où le nom qui aurait été ensuite donné à cet élément en traduisant l'action manifestement anticléricale" (Picot et Narbonne, 2011).

La grande réputation thérapeutique que l'antimoine connut durant plus de 300 ans fut ternie par de nombreux accidents mortels, dûs vraisemblablement à l'utilisation de doses inappropriées ou à l'apport involontaire des impuretés en arsenic. Le Parlement de Paris finit alors par interdire son usage en médecine en 1566 sous l'impulsion de la Faculté de Médecine de Paris. Cela provoqua immédiatement le mécontentement de la Faculté de Médecine de Montpellier qui fut convaincu de son effet thérapeutique soutenu surtout par des médecins alchimistes, arrivant de l'Espagne à cause de la reconquête. Il s'en suivit un affrontement rude entre ces deux Facultés de Médecine qui dura exactement 100 ans, et est passé à la postérité sous le nom de "Querelle de l'antimoine" (Pilpoul, 1928 ; Mascherpa, 1982 ; Bourzat, 2006). Cette guerre de tranchées connut finalement un dénouement inattendu après la guérison d'un typhus exanthématique grâce à l'émétique du roi Louis XIV qui autorisa à nouveau l'usage thérapeutique de l'antimoine en 1666. L'usage de l'émétique comme vomitif puissant se perpétua jusqu'au début du XX<sup>e</sup> siècle avant d'être substitué par d'autres médicaments avec moindre d'effet nocif. De nos jours, les usages thérapeutiques de l'antimoine se limitent au traitement de maladies parasitaires comme les leishmanioses viscérales (kala-azar) et les leishmanioses cutanées (Picot et Narbonne, 2011).

Exempte de son utilité thérapeutique en médecine, les utilisations de l'antimoine sont très variées et se sont diversifiées dans nombreux d'autres domaines selon les époques : alchimie, munitions, alliages anti-frictions, accumulateurs, pigments, ignifugeants, microélectronique, etc. Ainsi, il rentre dans la composition de nombreux alliages, auxquels il confère plus de dureté, mais aussi plus de résistance à la corrosion. Ses usages actuels sont surtout comme retardateur de flamme dans les textiles ou autres produits combustibles (Picot, 2006 ; INERIS, 2007 ; Fillela et al., 2002a). Selon une estimation récente de l'Enquête Géologique des États-Unis (USGS, 2012), la répartition des usages d'antimoine se présente comme ainsi : les retardateurs de flamme, 36 % ; le transport, y compris les batteries, 23 % ; les produits chimiques, 16 % ; les céramiques et verre, 12 % ; et les autres, 13 %. La contamination atmosphérique chronique enregistré par un profile de tourbières en Suisse en fait la preuve (Shotyk et al., 1996), mais il est paradoxalement l'un des moins étudiés et moins maîtrisés, surtout en terme de toxicité et d'écotoxicité (Shotyk et al., 2005 ; Filella M., 2011 ; Picot et Narbonne, 2011 ; Wilson et al., 2011). C'est la raison pour laquelle il est considéré comme un

polluant majeur, tant par l'Union européenne (1998)<sup>1</sup> que par l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (EPA, 1999)<sup>2</sup>.

Récemment, une étude menée par une équipe allemande de géochimistes, enquêtant sur la présence en excès d'antimoine dans des eaux minérales européennes (45 marques dont 9 françaises) et canadiennes (15 marques) embouteillées et stockées dans des récipients en plastique de type polyéthylène-téréphtalate (PET), a mis en évidence que lors du stockage d'eaux minérales dans des bouteilles en PET, le catalyseur, en l'occurrence le trioxyde d'antimoine (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) migre et se concentre proportionnellement au temps de séjour dans ces eaux alimentaires, consommées surtout par des enfants et des personnes âgées (Shotyk et al., 2006).

### III.3.2. Chimie de l'antimoine

Dans la classification périodique, l'antimoine se situe dans le groupe 15 entre l'arsenic et le bismuth dont il possède certaines de leurs propriétés. Comme l'arsenic, l'antimoine est aussi un métalloïde, le tableau I.9 montre une comparaison récapitulative des propriétés chimiques entre l'As et l'Sb.

*Tableau I.9. Propriétés chimiques de l'As et de l'Sb (source : Emsley., 1992)*

<b>Paramètres</b>	<b>As</b>	<b>Sb</b>
Numéro atomique	33	51
Masse atomique (g mol <sup>-1</sup> )	74,9216	121,75
Configuration électronique	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>
Valences	-3, 0, +3, +5	-3, 0, +3, +5
Rayons ioniques (Å)		
As <sup>3+</sup> ou Sb <sup>3+</sup>	0,69	0,89
As <sup>5+</sup> ou Sb <sup>5+</sup>	0,46	0,62

---

<sup>1</sup> Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Journal officiel des Communautés européennes. L330, pp. 32.

<sup>2</sup> EPA, 1999, Toxic Release Inventory, Washington DC, Doc 810-F, 94-001.

On peut constater que Sb est un l'élément plus lourd qu'à As, mais leur configuration électronique se ressemble beaucoup, surtout pour les orbitales externes, ce qui leur confère les mêmes caractéristiques de valences. L'antimoine se trouve sous deux états d'oxydation (+3 et +5) dans l'environnement (Filella et al., 2002a et 2002b) et ils sont plus grands que leur homologue de As en terme de taille, ce qui peut probablement expliquer la plus grande affinité de As que Sb vis-à-vis des phases porteuses tels que les oxyhydroxydes de fer (Casiot et al., 2007 ; Masson et al., 2009 ; Milham et Craw, 2009) et une desorption plus facile de Sb que As dans leurs phases porteuses (Ashley et al., 2003 ; Casiot et al., 2007 ; Hiller et al., 2012).

En utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X, les scientifiques ont pu identifier la structure des oxydes d'antimoine :  $Sb^{3+}$  est souvent lié avec 3 oxygènes, tandis que la coordination entre  $Sb^{5+}$  et l'oxygène est sous la forme octaédrique (Filella M., 2011). Donc, ce dernier a une structure différente de celle d' $As^{5+}$  et de  $P^{5+}$  (structure tétraédrique) due à son plus grand rayon ionique et à sa plus faible densité de charge (Pauling, 1933).

### III.3.3. Minéralogie de l'antimoine

Dans l'écorce terrestre, l'antimoine est moins abondant que As (0,2 ppm au 63<sup>ème</sup> rang contre 1,5 ppm au 53<sup>ème</sup> rang (Emsley, 1992)) et il se trouve parfois à l'état natif. Pourtant, la production mondiale de Sb dépasse largement celle de As (169 000 tonnes contre 52 000 tonnes en 2011 (USGS, 2012)).

Selon la classification classique de Goldschmidt, l'antimoine est un élément de fort caractéristique chalcophile (c'est-à-dire une bonne affinité avec le soufre) et cela conduit à l'existence naturelle de  $Sb_2S_3$  (stibine) en tant que minéral primaire majeur de Sb. Il est connu que l'antimoine peut se substituer, avec un degré plus ou moins important, dans beaucoup de phases primaires de sulfosels et d'oxydes en formant près de 200 minéraux primaires Sb (Anthony et al., 1997, 2000 et 2003 ; IMA, 2012). Ces minéraux se trouvent aussi parfois dans les minerais de Cu, Ag et Pb, voire associé au charbon et au pétrole (Filella et al., 2002a).

Sans exception, les minéraux secondaires d'antimoine se forment majoritairement par l'oxydation des sulfures et sulfosels, mais il est surprenant que très peu entre eux contiennent

des sulfates (Roper et al., 2012). Des oxydes simples et leurs dérivés dominent la minéralogie secondaire de l'antimoine, par exemple la Sénarmontite ( $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), la valentinite ( $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) et la cervantite ( $\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$ ), ainsi que la Bindheimite ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) et la Roméite ( $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ). La kermesite ( $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ ) est d'un intermédiaire qui existe notamment pendant la transformation de stibine en oxydes par oxydation. Ces phases jouent un rôle clé dans l'immobilisation de Sb au sein de la zone supergène et aussi dans la limitation de sa solubilité, puisqu'ils sont vraisemblablement peu solubles dans la plupart des milieux naturels. Concernant les minéraux antimoniate, on sait que  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  n'est pas connu comme un minéral naturel, mais plutôt comme des phases synthétiques, comme l'oxyde antimoniate hydraté  $\text{Sb}_5\text{O}_{12}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Jansen M., 1978 et 1979). Quand Sb est oxydé exclusivement à Sb (V), la formation d'ion  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  est justifiée, mais beaucoup plus couramment, il forme des minéraux secondaires du groupe roméite dû, à la fois, aux effets pH et à la disponibilité des autres cations qui ont un rayon plus grand, tels que  $\text{Ca}^{2+}$  (1,06 Å) et  $\text{Pb}^{2+}$  (1,32 Å).

#### III.3.4. Spéciation de l'antimoine

##### 1. Spéciation dans le sol contaminé

L'antimoine et l'arsenic sont généralement présents en quantité de trace dans les sols. Le tableau I.3 présente un ordre de grandeur de 0,1-2,0 mg  $\text{kg}^{-1}$  et de 1,0-10,0 mg  $\text{kg}^{-1}$  pour l'antimoine et l'arsenic respectivement. Toutefois, des fortes concentrations de ces éléments peuvent être rencontrées dans le sol, et qui sont directement liées à l'origine anthropogénique, principalement à cause de l'activité minière et métallurgique. Des concentrations élevées en Sb sont souvent associées avec des importantes concentrations d'As dans les minerais sulfurés, et comme l'As, la forte concentration de Sb sur le fond géochimique a été également servie pour la prospection de mines d'or, ce qui confirme la nature chalcophile de ces deux éléments (Hawkes et Webb, 1962 ; Hale M., 1981).

Des études précédentes ont montré que l'antimoine avait tendance plutôt à s'accumuler dans l'horizons superficiel du sol qu'à migrer vers les horizons plus profonds, puisque sa concentration diminue souvent en allant vers la profondeur (Ragaini et al., 1977 ; Ainsworth et al., 1990 ; Li et Thornton, 1993 ; Flynn et al., 2003). Cela indique non seulement que la source de l'antimoine est très probablement atmosphérique, mais aussi le Sb est plutôt non réactif dans ces sols.

Afin de comprendre le devenir de l'antimoine dans les sols et d'identifier et quantifier la distribution de Sb entre les différentes phases du sol, les extractions chimiques simples et séquentielles sont fréquemment utilisées. Deux articles de review récents de Wilson et al. (2010) et Filella M. (2011) ont examiné des travaux de recherche sur la spéciation chimique de l'antimoine dans les sols menés majoritairement depuis des années 90. Ces auteurs ont signalé que les rendements d'extraction faibles, voire très faibles, ont été engendrés par des extractants doux dans les processus d'extraction simple. Ceci peut expliquer la faible mobilité de l'antimoine dans les sols. Toujours d'après Wilson et al. (2010) et Filella M. (2011), dans le processus d'extraction séquentielle, la majorité de Sb est présente dans la fraction dite résiduelle qui est généralement comme étant très stable à long terme. Cette fraction résiduelle peut atteindre jusqu'à 98 % de Sb total dans un sol contaminé en contexte minier (He M. C., 2007). Cependant, une proportion élevée de l'antimoine peut être aussi associée à la fraction réductible (oxyde et oxyhydroxydes de fer et de manganèse). Par exemple, Terashima et Taniguchi (1998) ont extrait entre 60 et 80 % de Sb associés à la fraction réductible.

Dans 9 sols du stand de tir en Suisse, Scheinost et al. (2006) ont trouvé que la présence de Sb sous forme de  $Sb^0$  et  $Sb^{5+}$ , mais pas de  $Sb^{3+}$  en utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X (plus précisément Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)). Puis, ils ont constaté que  $Sb^{5+}$  (lié à 6 atomes oxygène) était piégé sur les oxydes de fer en formant des complexes de sorption du type sphère interne, avec la co-existence de configuration en partage de "bordure" (deux atomes oxygène voisin en commun) et en partage de "coin" (un seul atome oxygène en commun).

## **2. Spéciation dans la solution**

Selon la prédiction de l'équilibre thermodynamique, l'antimoine existe sous forme de  $Sb^{5+}$  dans les systèmes oxiques et sous forme de  $Sb^{3+}$  dans les systèmes anoxiques (Pitman et al., 1957 ; Bard et al., 1985 ; Filella et al., 2002b). Néanmoins, l'antimoine  $Sb^{3+}$  a été quand même détecté dans les eaux naturelles oxiques (Cutter et al., 1991 ; Cutter et al., 2001 ; Takayanagi et Cossa, 1997), mais en quantités de traces ou d'ultratraces qui sont nettement inférieures à la concentration de la phase dominante  $Sb^{5+}$  de plusieurs ordres de grandeurs. La plupart des auteurs invoquent l'activité biologique comme la cause de la présence de  $Sb^{3+}$  dans ces systèmes, certains autres ont recours à la réduction photochimique de  $Sb^{5+}$  comme explication (Filella et al., 2002a). Certes, la persistance de  $Sb^{3+}$  dans des conditions oxiques nécessite tout de même une stabilisation cinétique. À partir de ce principe, Cutter (1992) a

estimé un temps de séjour de 125 jours pour  $\text{Sb}^{3+}$  dans les eaux oxiques de la Mer Noire. En fait, Belzile et al. (2001) ont obtenu un temps de séjour de l'antimoine sous forme trivalente beaucoup plus court en le mettant en contact avec des oxyhydroxydes amorphes de fer et de manganèse (3 et 5 jours respectivement) dans un environnement aussi oxydant. Il a été observé que le taux de conversion de  $\text{Sb}^{3+}$  à  $\text{Sb}^{5+}$  diminuait lors d'une augmentation de l'acidité des milieux aqueux (Sun et al., 1982 ; Scherman et al., 2000). En outre, une possible stabilisation de  $\text{Sb}^{3+}$  dans les systèmes aquatiques naturels par la présence de matières organiques ne pourrait pas être mise au rebut non plus (Sun et al., 1982 ; Filella et al., 2002a). Également paradoxalement,  $\text{Sb}^{5+}$  peut se trouver dans des systèmes anoxiques (Bertine et Lee, 1983 ; Cutter, 1991 ; Mosselmans et al., 2000).

Selon le diagramme Eh-pH (Figure I.25), l'antimoine est sous forme soluble  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  dans les systèmes oxiques en traversant un intervalle assez large de potentiel redox et toute la gamme de pH, alors qu'il est sous forme soluble neutre  $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$  dans les systèmes anoxiques (conditions réductrices assez restreintes) sur la gamme de pH entre 2 et 10. C'est bien cette neutralité qui fait que l' $\text{Sb}^{3+}$  est plus mobile que l' $\text{Sb}^{5+}$  dans l'environnement (Wilson et al., 2010). Dans des conditions réductrices et en présence de soufre, la stibine ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) sous forme solide est formée à des faibles pH. Lorsque le pH augmente et atteint une valeur intermédiaire, l'espèce soluble  $\text{SbS}_2^-$  va se former.

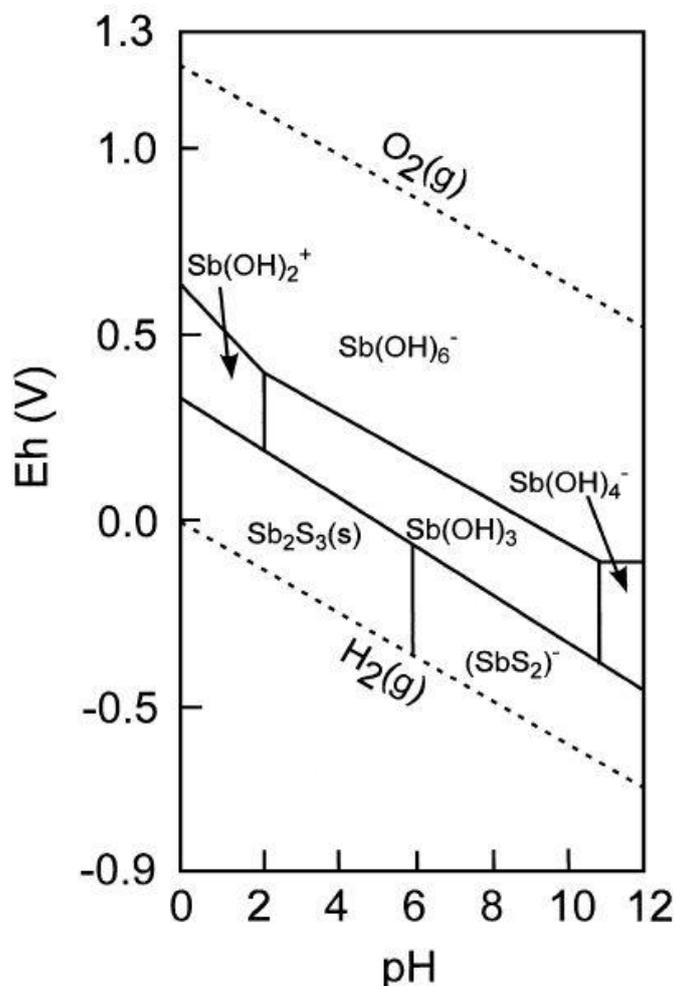


Figure I.25. Diagramme Eh-pH de l'Sb dans le système Sb-S-H<sub>2</sub>O ( $[Sb]=10^{-8}$  mol/l;  $[S]=10^{-3}$  mol/l, d'après Filella et al., 2002b, en adaptant de Pitman et al., 1957 et Takayanagi et Cossa, 1997)

Dans les eaux naturelles, une interaction faible est observée entre les espèces anioniques d'antimoine et les particules en suspension chargées négativement (essentiellement des colloïdes) (Filella et al., 2002b). Tanizaki et al. (1985, 1992a et 1992b) ont trouvé que dans certaines rivières japonaises 90% de Sb se trouvait sous forme dissoute (filtration à 0,45 µm). Subséquemment, le fractionnement de cette phase dissoute avec des seuils de coupure de poids moléculaire décroissants (10 000 Da, puis 500 Da) par ultrafiltration a montré que plus de 70 % de Sb présente dans la fraction inférieure à 500 Da. Plus récemment, dans le cadre de ses travaux de thèse, Vignati D. (2004) a mis en évidence qu'après avoir fractionner 10 échantillons de l'eau de rivière par filtration à flux tangentiel, la plupart de l'Sb était présente dans la fraction inférieure à 1000 Da, et cette proportion varie de 54,5 % jusqu'au 96,8 %.

Ces résultats montrent ainsi que le Sb est essentiellement sous forme  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  dans les eaux de surface naturelles.

### 3. Spéciation dans l'air

L'antimoine peut être associé à des dépôts de minerai non ferreux, et c'est sous cette forme qu'il est le plus souvent émis dans l'atmosphère (INERIS, 2007). En effet, l'antimoine est un élément relativement volatil et sous forme vapeur suite à un processus de combustion, il se condense sur la matière particulaire en suspension fine dont le diamètre est inférieur au micromètre (ATSD, 1992). La demi-vie de l'antimoine dans l'atmosphère est estimée à 1,9 jours, et peut aller jusqu'à 3,2 jours pour le trioxyde d'antimoine (ATSDR, 1992). Le Sb peut donc être transporté sur de longues distances depuis son point d'émission.

Comme l'arsine ( $\text{AsH}_3$ ), le trihydruure d'antimoine ( $\text{SbH}_3$ ) est un gaz antimonié peu stable, légèrement soluble dans l'eau, mais très toxique dont il possède les propriétés hémolytiques (éclatement des globules rouges ; INRS, 1992 ; Picot et Norbonne, 2011). Krupp et al. (1996) ont détecté le mono-, di-, tri-méthyl et triéthyl d'antimoine volatilisés de sédiments prélevés dans les lits des rivières et dans des ports. Pour la première fois, Gürleyük et al. (1997) ont mis en évidence la production de triméthyl antimoine ( $\text{Me}_3\text{Sb}$ ) par la biométhylation des microorganismes réalisée au laboratoire.

#### III.3.5. Toxicité de l'Sb pour la santé humaine

Proche de la toxicité de l'arsenic, celle des composés de l'antimoine présente néanmoins beaucoup d'originalité. L'antimoine sous forme trivalent est plus toxique que son homologue pentavalent (Bencze, 1994). Chez l'homme, les composés trivalents de l'Sb se lient surtout avec l'hémoglobine, par l'intermédiaire des fonctions thiol (apportées par la cystéine). En revanche, ceux qui sont en forme pentavalente se retrouvent plutôt dans le plasma, où ils doivent certainement interférer avec les anions phosphates (Picot et Narbonne, 2011).

L'intoxication aiguë de l'Sb, connue autrefois sous le nom de « choléra stibié », a été décrite pour des ingestions importantes de trioxyde d'antimoine. Elle peut entraîner des sensations de brûlures dans l'estomac, des coliques, des nausées, des vomissements, et parfois des collapsus (IARC, 1989). Des effets gastro-intestinaux ont été signalés chez des travailleurs exposés à des poussières de Sb. Par ailleurs, l'antimoine et ses composés cationiques tri- et pentavalents

(oxydes, sulfures, chlorures, etc.) sont de puissants irritants de la peau (dermatite), des yeux (conjonctivite) et des muqueuses, surtout gastro-intestinales (Picot et Narbonne, 2011). Plusieurs études sur l'activité génotoxique des composés de Sb ont permis de classer le trioxyde de Sb parmi les composés cancérigènes possibles chez l'homme (Groupe 2B ; IARC, 1989). En ce qui concerne l'activité reprotoxique, Choe et al. (2003) ont mis en évidence que le trichlorure de Sb ( $\text{SbCl}_3$ ) avait une activité oestrogénique proche de celle du cadmium et est de ce fait un perturbateur endocrinien indéniable.

**Conclusion partielle** : Les éléments en traces sont naturellement présents dans les sols sous forme relativement peu mobile et à faibles ou à très faibles teneurs. Mais les activités humaines, surtout minières, contribuent à des enrichissements et des mobilisations très significatives des éléments traces dans les sols sous forte influence anthropique. Les trois métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) sont des éléments initialement en traces présents dans les sols des mines d'or en Région Limousin. Mais les processus d'exploitation aurifères les ont accumulés et concentrés dans les sols avec des concentrations largement plus élevées qu'en traces. Le plomb a des propriétés chimiques et minéralogiques très différentes par rapport à l'arsenic et l'antimoine. En revanche, ces deux derniers sont chimiquement issus de la même famille et ont beaucoup de ressemblances. Les scientifiques ont mis en évidence que l'arsenic et l'antimoine ne se comportent pas tout à fait de la même façon dans l'environnement. La mobilité de ces métaux et métalloïdes, étroitement liée à leur spéciation, est un facteur environnemental primordial pour l'écosystème local, y compris la santé humaine. Il se peut qu'ils soient sorbés et transportés par d'autres composants du sol, et les colloïdes y sont un bon candidat.

#### ***IV. Piégeage des éléments en traces par des colloïdes et leur mobilité dans le sol***

L'une des questions fondamentales lors de l'étude d'un sol et de son interface avec la solution est de savoir comment ces colloïdes réagissent les uns avec les autres ? En particulier, comment les colloïdes arrivent à piéger les éléments en traces et ensuite à les transporter au

sein du sol, ou vers les autres compartiments de l'écosystème (l'atmosphère, la biosphère, l'hydrosphère ou la lithosphère).

#### **IV.1. Le piégeage des éléments en traces par les colloïdes**

##### **IV.1.1. Piégeage structural**

Dans le sol, une fraction majeure des éléments en traces (ETs) est contenue dans la phase solide (Tack, 2010) qui libère constamment des colloïdes via les processus lithogénétiques (héritage de matériel parental) et/ou pédogénétiques (Kabata-Pendias et Sadurski, 2004). Par conséquent, ces ETs font souvent partie de la structure de leur phase porteuse colloïdale (argiles, oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn, ou d'autres minéraux primaires et/ou secondaire), ou apparaissent simplement comme des impuretés dans leur structure. Cette liaison structurale entre les ETs et les colloïdes est donc relativement stable.

##### **IV.1.2. Piégeage par sorption**

Les éléments en traces dans la solution du sol peuvent exister dans leur forme la plus simple de cations hydratés (entourés par 6 molécules d'eau en formant un octaèdre dû à l'interaction ion-dipôle ; le cas de Pb ; (Tack, 2010)) ou sous la forme d'oxyanions (le cas de As et de Sb), mais aussi sous la forme de complexes inorganiques, organiques et/ou organo-minéraux. C'est bien cette partie des ETs la plus préoccupante d'un point de vue environnemental, à cause de leur importante mobilité au sein du sol. Ces ETs vont interagir au premier lieu avec les colloïdes qui sont omniprésents et dispersés dans la solution du sol. Plusieurs mécanismes physico-chimiques peuvent intervenir dans ces interactions de piégeage, parmi lesquels la sorption est la plus courante et la plus importante (Sparks, 2003 ; Sposito, 2008 ; Tack, 2010).

"Sorption" est un terme général qui désigne la perte d'un soluté dans la solution aqueuse (Sposito et Schindler, 1986). Il existe divers mécanismes qui peuvent engendrer cette perte et qui sont, le plus souvent, l'adsorption, l'absorption et la précipitation de surface. L'adsorption est le processus par lequel un soluté s'accroche à une surface solide, tandis que l'absorption est le processus par lequel le soluté se disperse dans un solide poreux et s'accroche aux surfaces intérieures (Fetter, 1993). Quand à la précipitation de surface, elle indique la formation d'une phase tridimensionnelle sur la surface de phase porteuse. La figure I.26 décrit

schématiquement ces différents mécanismes de rétention à la surface et à l'intérieur d'un colloïde minéral dans la solution du sol.

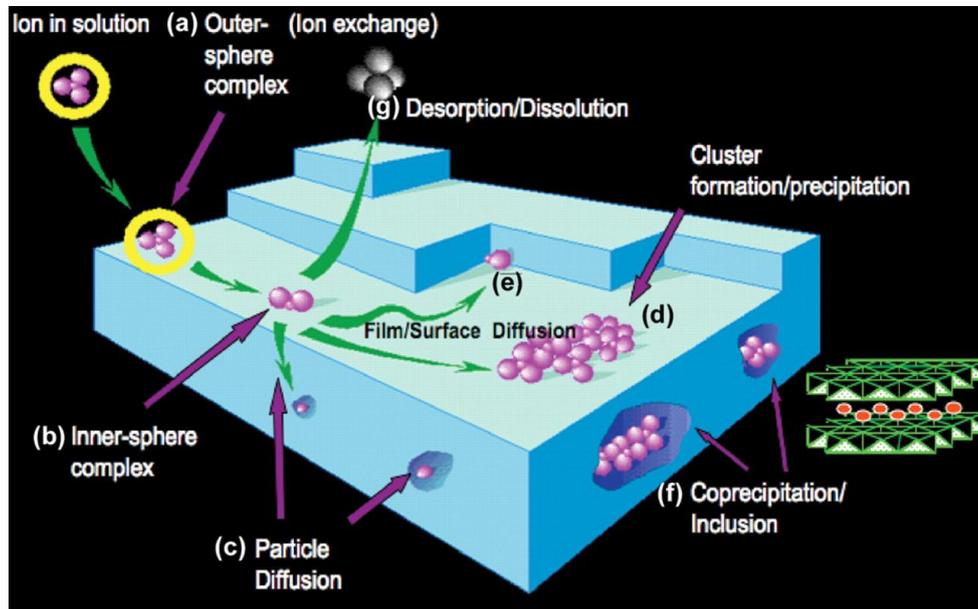


Figure I.26. Schéma des différents mécanismes de sorption d'ions (de a à g) dans l'interface minéral-eau. Petite figure à droite montre l'incorporation des ions métalliques et/ou métalloïdes dans l'espace interfeuillaire de l'argile (D'après Sparks, 2005a).

Les différents mécanismes de sorption présentés dans la figure I.26 sont : (a). adsorption d'un ion via la formation d'un complexe de sphère externe ; (b). perte de l'eau d'hydratation et formation d'un complexe de sphère interne ; (c). diffusion et substitution isomorphique à l'intérieur du minéral ; (d). diffusion rapide latérale et formation d'un polymère de surface ; (e). adsorption sur un rebord qui optimise le nombre de liaisons à l'atome ; (f). durant la croissance de particule, les polymères de surface s'intègrent dans la structure ; (g). l'ion adsorbé peut retourner en solution, soit par l'équilibre dynamique, soit par des réactions rédox de surface.

Selon Sposito et Schindler (1986) et Fetter (1993), trois mécanismes peuvent intervenir dans la sorption d'un ion: (1). la complexation de sphère externe ; (2). la complexation de sphère interne ; (3). la nuée d'ions diffus (Figure I.27).

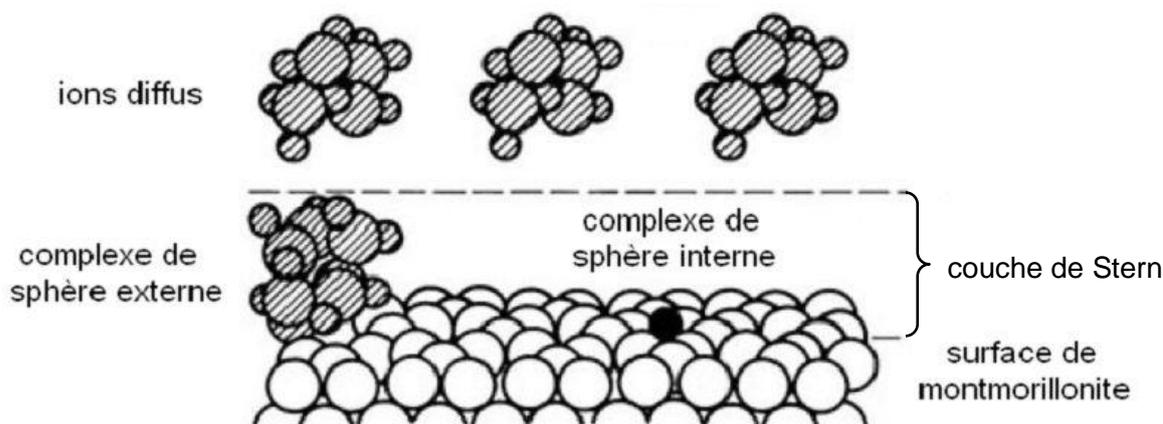


Figure I.27. Schéma de 3 modes de sorption des cations sur la surface de montmorillonite (modifié de Sposito., 2008).

### 1. La complexation de sphère externe

Dans un complexe de sphère externe, l'ion est impliqué dans la liaison en tant qu'espèce hydratée. Il y a donc une ou deux molécules d'eau entre la surface et l'ion. Puisque l'ion est masqué par des molécules d'eau, les propriétés de l'ion elles-mêmes ne sont pas importantes dans la détermination de liaison. C'est la raison pour laquelle ce mécanisme est classé comme la sorption non spécifique (Tack, 2010). Les forces qui interviennent dans cette complexation sont plutôt des forces physiques comme des interactions à longue portée (électrostatiques, de van der Waals et d'échange d'ion), donc on parle de "physisorption". Ce type de complexation est un processus relativement rapide et est accompagné par une enthalpie d'absorption relativement faible ( $<40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), donc est souvent réversible (Deschamps et al., 2006 ; Chorover et Brusseau, 2008 ; Sposito, 2008 ; Kulik, 2009).

### 2. La complexation de sphère interne

Lorsqu'aucune molécule d'eau n'est présente entre l'ion et un groupe fonctionnel de surface (e.g. le groupe inorganique hydroxyle, les groupes organiques carboxyles et phénoliques), la complexation est appelée sphère interne. Dans un complexe de sphère interne, une liaison chimique ionique ou covalente (interaction à courte portée) est formée, alors dans ce cas, le terme "chimisorption" est souvent utilisée (Tack, 2010). La stabilité de ce type de liaison dépend fortement des propriétés spécifiques de l'ion sorbé telles que le rayon ionique et sa structure électronique, ainsi que les facteurs stériques impliqués dans la liaison. Ce mécanisme est la base d'adsorption spécifique ou sélective. D'un point de vue cinétique, ce processus est plutôt lent et exige une enthalpie plus importante ( $>40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) par rapport à la

complexation de sphère externe. Avec le temps, ce type de complexes devient progressivement irréversible.

### **3. La nuée d'ions diffus**

La troisième catégorie de sorption parvient lorsqu'un ion hydraté est simplement attiré par des forces électrostatiques provenant d'une surface chargée. Les contre-ions sont influencés par deux forces égales et opposées. Quand les ions portent la charge opposée à celle de la surface, ils sont attirés par cette dernière, alors qu'ils sont repoussés lorsque leur charge est la même que la surface. Il y a aussi le mouvement brownien entre en jeu, qui favorise surtout le mouvement d'ions d'une région plus concentrée vers une autre moins concentrée. Cette répartition est déterminée par la double couche diffuse. Les éléments retenus par ces forces électrostatiques sont facilement échangeables avec d'autres ions qui ont la charge semblable dans la solution du sol. Donc, ce mécanisme contribue, comme la complexation de sphère externe, à la sorption non spécifique.

Plusieurs auteurs ont montré qu'à un pH plus élevé (proche de la neutralité voire plus) et une concentration plus importante en métaux, des complexes d'hydroxydes métalliques multi-noyaux peuvent se former tout d'abord, puis les précipitation de surface parviennent sur les surfaces des oxydes métalliques, des phyllosilicates et des argiles du sol (Brown et Parks, 2001 ; Brown et Sturchio, 2002 ; Sparks, 2005b). Par conséquent, il y a souvent un continuum entre la complexation de surface (adsorption) et les précipitations de surface (Sparks, 2005a).

### **IV.2. Le transport facilité par les colloïdes des élément en trances dans la zone vadoze : la théorie et la modélisation**

Il a été reconnu depuis longtemps que certains contaminants parcouraient de longues distances dans le sol et le sous-sol uniquement s'ils peuvent être sorbés ou attachés par les particules colloïdales mobiles, dont les éléments en traces (ETs) font partie. Les colloïdes agissent en tant que phases porteuses pour ces ETs. Ce phénomène est nommé "transport facilité par les colloïdes (TFC)". Ryan et Elimelech ont énoncé, dans leur article de review publié en 1996, que trois critères devaient être réunis pour que le TFC soit réellement possible et environnementalement intéressant, ces trois critères sont : (1) les colloïdes doivent être générés ; (2) les contaminants doivent être associés avec les colloïdes ; (3) les colloïdes doivent être transporté dans le milieu poreux. Un tel mouvement renforcé par des colloïdes

peut avoir des conséquences positives ou négatives. Sur le côté positif, si les ETs fortement sorbés doivent être éliminés par lixiviation ou par lessivage, le TFC peut offrir une viable stratégie de remédiation. Cependant, les conséquences du TFC sont plus souvent négatives, parce que la mobilité renforcée des ETs peut entraîner la contamination des eaux souterraines (Flury et Qiu, 2008). Donc, la mobilité des colloïdes est une préoccupation majeure pour le transport et le devenir des ETs dans le sol, et au plus large, dans tout l'écosystème. Il importe de mettre en avant deux hypothèses avant de parler de la mobilité des colloïdes. La première hypothèse est que dans le TFC des ETs, les ETs n'entrent pas en compétition avec les colloïdes pour les sites d'attachement. La deuxième est que les caractéristiques des colloïdes ne changent pas pendant les interactions entre les ETs et les colloïdes.

L'étude du transport et du devenir de colloïdes dans l'environnement a été commencée il y a plusieurs décennies (Herzig et al., 1970 ; McCarthy et Zachara, 1989 ; Ryan et Elimelech, 1996 ; DeNovio et al., 2004 ; Flury et Qiu, 2008). Au départ, la plupart des recherches était basée sur les expériences en laboratoire dans des milieux idéaux (construits et saturés). Peu d'études ont été effectuées dans la zone vadose du sol, par conséquent on en connaît beaucoup moins sur le transport de colloïdes dans cette zone (Citeau et al., 2003 ; Chen et al., 2005 ; Bradford et Torkzaban, 2008 ; Clemente et al., 2008). La zone vadose, appelée aussi la zone non saturée, est la partie du sol et/ou du sous-sol située entre l'interface atmosphère-pédosphère et la nappe phréatique. Trois caractéristiques principales de la zone vadose jouent un rôle essentiel dans le mouvement de colloïdes (DeNovio et al., 2004) : (i) la présence de l'interface air-eau ; (ii) la présence des flux et des caractéristiques chimiques transitoires ; (iii) la complexité de la structure du sol et son hétérogénéité. Les résultats et les conclusions retirés des milieux idéaux ont été utilisés en vue d'identifier les mécanismes clés qui influencent les cinétiques de dépôt colloïdales dans la zone vadose et de définir, au moins qualitativement, comment la mobilité de colloïde dans les sols répond aux changements des propriétés non mesurables, telles que l'humidité, la chimie de l'eau interstitielle et la vitesse d'écoulement.

#### *IV.2.1. Théorie classique de la filtration de colloïde et ses limites*

La filtration physico-chimique entraîne la translation de colloïdes à travers les surfaces poreuses du milieu, sous certaines conditions, ils passent aussi les espaces entre les phases solides du milieu poreux. La théorie de filtration a été développée afin de prédire le dépôt des

particules colloïdales lors du flux saturé à travers le milieu poreux granulaire (Rajagopalan et Tien, 1976 ; Elimelech et al., 1995 ; Johnson et al., 2005). Cette théorie indique que le coefficient de vitesse pour le dépôt de colloïde ( $k_f$ ) dans des conditions de dépôt favorables (absence de la barrière d'énergie) dépend de la probabilité de collision entre le colloïde et la surface de phase solide ( $\eta$ ), la porosité de milieu poreux ( $\theta$ ), le diamètre de phase solide de milieu poreux ( $d_c$ ), et la vitesse du flux ( $v$ ). Dans les milieux poreux environnementaux, les phases solides du milieu et les colloïdes portent globalement des charges de surface négatives générant une répulsion électrostatique significative entre eux, les conditions réelles sont donc souvent non favorables (présence de la barrière d'énergie), alors, les modèles de filtration de colloïde sont fréquemment adaptés en introduisant un paramètre de l'efficacité de collision  $\alpha$  ( $\alpha < 1$ ) (Harvey et Garabedian, 1991 ; Logan et al., 1995) :

$$k_f = \frac{3}{2} \frac{(1-\theta)}{d_c} \alpha v \eta \quad (11)$$

Les modèles de filtration de colloïde supposent que, d'une part, le coefficient de vitesse de dépôt sur le milieu poreux est spatialement invariant, et d'autre part, le taux de réentraînement de colloïde vers la solution est négligeable. Ces deux hypothèses ont été démontrées et sont applicables dans les conditions où les surfaces de colloïde et celles de phase solide portent des charges de nature opposée (absence de répulsion électronique), et les modèles de filtration donnent des prédictions exactes sur les coefficients de vitesse de dépôt dans de telles conditions (Johnson et al., 2005).

L'hypothèse d'un coefficient de vitesse de dépôt spatialement invariant donne la prévision d'une diminution exponentielle (log-linéaire) de concentration de rétention colloïdale avec la distance de transport ( $x$ ), comme indiqué ci-dessous :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{k_f}{v} x \quad (12)$$

Où  $C_0$  est la concentration à la source et  $C$  est la concentration à une distance de transport donnée.

La première déviation de la théorie classique de filtration de colloïde a été tout d'abord rapportée sur des bactéries il y a presque deux décennies (Albinger et al., 1994), ensuite confirmée sur d'autres types de biocolloïde tels que des virus et des protozoaires (Redman et

al., 2001), puis généralisée sur tous les colloïdes à condition de la présence d'une barrière d'énergie (Li et al., 2004 ; Johnson et al., 2005). Cette déviation montre que la concentration de colloïdes retenus diminue avec la distance de transport à un taux qui est supérieur à celui attendu du comportement exponentiel. Alors, cette diminution hyper-exponentielle de concentration de rétention colloïdale avec la distance de transport a révélé que le coefficient de vitesse de dépôt n'était pas spatialement invariant, mais plutôt diminue avec la distance de transport. Plus récemment, une autre déviation des profils de dépôt non monotone, c'est-à-dire un pic de colloïdes retenus loin de la source d'injection, a été découverte par plusieurs auteurs (Tong et al., 2005 ; Bradford et al., 2006). Les divergences entre les observations expérimentales et les prédictions théoriques de filtration ont été signalées en augmentation pour des colloïdes plus grands et des milieux poreux avec une texture plus fine (Bradford et al., 2003 ; Tufenkji et Elimelech, 2005), et à une distance de transport plus grande (Bolster et al., 2000 ; Bradford et Bettahar, 2005). Les déviations avec la théorie ont été attribuées à l'hétérogénéité de charge de surface et la rugosité de surface dans les milieux poreux environnementaux, qui servent à éliminer localement la répulsion électrostatique (Elimelech et O'Melia, 1990 ; Kretzschmar et al., 1999). Alternativement, il a été proposé que le dépôt de colloïdes en présence d'une barrière d'énergie se produit un peu plus loin de la surface de phase solide du milieu où la répulsion électrostatique devenait négligeable mais l'attraction de van der Waals restait encore significative (Hahn et al., 2004 ; Tufenkji et Elimelech, 2005).

#### IV.2.2. Modélisation du transport de colloïdes

Les modèles mathématiques du transport de colloïde et du transport facilité par les colloïdes sont généralement basés sur l'équation d'advection-dispersion. L'équation générale du bilan de masse pour le transport de colloïdes dans une dimension peut être écrite comme ainsi (Šimůnek et al., 2006):

$$\frac{\partial(\theta_w C_c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho S_c)}{\partial t} + \frac{\partial(A_{aw} \Gamma_c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \theta_w D_c \frac{\partial C_c}{\partial x} \right) - \frac{\partial(q_c C_c)}{\partial x} + R_c \quad (13)$$

Où  $\theta_w$  est la teneur en eau volumétrique accessible aux colloïdes [ $L^3 L^{-3}$ ] ;  $C_c$ ,  $S_c$  et  $\Gamma_c$  sont les concentrations de colloïde suspendues dans la phase aqueuse [ $M L^{-3}$ ], attachées à la phase solide [ $M M^{-1}$ ], et attachées à l'interface air-eau [ $M L^{-2}$ ], respectivement ;  $\rho$  est la densité apparente de la phase solide [ $M L^{-3}$ ] ;  $A_{aw}$  est la surface de l'interface air-eau par unité de volume [ $L^2 L^{-3}$ ] ;  $D_c$  est le coefficient de dispersion hydrodynamique pour les colloïdes

$[L^2 T^{-1}]$  ;  $q_c$  est le flux d'eau volumétrique pour les colloïdes  $[L T^{-1}]$  ;  $R_c$  représente différentes réactions chimiques et biologiques qui génèrent ou détruisent les colloïdes  $[M L^{-3} T^{-1}]$  ;  $t$  est le temps  $[T]$  et  $x$  est la coordonnée spatiale (positive vers le haut)  $[L]$ . L'indice  $c$  désigne la variable qui s'applique à la phase colloïdale et  $aw$  signifie l'interface air-eau. Les termes au côté gauche de l'équation (12) représentent le taux de changement colloïdal en masse dans les phases aqueuse et solides, ainsi que dans l'interface air-eau. Le côté droit de même équation dénote les flux colloïdaux dispersifs et advectifs, ainsi que le changement colloïdal en masse dû à la formation et la dissolution de colloïde (Flury et Qiu, 2008).

La plupart des études expérimentales sur les milieux poreux idéaux ont été conduites dans des conditions d'humidité uniforme et de vitesse constante d'écoulement de l'eau interstitielle, et elles ont mis l'accent sur l'élucidation des facteurs influençant le dépôt de colloïdes (DeNovio et al., 2004). Les résultats expérimentaux révèlent que les vitesses de dépôt colloïdal sont sensibles à plusieurs propriétés physiques et chimiques du milieu, comprenant l'humidité volumétrique, la vitesse d'écoulement, la force ionique de l'eau interstitielle, et la taille et la composition des colloïdes. Les variations des vitesses de dépôt colloïdal avec les changements de ces propriétés du milieu ont été attribués aux interactions entre quatre mécanismes de dépôt : l'attachement grain-matrice, l'attachement de l'interface air-eau, la filtration dans un pore (pore straining), la filtration dans un film d'eau (film straining) (DeNovio et al., 2004).

Par rapport au dépôt de colloïde, peu d'études expérimentales et théoriques ont été faites sur la mobilisation de colloïde. Plusieurs études ont prouvé que les diminutions de la force ionique et les augmentations du pH étaient des perturbations chimiques les plus courantes qui rendaient les colloïdes mobiles dans les systèmes saturés (McDowell-Boyer L. M., 1992 ; Ryan et Gschwend, 1994 ; Grolmund et Borkovec, 1999). Selon DeNovio et al. (2004), ces perturbations sont susceptibles de jouer un rôle important sur la mobilisation de colloïde dans les systèmes non saturés. En prenant en compte quelques perturbations physiques des flux, ils modélisent aussi quatre mécanismes qui affectent la mobilisation de colloïde dans les milieux poreux non saturés : la dispersion de colloïde due à la perturbation chimique, le détachement par expansion de film d'eau, le décapement par l'interface air-eau mobile et la mobilisation de colloïde due à l'augmentation de force de cisaillement à la suite de l'augmentation de la vitesse d'écoulement de l'eau interstitielle.

Il est donc souvent nécessaire de revenir à l'expérimentation pour évaluer la part de colloïdes mobilisables. Pour cela, les études peuvent être menées soit en laboratoire (pilotes, colonnes de sols, batchs), soit directement *in situ*.

### *IV.3. Étude expérimentale du transport facilité par les colloïdes des éléments en traces au sein de l'anthroposol à différentes échelles*

Afin de pouvoir valider les théories et les modèles susmentionnés, les expérimentations *au laboratoire* et *in situ* sont nécessaires.

Malgré les efforts croissants des chercheurs au cours des années 80 et 90, la majorité des éléments de preuve à l'égard du transport facilité par les colloïdes (TFC) des contaminants était toujours basée sur des observations indirectes, des modèles de calculs, et des expériences en colonne à l'échelle du laboratoire (Kretzschmar et al., 1999). De nombreuses études antérieures sur le TFC ont été menées en vue de fournir une meilleure base scientifique pour l'évaluation des risques à long terme du dépôt de déchets radioactifs de haute activité ou la migration des radionucléides sur les anciens sites d'essais nucléaires (Saltelli et al., 1984 ; Buddemeier et Hunt, 1988 ; Smith et Degueldre, 1993 ; Saiers et Hornberger, 1996). En revanche, peu d'études qui fournissent une preuve directe (*in situ*) du TFC des contaminants sont disponibles (Kretzschmar et al., 1999 ; Flury et Qiu, 2008).

D'un point de vue environnemental, la composition de la solution du sol est cruciale, parce qu'elle est non seulement la scène principale où ses acteurs (e.g. les éléments en traces, les colloïdes et autres solutés) s'interagissent thermodynamiquement, mais elle est aussi le vecteur qui leur conduit vers les eaux souterraines. En outre, l'absorption des éléments en traces par les plantes se produit également via la solution du sol. Par conséquent, l'analyse de la solution du sol est incontournable au regard du transport facilité par les colloïdes des éléments en traces.

#### *IV.3.1. Essais de lixiviation à l'échelle du laboratoire (batch et colonne)*

Dans la science du sol, on définit la *lixiviation* comme une migration des petites molécules solubles (des cations et/ou des anions) aux dépens du solum ou de certaines de ses parties, et, le *lessivage* comme un entraînement mécanique des particules fines du sol qui peut s'ajouter

à la lixiviation (Lespagnol, 2003 ; Gobat et al., 2010). En effet, on observe souvent simultanément les deux mécanismes de transfert descendants dans les sols. Pour simplifier, le terme *lixiviation* sera utilisé pour considérer ces deux processus et le terme *lixiviat* (l'effluent aqueux issu du test de lixiviation) correspondra à la solution qui comprend aussi des molécules solubles et des particules fines.

Les tests de lixiviation renseignent sur la disponibilité d'un constituant potentiellement mobilisable à partir d'une matrice poreuse telle que le sol, sous des conditions de lixiviation plus ou moins agressive. Ces conditions devraient, a priori, fournir une estimation de la masse maximale de substance qui pourrait être relarguée à très longue échéance (de l'ordre de quelques décennies) (Kosson et al. 1996) ou dans un environnement naturel extrême (Blanchard C., 2000).

Les tests de lixiviation peuvent être divisés en trois catégories (Van der Sloot et al. 1997) :

- Tests où le système est à l'équilibre ou semi-équilibre (test en batch) ;
- Tests où le système est dynamique (test en colonne) ;
- Tests spécifiques (extractions séquentielles).

Dans cette étude, nous ne prenons en considération que pour le test en batch et le test en colonne, puisque l'extraction séquentielle a été fait l'objet d'une étude préalable au sein du laboratoire (Wanat, 2011).

Dans la littérature, il y a divers type de modes opératoires pour les tests de lixiviation, et la plupart des tests ont été mis au point pour la lixiviation de déchets. Actuellement, il n'existe pas de procédures standards et la législation française ne s'est pas encore dotée de norme spécifique à la lixiviation des sols.

### **1. Test de lixiviation en batch**

Le test de lixiviation en batch, appelé aussi le test d'extraction simple, consiste à mélanger un échantillon de sol avec un certain volume de solution de lixiviation sans la renouveler. Le mélange est effectué sur une période de temps relativement courte (de quelques heures à quelques jours) dans le but d'atteindre les conditions d'équilibre. Ensuite, le mélange est suivi d'une filtration et d'analyses sur la phase liquide filtrée (Washington State Department of Ecology, 2003). Le modèle physique correspondant à cette situation en "batch" est un système complètement dispersé où les surfaces de toutes les particules de sol sont exposées et

disponibles pour interagir avec les polluants (Yong et al., 1992). Cette méthode permet d'enquêter opérationnellement la mobilité des éléments en traces (ETs) et des colloïdes facilement mobilisables.

L'extraction en batch à l'eau ultrapure permet la quantification de la fraction soluble des ETs et des colloïdes, c'est-à-dire la fraction d'ETs et de colloïdes extrêmement mobile ou adsorbée de manière non spécifique dans la matrice du sol, et dissoute lors de la mise en équilibre avec agitation d'une suspension sol-eau ultrapure.

Exempt de la fraction soluble des ETs, le test de lixiviation en batch peut également déterminer la fraction mobile (fraction biodisponible et facilement lixiviable à l'eau) et mobilisable (comprenant à la fois la partie actuellement mobile et potentiellement mobile). Les protocoles d'extraction de ces deux fractions sont décrites par de nombreux auteurs : Ure A. M., 1996 ; Blanchard C., 2000 ; Cappuyns et Swennen, 2008 ; Cappuyns V., 2012.

## **2. Test de lixiviation en colonne**

Bien que le test de lixiviation en batch puisse donner une indication du "réservoir" des ETs et des colloïdes qui sont solubles dans l'eau ou potentiellement biodisponibles sous des conditions environnementales variées, le test de lixiviation en colonne est probablement plus réaliste vis-à-vis des conditions réelles du terrain.

Lewis et Sjöstrom (2010) ont proposé, dans leur article de review récent, une définition de la colonne de sol : une colonne de sol est caractérisée comme un bloc discret de sol situé soit à l'extérieur ou dans un laboratoire, elle permet de contrôler ou de mesurer l'infiltration, d'incorporer des équipements pour la récupération totale de l'effluent et de modéliser l'écoulement à une dimension. Ceci est habituellement réalisé en enfermant la colonne de sol dans un matériau rigide et imperméable, à la fois pour des raisons structurelles et aussi pour prévenir la perte de flux.

Les colonnes de sol en régime non saturé sont généralement et historiquement dénommées lysimètres. Ce terme a souvent été appliqué à des grandes colonnes de sol en plein air, bien qu'aucune définition n'existe pour établir les exigences de la taille minimale. Ces colonnes sont caractérisées comme ayant à la fois l'air et l'eau (ou un autre liquide) dans leurs pores, et elles tentent généralement de reproduire les conditions rencontrées dans le sol situé entre la

surface de la terre et la partie supérieure de la nappe phréatique, c'est-à-dire la zone vadose. Par contre, les colonnes de sol en régime saturé sont typiquement utilisées en vue de recréer les conditions dans un aquifère.

Par rapport à l'étude à l'échelle du terrain, l'étude à l'échelle du laboratoire a deux principaux avantages. Dans un premier temps, une fois que les échantillons de sol sont prélevés et ramenés au laboratoire, ils sont abordables à tous moments. Dans un second temps, le contrôle des conditions afin de simuler le pire scénario du phénomène naturel devient possible en laboratoire.

#### IV.3.2. Mise en œuvre d'une colonne de sol et conditions opératoires

Dans la littérature, selon la méthode de construction, les colonnes de sol peuvent être divisées en deux grandes catégories : les colonnes à garnissage qui utilisent des sols remaniés et les colonnes monolithiques qui utilisent des sols intacts. Les colonnes à garnissage utilisant les sols triés et homogénéisés peuvent avoir moins de macropores, qui se traduira par une meilleure reproductibilité, mais, aux dépens du réalisme. Alors que l'utilisation des monolithes intacts peut mieux reproduire les conditions de terrain au détriment possible de la reproductibilité (Lewis et Sjöstrom, 2010).

Bergström L. (2000) suggère que les colonnes de sol doivent avoir une section transversale de surface d'au moins  $0,05 \text{ m}^2$ , c'est-à-dire environ 25 cm en diamètre, pour minimiser l'effet de paroi (le flux préférentiel entre la colonne de sol et le paroi intérieur du matériau rigide). Lewis et Sjöstrom (2010) concluent qu'il est primordial de définir les objectifs expérimentaux et de concevoir les colonnes de sol d'une manière qui permettra de minimiser les sources de biais.

Le tableau I.10 recense les conceptions paramétriques de colonne dédiée au test de lixiviation dans la littérature, ainsi que leurs avantages et inconvénients.

*Tableau I.10. Conceptions paramétriques de colonne dans la littérature.*

<i>Paramètre</i>	<i>Caractéristiques et Référence</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Matériau	Verre acrylique, verre (Grolimund et al., 1998; Mishurov et al., 2008)	Bonne vision du sol, colonne réalisable sur mesure	Fragile, mauvaise résistibilité au poids lourd et à la haute pression
	PVC opaque	Peu coûteux, solide	Pas de vision du sol, ni du niveau d'eau en cas de colmatage
	PVC transparent (Zhuang et al., 2009)	Robuste, bonne vision du sol, résistant	Coûteux, mis en œuvre plus importante
Dimension	Cylindre, 10cm<H<60cm, 1cm <Ø<15cm (Grolimund et al., 1998; Zhuang et al., 2009; )	Rapides à concevoir, peu coûteux	Peu représentatives du sol réel
	Cylindre, 10cm<H<60cm, 15cm <Ø<30cm (Poulsen et al., 2006; Gjettermann et al., 2009)	Représentatives	Fabrications difficiles
	Cube, L×L×H=0,4cm×0,4cm×0,3cm	Fabrication relativement facile, représentative	Possible d'avoir des flux préférentiels
Système de récupération des lixiviats	Cône, entonnoir (Gjettermann et al., 2009; Mosaddeghi et al., 2009)	Bon entraînement du lixiviat	Peu proche de la réalité du site, vitesse d'écolement modifié
	Collecteur de fractions (Mishurov et al., 2008; Zhuang et al., 2009)	Minimiser le temps entre lixiviation et fractionnement	Mise en œuvre importante, coûteux

piquage	Deux trous ( $\varnothing=2\text{mm}$ ) d'aération sont forés en deux profondeurs sur deux côté opposés du mur de la colonne (Zhuang et al., 2009)	Aérer le sol, facile à mettre en place	Peu proche de la condition réel ?
	Trois sondes et tensiomètres installés hélicoïdalement à trois profondeurs différentes sur le mur de la colonne (Mishurov et al., 2008)	Points de mesure bien présentés sur la colonne de sol	Mis en œuvre importante
Système d'arrosage	Aiguilles hypodermiques (Mishurov et al., 2008; Zhuang et al., 2009; Gjettermann et al., 2009)	Meilleure répartition	Complexe à mettre en place, coûteux
	Tige perforée statique (PVC ou inox) (Beaven et walker, 1997; Erses et Onay, 2003)	Simple, peu coûteux	Mauvaise répartition
L'eau de pluie artificielle	0,017 $\text{CaCO}_3$ ; 0,018 $\text{KNO}_3$ ; 0,021 $\text{MgSO}_4$ ; 0,126 $\text{NaCl}$ ; 0,94 $\text{NH}_4\text{Cl}$ (mmol/L) pH=6,32; Conductivité électronique=0,047 mS/cm; Q=1,5 cm/h (Gjettermann et al., 2009)	Composition similaire à la pluie moyenne danoise	Ne peut pas être généralisée dans autres endroits
	12,2 $\text{Ca}^{2+}$ ; 12,7 $\text{SO}_4^{2-}$ ; 13,8 $\text{Na}^+$ ; 3,5 $\text{Mg}^{2+}$ ; 35 $\text{HCO}_3^-$ ; 15,3 $\text{NO}_3^-$ (ppm); force ionique=0,0023M; pH=7,3±0,1; solides dissous totaux=105,6 mg/L; Q=6; 12; 24 cm/h (Mishurov et al., 2008)	Composition représentative de la pluie en Israël	Ne peut pas être généralisée dans autres endroits

Mode de prélèvement de colonne	Excaver manuellement, stabiliser et sceller la colonne par polyuréthane (Baytherm 4310E, M. LINGA Aps, Danemark), récupérer 2 jours après. (Gjettermann et al., 2009)	Meilleure protection au sol	Processus long, coûteux
	Excaver manuellement, puis pousser doucement par les mains ou par un marteau en bois en mouillant le sol par l'eau (Mosaddeghi et al., 2009)	Processus simple, court	Risque de perturber le sol

#### **IV.4. Étude à l'échelle du terrain (in situ)**

Bien que l'étude à l'échelle du terrain soit un travail de longue haleine et laborieux, les conditions réelles du terrain attirent de plus en plus les scientifiques qui ont durant de nombreuses années travaillé avec des méthodes d'observations indirectes.

##### **IV.4.1. Spécificité de l'anthroposol**

L'anthroposol est un type de sol émergent qui ne fait sa première apparition qu'en 2006 dans la World Reference Base for Soil Resources (WRB, 2006). Selon la WRB, l'anthroposol n'a généralement pas de développement de profil, donc pas de différenciation d'horizon. Pourtant, le Référentiel Pédologique 2008 (AFES, 2008) les a qualifié comme des sols "jeunes" et peu évolués, c'est-à-dire que le profil des anthroposols est peu différencié et même s'il forme des horizons différenciés, ces horizons sont peu épais. Néel et al. (2003) ont décrit trois profils de rankosol naturellement développés sur des déchets miniers dont un profil (S1) contient trois horizons différenciés (horizon A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> : horizon organo-minéral ; horizon C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> : horizons altérés) et n'a que 5 cm d'épaisseur. Dix ans plus tard, ce sol se transforme en un anthroposol avec trois horizons différenciés (horizon O : horizon organique ; horizon A : horizon organo-minéral ; horizon C : horizon altéré), qui ne fait que 11 cm d'épaisseur (Wanat, 2011). De même, le référentiel pédologique américain (Soil Taxonomy) a classé la

plupart des anthroposols miniers comme Entisols, un type de sols très peu évolués (Soil Survey Staff, 1999). En conséquence, l'étude de l'anthroposol exige une bonne résolution spatiale.

#### IV.4.2. Suivi spatio-temporel

Dans une étude de la solution du sol à l'échelle du terrain, la définition exacte de l'objectif est une question clé pour que le protocole expérimental soit approprié et le choix du type de préleveur soit adapté. En général, les objectifs diffèrent dans leur contenu de l'information et peuvent être regroupés en trois catégories, qui sont : (1) la concentration des solutés ; (2) le transport des solutés ; (3) le bilan de masse (Weihermüller et al., 2007).

La concentration des solutés est définie comme la quantité de substances dans un volume spécifique de l'eau (e.g.  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Le transport des solutés est généralement décrit comme la délocalisation des substances dans le solum en raison des flux de solution du sol (e.g.  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ), ce qui demande souvent un suivi spatial *in situ*. Pour le bilan de masse, la différence entre les sommes de soluté à l'entrée et à la sortie d'un compartiment du sol doit être calculée (e.g.  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ ), ce qui exige souvent un suivi temporel *in situ*.

#### IV.4.3. Préleveur de la solution du sol adapté à l'anthroposol

Un autre grand obstacle qui fait que l'avancement de l'étude *in situ* du transport facilité par les colloïdes des éléments en traces dans la zone vadose reste peu appliquée en comparaison avec des études en laboratoire est qu'il n'y a pas de méthode parfaite pour prélever des colloïdes de la solution dans la zone vadose sans perturber le régime hydrique (Flury et Qiu, 2008). Après avoir donné un panorama sur six principaux préleveurs de solution du sol largement utilisés *in situ* par des scientifiques, ainsi que de nombreuses méthodes à utiliser pour minimiser leurs artefacts, Weihermüller et al. (2007) ont conclu que, en général, il semblait difficile, voire impossible, d'obtenir des échantillons de la solution de sol qui ne soient pas altérés ou faussés par le processus d'échantillonnage.

En tenant compte de la spécificité de l'anthroposol, un préleveur qui a une bonne résolution spatiale est décisif dans la stratégie d'une étude *in situ*. Le micro-préleveur Rhizon apparaît aujourd'hui dans la littérature (Clemente et al., 2008) comme ayant des capacités d'échantillonnage en accord avec les exigences des études *in situ*. Les Rhizons ont été

effectivement utilisés dans la science du sol afin de collecter de la solution du sol depuis plus d'une décennie (e.g. Knight et al., 1998 ; Tye et al., 2003 ; Sigfusson et al., 2006 ; Clemente et al., 2008 ; van den Berg et al., 2012).

Les Rhizons, produits par SDEC France (SDEC, 2012), consistent en une partie poreuse (polymère poreux très hydrophile) longue de 5 à 10 cm sur un diamètre soit 2,5 ou 4,5 mm à l'intérieur de laquelle se trouve une fine tige qui rigidifie la gaine poreuse (Figure I.28). Cette tige de soutien peut être fabriquée soit en acier inoxydable (type SMS), soit en fibre de verre (type MOM), ou en nylon (type FLEX).

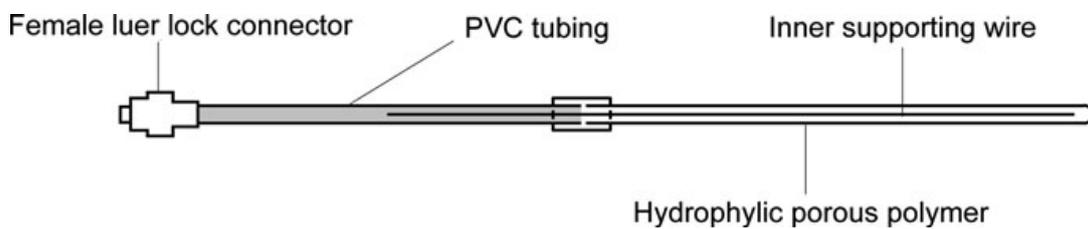


Figure I.28. Schéma d'un micro-préleveur Rhizon (d'après Shotbolt L., 2010)

Afin de prédire l'absorption de Cd, Zn et Cu par la plante, Datta et Young (2004) ont utilisé un Rhizon pour extraire la solution du sol en le comparant avec la méthode *ex situ* de centrifugation. Ils ont montré que les deux méthodes sont efficaces pour étudier la spéciation des métaux, pourtant, compte tenu de la simplicité et la nature d'un préleveur *in situ*, ils donnaient la préférence à la méthode Rhizon. Shotbolt (2010) a trouvé que la perturbation du Rhizon sur le potentiel redox de l'eau interstitielle des sédiments lacustres et estuariens est négligeable. En utilisant le Rhizon pour prélever l'eau interstitielle du sédiment dans les océans, Seeberg-Elverfeldt et al. (2005) ont mis en évidence que celui-ci était bien adapté pour l'échantillonnage *in situ*, et leurs résultats révélaient une résolution verticale d'un cm lorsque les Rhizons étaient horizontalement alignés dans le sédiment. En plus, ils proposaient la formule suivante en vue d'estimer le rayon ( $r$ ) de la zone d'influence cylindrique autour du Rhizon :

$$r = \sqrt{\frac{V}{\phi \cdot \pi \cdot l}} \quad (14)$$

Où  $V$  est le volume prélevé par Rhizon en mL,  $\phi$  est la porosité du milieu où le Rhizon est installé, et  $l$  est la longueur de la section de filtration du Rhizon en cm.

Plusieurs études ont testé et comparé les Rhizons avec d'autres techniques de collection pour la solution du sol telles que les lysimètres à céramique poreuse ou centrifugation (e.g. Spangenberg et al., 1997 ; Knight et al., 1998 ; Alberto et al., 2000 ; Tiensing et al., 2001). Ils ont conclu qu'il y avait de nombreux avantages à utiliser les Rhizons, notamment :

- Bonne résolution spatiale ;
- Apte au prélèvement *in situ* de longue durée, non-destructif et facile à installer et à maintenir ;
- Faible perturbation mécanique au milieu et faible volume mort (<0,5 ml) ;
- Propriétés d'échange d'ions minimales ;
- Pas d'influence de l'échantillonnage sur le pH et le potentiel redox de la solution ;
- Bon rapport qualité / prix et réutilisable.

Cependant, il y a aussi quelques inconvénients pour le système Rhizon :

- Petit dispositif fragile, non apte pour le milieu qui a une forte densité, et/ou le milieu compact ;
- Flux d'échantillonnage faible ;
- Possible endommagement sur la partie poreuse causé par la microfaune du sol.

**Conclusion partielle** : Après avoir fait une synthèse sur le piégeage des éléments métalliques et métalloïdes par des colloïdes, l'interaction entre ces espèces n'est plus à démontrer. Les études menées sur le transport facilité par les colloïdes des éléments métalliques et métalloïdes indiquent qu'un suivi *in situ* couplé à une modélisation en laboratoire est la démarche à adopter pour évaluer l'impact de colloïdes sur la mobilité des éléments métalliques et métalloïdes. En tenant compte de la spécificité des anthroposols (sols peu épais ...), l'usage de Rhizons apparaît comme un moyen de prélèvement adapté à l'étude de ce type de sol tout en offrant une possibilité de suivi *in situ* spatio-temporel avec une bonne résolution à petite échelle (à l'échelle du profil des anthroposols).

### ***Conclusion générale de la synthèse bibliographique***

Cette synthèse bibliographique a mis en évidence que l'étude de l'anthroposol est une problématique actuelle d'intérêt qui a fait l'objet de peu de travaux de recherche. La prise en compte de problématiques environnementales associées à la demande croissante de réhabilitation de ces sols pour des usages variés exige une meilleure connaissance du système et plus particulièrement de la dynamiques des métaux et métalloïdes dans le sol. Preuve en est l'augmentation récente du nombre de publications scientifiques sur ce sujet ces dernières années. La Région Limousin est traditionnellement riche en exploitation minière et les mines d'or avaient une place primordiale au niveau national, puisque 60% de mines d'or exploitées en France au XX<sup>e</sup> siècle se trouvaient dans cette région, offrant ainsi de nombreux sites pour l'étude d'un anthroposol en contexte minier.

L'exploitation aurifère génère une quantité importante de déchets riches en métaux et métalloïdes. Ces éléments se retrouvent en fortes concentrations dans le sol développé sur ces matériaux anthropiques et plus particulièrement pour l'élément métallique (Pb) et les métalloïdes (As, Sb). Par conséquent, la mobilité de ces contaminants au sein de l'anthroposol est au cœur de la préoccupation environnementale tant pour la santé humaine que pour l'écosystème, parce que si ces métaux et métalloïdes sont mobilisés, ils peuvent *in fine* contaminer la chaîne alimentaire et les eaux souterraines.

Actuellement, la communauté scientifique se pose de nombreuses questions sur le transfert de ces métaux et métalloïdes, du sol vers la solution du sol, et tente d'évaluer les formes sous lesquelles ces éléments sont mobilisés.

Les processus et les mécanismes impliqués dans cette mobilisation sont multiples et complexes. Cette thèse a pour objectif d'étudier le devenir de ces métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) avec un regard nouveau sur l'évaluation de leur spéciation et de leur répartition dans la solution du sol. Ce travail a porté sur un anthroposol développé sur des résidus miniers d'une ancienne mine d'or en Région Limousin. Pour cela, une étude à l'échelle du terrain couplée à une étude à l'échelle du laboratoire a été mise en œuvre. L'association et la comparaison des investigations à différentes échelles devraient apporter certaines réponses sur la mobilité de ces métaux et métalloïdes tout au long du profil de cet anthroposol.

La partie « matériels et méthodes » suivante va décrire d'une part les outils et les techniques analytiques adaptées et d'autre part le site d'étude, ainsi que la mise en œuvre d'essais en colonne et les méthodes d'investigation et d'instrumentation utilisées pour répondre aux objectifs cette étude.

**Chapitre II.**

**Matériels et Méthodes**



## *Chapitre II. Matériels et Méthodes*

### *I. Présentation du site d'étude*

#### *I.1. Historique et condition d'exploitation*

##### *I.1.1. Historique du site*

Dès 1859, la présence d'aurifères gallo-romaines fut signalée dans le secteur de La Petite Faye. Ce n'est qu'au début du siècle, que les travaux entrepris sur les fosses de La Petite Faye, aboutirent à une première exploitation, qui cessa en 1910 et la mine fut noyée. Seul le niveau 27m souterrain fut reconnu, la production se monta à 50,775kg d'or. L'exploitation reprit en 1957, et deux niveaux supplémentaires furent tracés (-50 et -90 m). La diminution des teneurs et la baisse des cours de l'or ont amené l'arrêt temporaire de l'exploitation en 1962. Puis, des minerais scandinaves dont la composition est inconnue furent importés et traités de 1962 à 1964 (Figure II.1). Après avoir laissé des centaines de milliers de tonnes de déchets miniers à l'abandon sur place, la mine de La Petite Faye fut fermée définitivement en 1964 (BRGM, 2012 ; Néel et al., 2003).



*Figure II.1. La mine de La Petite Faye en activité d'exploitation aurifère*

*1.1.2. Condition d'exploitation*

Durant la période entre 1957 et 1962, à la mine de La Petite Faye, 321 kg d'or furent extraits de 34000 tonnes de minerai aurifère provenant des filons de quartz locaux enfermés dans des minerais monzogranitiques. Après concassage et broyage à 75 $\mu$ m, le minerai fut traité par flottation. Les concentrés aurifères issus de flottation furent ensuite expédiés vers une autre usine pour en extraire de l'or (Guiollard, communication personnelle).

***1.2. Description du site d'étude***

*1.2.1. Situations géographique et géologique*

Le site d'étude est un bassin de décantation d'une ancienne mine d'or située au lieu-dit de La Petite Faye, sur la commune de Chamborand, dans le département de la Creuse (Figure II.2a). Géologiquement, le site est localisé à l'extrémité occidentale du granite à biotite et cordiérite de Guéret. C'est le faciès granitique hétérogranulaire, au contact d'un petit batholite de leucogranite, qui contient la structure aurifère (BRGM, 1986). Les minéralisations de l'or étaient principalement associées avec la pyrite (FeS<sub>2</sub>), l'arsénopyrite (FeAsS), la galène (PbS), la sphalérite (ZnS) et les sulfures comprenant un peu de Cu et Sb (Néel et al., 2003).

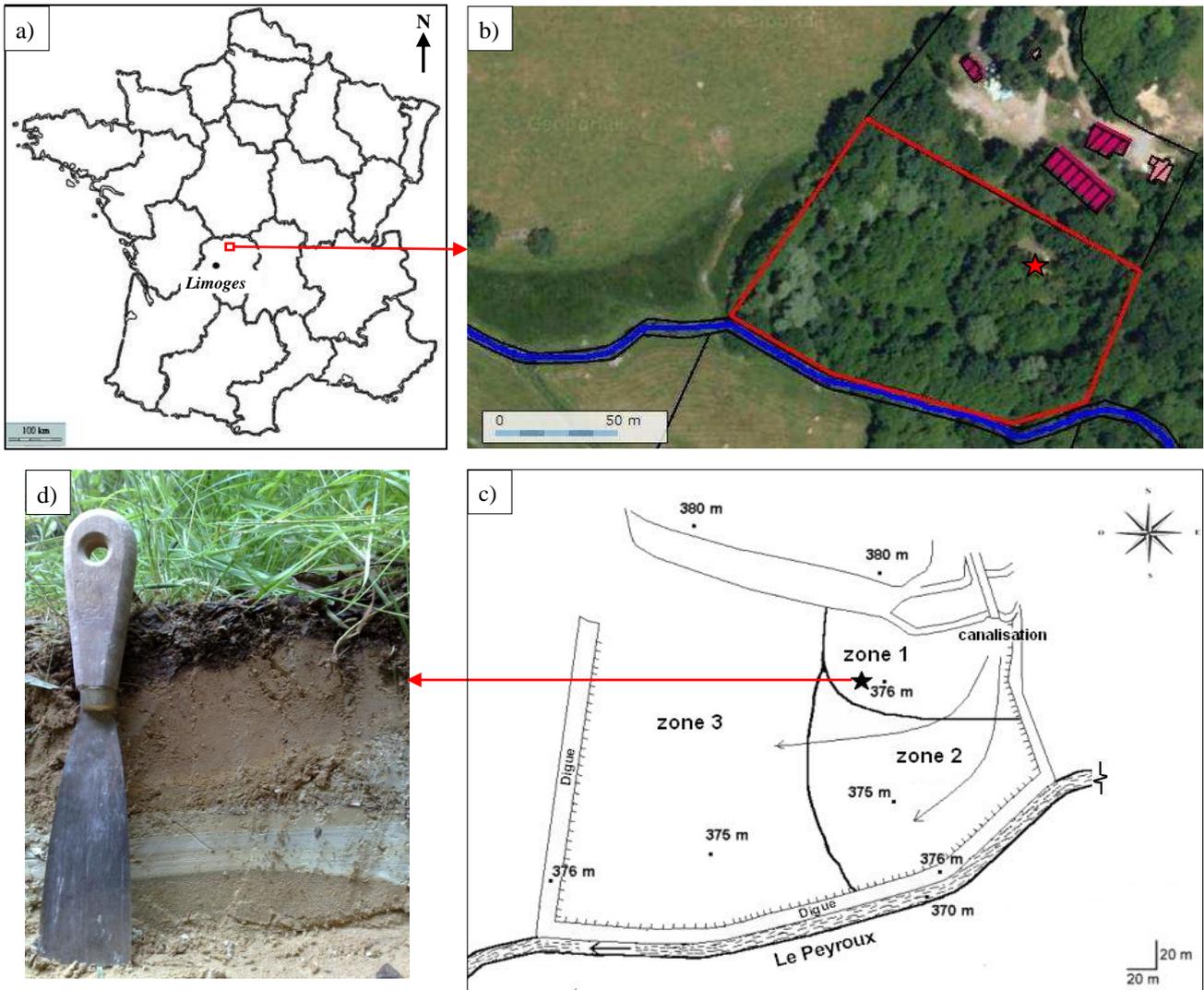


Figure II.2. Site de La Petite Faye: a).Localisation du site ; b) Photo aérienne du site (source: Géoportail) ; c). Plan descriptif du site (étoile indique le profil de sol étudié) ; d). Photo du profil de sol

Les déchets résultants de l'extraction, présents sous forme de boues et de sédiments, ont été déversés dans un bassin de décantation de petite taille (150 × 80 m) bordé par des digues limoneuses sur trois côtés. La digue sud est longée par le ruisseau du Peyrou (Figure II.2b et 2c). Après avoir extrait de l'or, les déchets sont déchargés depuis la laverie et épandus dans le bassin de décantation en s'accumulant sur une épaisseur de 2 à 5m. Au cour du temps, les déchets deviennent compacts et stratifiés dûs au processus de traitement et aux différentes origines de minerai traité. Ces déchets ont un pH plutôt acide (entre 3.9-6.9) et sont généralement bien oxydés ( $E_h > 250\text{mV}$ ). Ils sont caractérisés par une forte concentration en métaux et métalloïdes dont Pb (0,2-2% (pourcentage en masse atomique)), Ti (0,2-1%), As (0,1-6%), et Sb (0,02-0,1%) (Puisque la concentration de ces éléments dépasse celle qui défini

le terme "éléments en traces" (0,1%), le terme "métaux et métalloïdes" est donc utilisé à la place de ce premier. Idem pour la suite). Lors de travaux antérieurs (Roussel et al., 2000, Courtin-Nomade et al., 2002 et Néel et al., 2003), la minéralogie de ces déchets a été analysée. Les minéraux principalement identifiés sont la Scorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ) et la beudantite ( $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ). D'autres minéraux plus complexes ont été également observés : (i) l'anglesite arsénisée [ $\text{Pb}(\text{SO}_4)_x(\text{AsO}_4)_y$ ] ; (ii) symplectite [ $\text{Fe}^{++}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ ] ; (iii) oxyhydroxydes de fer (arséniés ou pas) amorphe ou mal cristallisés.

### 1.2.2. Conditions climatiques

Le site se trouve dans une région qui a un climat de type océanique altéré par l'altitude avec de nombreuses précipitations et des températures assez basses. Les gelées sont nombreuses et les brouillards fréquents (Météo Massif Central, 2012). En raison de la disponibilité des données et la similarité d'altitude, les données de la station météorologique de Bénévent-l'Abbaye (base de données : Météo France) situé à 16 km du site ont été collectées et ont servi de référence. Les caractéristiques climatiques du site sont (Figure II.3):

- Température moyenne de 11,2 °C dans l'année (année 2000-2010) avec en moyenne 4,1°C en hiver et 18.5 °C en été ;
- Pluviométrie moyenne de 1013,6 mm dans l'année (année 2000-2010) avec 834,0 mm pour l'année très sèche (2005) et 1150,0 mm pour l'année très humides (2000) ;
- Evapotranspiration moyenne de 786,0 mm dans l'année (année 2000-2010) avec en moyenne 19,9 mm en hiver et 120,0 mm en été (Figure 2).

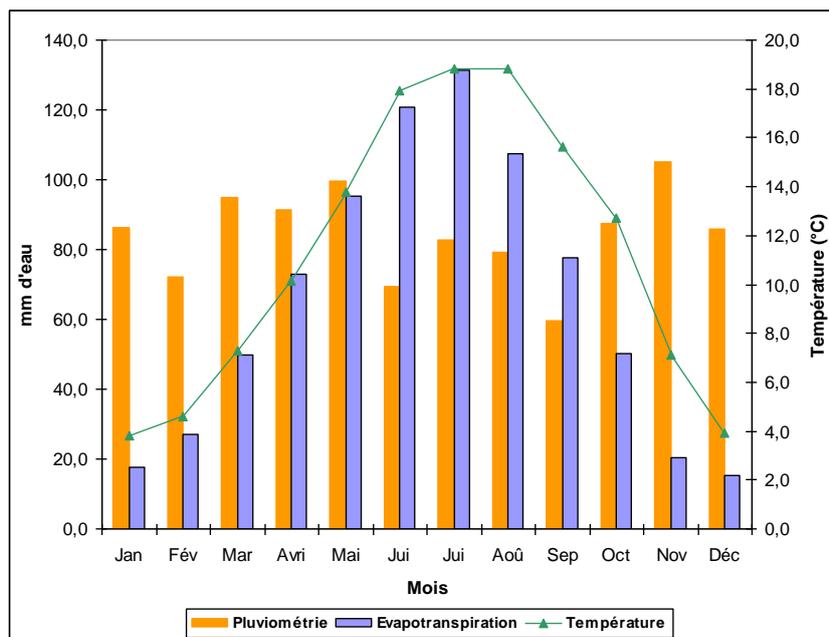


Figure II.3. Caractéristiques climatiques de la station météorologique de la Bénévent-l'Abbaye calculées sur 10 ans (2000-2010, valeur moyenne).

### 1.2.3. Végétation

Depuis la fermeture du site, un recouvrement végétal du bassin de décantation s'est installé naturellement de manière plus ou moins aisée. Une description en trois zones via la végétation a été réalisée dès 1997 par *Dutreuil et al.*. La zone 1 est située au Nord du site et correspond à l'arrivée de la canalisation d'évacuation des déchets. Elle se compose d'herbe, de bryophytes, de fougères et de quelques bouleaux. La zone 2 se situe dans la partie sud et se compose principalement de genêts, bruyères, callune, bouleaux, saules et peupliers. La zone 3 se situe à l'Ouest et comprend des grandes prêles, des aulnes glutineux et des peupliers (*Dépalle, 2011*). La zonation est aussi marquée par, de zone 1 à zone 3, la diminution de porosité, de granulométrie et de teneur en éléments métalliques et métalloïdes (Pb, As, et Sb), et l'augmentation du pH, de la teneur en argile et de la matière organique totale.

### 1.2.4. Caractérisation de la phase solide du sol

#### 1. Caractéristiques physico-chimiques et compositions chimiques

Toutes les analyses pédologiques ont été faites sur la fraction inférieure à 2 mm après séchage à l'air libre et tamisage.

Les  $\text{pH}_{\text{eau}}$  et  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  des sols ont été mesurés selon la norme NF ISO 10390 (2005). Il consiste à mettre en contact 20 g de sol avec 50 mL d'eau ultrapure ou de KCl  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La suspension est ensuite agitée pendant 1 h et laissée au repos pendant 2 heures, puis on révèle le pH. Le  $\text{pH}_{\text{eau}}$  mesure l'acidité réelle et prend on compte les protons libres dans la solution du sol. Le  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  mesure l'acidité potentielle puisque la solution KCl provoque la délocalisation des  $\text{H}^+$  fixés par échange avec le  $\text{K}^+$  en excès.

La densité apparente a été mesurée par la méthode du cylindre (norme AFNOR X 31- 501, 1992), à l'aide de cylindres calibrés de  $100 \text{ cm}^3$ . Un volume de sol non remanié est prélevé puis placé à l'étuve à  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Cette opération est renouvelée trois fois pour chaque horizon du sol. La densité correspond au poids sec d'un volume de sol dont la structure n'a pas été perturbée, tandis que la densité réelle correspond à la densité d'une terre sèche désagrégée, vides exclus. La densité apparente est, en effet, liée étroitement à la nature et à l'organisation des constituants du sol (Chauvel, 1977). Elle permet, en outre, de calculer la porosité et d'apprécier ainsi indirectement la perméabilité, la résistance à la pénétration des racines (Maertens, 1964), la cohésion des horizons (Yoro et Assa, 1986) et la réserve en eau du sol (Henin et al. 1969).

Une partie des analyses pédologiques du sol a été réalisée par le laboratoire d'analyses des sols de l'INRA d'Arras selon les protocoles suivants :

- Carbone organique ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) (NF ISO 10694, 1995): le carbone inorganique du sol a été éliminé et le carbone organique présent dans le sol a été oxydé en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) par chauffage à une température d'au moins  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . La quantité de  $\text{CO}_2$  dégagée a ensuite été mesurée par chromatographie. Le taux de Matière organique du sol est généralement calculé à partir du taux de carbone organique en multipliant ce dernier par 1,724 (Pribyl, 2010). Néanmoins, il n'y a pas de facteur de conversion universel entre ces deux paramètres parce que ce facteur dépend du type de matière organique présent dans le sol et il varie d'un sol à un autre, même d'un horizon à un autre dans un même sol. Selon Nelson et sommers (1996), ce facteur pouvait varier entre 1,724 et 2,5 et Broadbent (1953) recommandait l'utilisation de 1,9 et 2,5 pour convertir le carbone organique à la matière organique pour respectivement les horizons de surface et en profondeur.
- Capacité d'échange cationique (CEC) (NF X 31-130, 1999) : 2,5 g de sol sec tamisé à 2 mm ont été mis en contact avec 50 mL d'une solution de chlorure de cobaltihexamine [ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ] à 5 meq/L. Cette solution a permis la percolation des cations

cobaltihexamine en excès en solution qui ont alors remplacé les cations échangeables. La CEC correspond au  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  adsorbé qui est calculé par la différence entre la quantité apportée et la quantité restante en solution. L'ion cobaltihexamine absorbe une radiation de 475 nm de longueur d'onde et sa concentration est déterminée par spectrophotométrie. Les cations échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) sont dosés par spectrométrie ICP-AES. La CEC mesure tous les cations fixés sur le complexe argilo-humique ainsi que, en fonction du degré d'hydratation du sol, les cations dissous dans la solution du sol. Elle est un bon indicateur de la fertilité minérale et aussi du degré général d'évolution du sol.

- Granulométrie (NF X 31-107, 2003) : La matière organique du sol est détruite par une solution de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à 10 %. Puis, l'échantillon est dispersé dans de l'eau ultrapure en présence de solution d'hexamétaphosphate de sodium ( $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$ ) et de solution ammoniacale. Les fractions supérieures à 50  $\mu\text{m}$  sont séparées par tamisage et les fractions inférieures à 50  $\mu\text{m}$  ont été récupérées par sédimentation (méthode à la pipette de robinson).

Les compositions chimiques globales des différents horizons du sol ont été déterminées par l'ACME analytical laboratories (Vancouver, Canada). Les méthodes qu'ils ont utilisées sont présentées dans le Tableau II.1. L'ICP-ES (Inductively Coupled Plasma – Emission Spectrometry), plus précisément l'ICP-AES (Atomic Emission Spectrometry) est basée sur le même principe qu'ICP-MS (Masse spectrometry). Ce sont des analyses multi-élémentaires par nébulisation des échantillons injectés dans une torche à plasma d'argon, induisant l'ionisation des éléments contenus dans la solution par transfert d'énergie (ICP). Dans le cas de l'ICP-ES, l'émission d'un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde caractéristique de l'élément en question est analysée par un spectromètre d'émission atomique. Dans le cas de l'ICP-MS, c'est un spectromètre de masse qui sépare et détecte les différents éléments ionisés. En règle générale, l'ICP-MS peut déterminer les concentrations qui sont de 1 à 2 ordres de grandeur inférieurs à celui de l'ICP-ES. Par conséquent, la combinaison de ces deux méthodes va nous permettre à la fois d'analyser un nombre d'éléments le plus large et une limite de détection la plus basse afin d'assurer une exploration maximale.

*Tableau II.1. Méthodes d'analyse des compositions chimiques du sol*

<i>Eléments dosés</i>	<i>Méthode d'analyse</i>	<i>Masse d'échantillon nécessaire</i>	<i>Méthode de mise en solution</i>
Oxydes majeurs	ICP-ES	0,2 g	Fusion (métaborate de lithium ou tétraborate de lithium) et digestion (acide nitrique)
Eléments réfractaires et éléments en terre rares	ICP-MS		

## **2. Caractéristiques minéralogiques**

L'analyse minéralogique du sol a été réalisée par Diffraction des Rayon X (DRX). Les sols issus des différents horizons ont été préalablement broyés. L'appareillage utilisé est un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO équipé d'une radiation monochromatique Co-K $\alpha$  (40 kV et 40 mA) et d'un détecteur X'celerator. Les diffractogrammes ont été acquis entre 2 et 60 ° (2 $\theta$ ), avec un temps de comptage de 0,04° 2 $\theta$ ·s.

### **1.3. Dispositif expérimental in situ**

Une fosse de 60 × 60 cm est creusée à la pelle. Afin de pouvoir étudier la mobilité des métaux et métalloïdes tout au long du profil de sol, 6 micro-préleveurs Rhizons ont été installés à différentes profondeurs sur les deux côtés de la fosse. Au cours du suivi, deux Rhizons ont montré des défaillances, les résultats correspondent donc aux 4 Rhizons avec lesquels nous avons obtenus des données d'analyse complètes : R(O/A) à 4,0 cm de profondeur (O/A signifie zone de transition entre horizon O et A) ; R(A) à 6,0 cm (Rhizon installé au sein de l'horizon A) ; R(A/C) à 8,0 et R(C) à 11,0 cm de profondeur (Figure II.4). Les Rhizons ont été enfoncés délicatement et horizontalement dans le sol à l'aide d'un tuyau rigide en PVC (polychlorure de vinyle, diamètre = 1,5 cm) qui est maintenu pour protéger le cordon qui relie le Rhizon à la seringue de 60 mL (CODAN, Luer-Lock seringue). La seringue est maintenue en légère dépression. Ce dispositif est maintenu trois mois à l'équilibre avant d'effectuer la première campagne de prélèvement.



Figure II.4. Photo du dispositif de collecte des solutions du sol

## II. Échantillonnage in situ

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier la mobilité des contaminants métalliques (Pb) et métalloïdes (As et Sb) par des vecteurs colloïdaux à la fois organiques et minéraux dans un anthroposol se développant sur résidus miniers stockés dans un bassin de décantation d'une ancienne mine d'or (mine de la Petite Faye) depuis une cinquantaine d'année. Pour cela, nous avons non seulement organisé des campagnes de terrain régulières pour échantillonner des solutions du sol mais aussi une campagne de terrain pour prélever des sols dédiés aux tests de lixiviation.

### II.1. Échantillonnage des solutions de sol : suivi spatio-temporel

#### II.1.1. Outil d'échantillonnage : Rhizon

Les solutions du sol sont prélevées à l'aide des Rhizons du type MOM (diamètre = 4,5 mm ; longueur = 9 cm). Avec un tuyau d'extension rigide en PVC, la mise en place du système de prélèvement peut être effectuée sans écrasement de la gaine du Rhizon (Figure II.5).

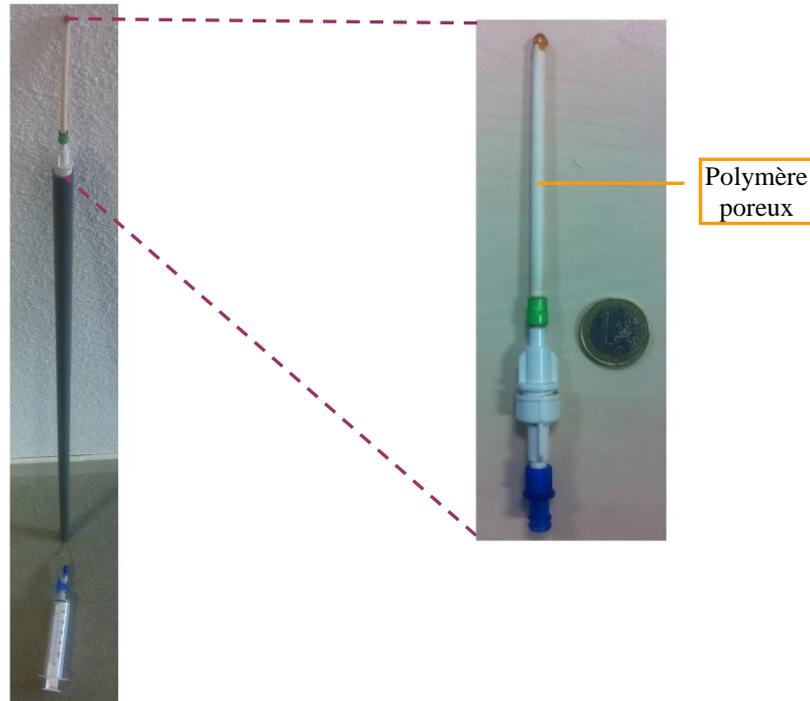


Figure II.5. Système de prélèvement : Rhizon

### II.1.2. Suivi spatio-temporel

L'installation des Rhizons à différentes profondeurs du sol a permis de faire un suivi spatial. Pour étudier la variation temporelle, les solutions du sol recueillies par les Rhizons sont échantillonnées une fois par mois de novembre 2010 à février 2012 (16 campagnes de terrain). Chaque campagne de terrain consiste en un prélèvement de solution dans chaque seringue et un prélèvement de l'eau du ruisseau Peyoux situé à proximité du site d'étude.

Les solutions sont prélevées dans des flacons en PE-HD translucide (Polyéthylène Haute Densité, VWR). Une fois que les solutions de sol sont ramenées au laboratoire, les mesures d'Eh, pH, conductivité et turbidité sont faites au plus vite, puis les solutions sont stockées dans la chambre froide (4 à 6 °C). Les seringues ont été remplacées, après chaque campagne de terrain, par des seringues propres préalablement lavées au laboratoire dans un bain acide (HNO<sub>3</sub> 10%), puis rincées abondamment à l'eau ultrapure (Milli-Q, 18.2 MΩ·cm) et séchées à l'air libre.

*II.1.3. Échantillonnage de l'eau du ruisseau Peyroux*

**1. Prélèvement des eaux de ruisseau**

Les eaux du ruisseau Le Peyroux sont prélevées dans des flacons en PE-HD translucide. Les prélèvements sont effectués de façon à ne pas perturber les sédiments. Les analyses physico-chimiques et chimiques des eaux du ruisseau sont faites en même temps et avec les mêmes méthodes que les solutions du sol.

**2. Mesure de débit**

Le débit du ruisseau a été déterminé en mesurant la vitesse du courant grâce à un courantomètre (Nautilus C2000) au milieu du ruisseau et à mi-profondeur. Le point de mesure choisi ne doit pas être ni près de l'obstacle (par exemple, la branche d'arbre tombée, gros cailloux) ni près de détournement du ruisseau. Le débit a été obtenu par la formule suivante :

$$Q = L \times P \times C \times 1000 \quad (15)$$

où : Q est le débit exprimé en  $\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,

L est la largeur du ruisseau exprimé en m,

P est la profondeur du niveau d'eau exprimé en m,

C est la vitesse du courant mesuré par courantomètre et exprimé en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

*II.1.3. Échantillonnage des sols*

Afin d'évaluer la fraction potentiellement mobilisable des métaux et métalloïdes dans le sol, une campagne de prélèvement des sols a été menée. Cette campagne consiste à prélever à la fois une colonne de sol non remanié et des échantillons de sol de chaque horizon.

**1. Prélèvement de colonne de sol non remanié**

Le protocole de prélèvement utilisé s'est déroulé en 3 étapes (Figure II.6): (i) délimiter la zone de prélèvement par une colonne en PVC (25 cm de hauteur et 25 cm de diamètre) translucide biseautée à sa base en conservant toute la végétation de surface à l'intérieur de la colonne ; (ii) enfoncer la colonne progressivement en extrayant du sol se situant autour de la colonne ; (iii) couper le sol de sa base à l'aide d'une plaque fine en inox biseautée.



*Figure II.6. Prélèvement de colonne de sol en 3 étapes*

Au final, une colonne de sol de 11 cm de profondeur, contenant 3 horizons intacts (horizon OL, horizon A et horizon C), est prélevée qui pèse 6,17 kg, litière fraîche et humidité y compris.

### **2. Prélèvement des sols de chaque horizon**

Un profil de sol a été tout d'abord creusé et nettoyé jusqu'à observer transition inter-horizon nette. Puis, en utilisant un couteau et une pelle en plastique, des sols de chaque horizon ont été suffisamment prélevés (environ 1 kg pour l'horizon O et 2 kg pour les horizons A, C et Z) et conservés dans des sachets en polypropylène. Ensuite, une petite partie de sol (quelques dizaines grammes de chaque horizon) a servi à mesurer l'humidité in situ (après mise à l'étuve à 105 °C) et l'autre partie a été séchée à l'air ambiant (environ 20 °C) et tamisée sur un tamis en Nylon de 2 mm pour enlever les éléments grossiers.

### ***III. Description des conditions d'étude du sol au laboratoire***

Les tests de lixiviation en batch et en colonne ont été réalisés en laboratoire en vue d'étudier la capacité de sol à relarguer des métaux et métalloïdes potentiellement mobilisables sous des conditions contrôlées.

**III.1. Test de lixiviation en batch**

**III.1.1. Rapport liquide/solide=10**

Pour le test de lixiviation en batch, nous nous référons à la norme européenne NF EN 12457-2 qui préconise un rapport liquide/solide (liquide sur masse sèche) égal à 10. Cette valeur est aussi recommandée par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (EPA) en tant que rapport optimum (Yong et al., 1992).

**III.1.2. protocoles expérimentaux**

On place dans un flacon de 500 mL (en PE-HD) 20 g d'échantillon de sol sec tamisé à 2 mm et 200 mL d'eau ultrapure. Le tout est mis sous agitation rotative (marque agitateur : INFORS HT, model : AI 15) pendant 24h. Après avoir laissé décanter une dizaine de minutes, le surnageant est centrifugé à 4000 tours par minute pendant 10 minutes (centrifugeuse Jouan KR 22i). Après la centrifugation, l'extrait aqueux est filtré à l'aide d'une unité de filtration avec une membrane de 0,45 µm en nitrate de cellulose (marque : Sartorius Stedim Biotech). Les tests de lixiviation en batch ont été réalisés en duplicat pour chacun des horizons de sol et du matériel parental. Ce protocole est présenté dans la figure II.7 :

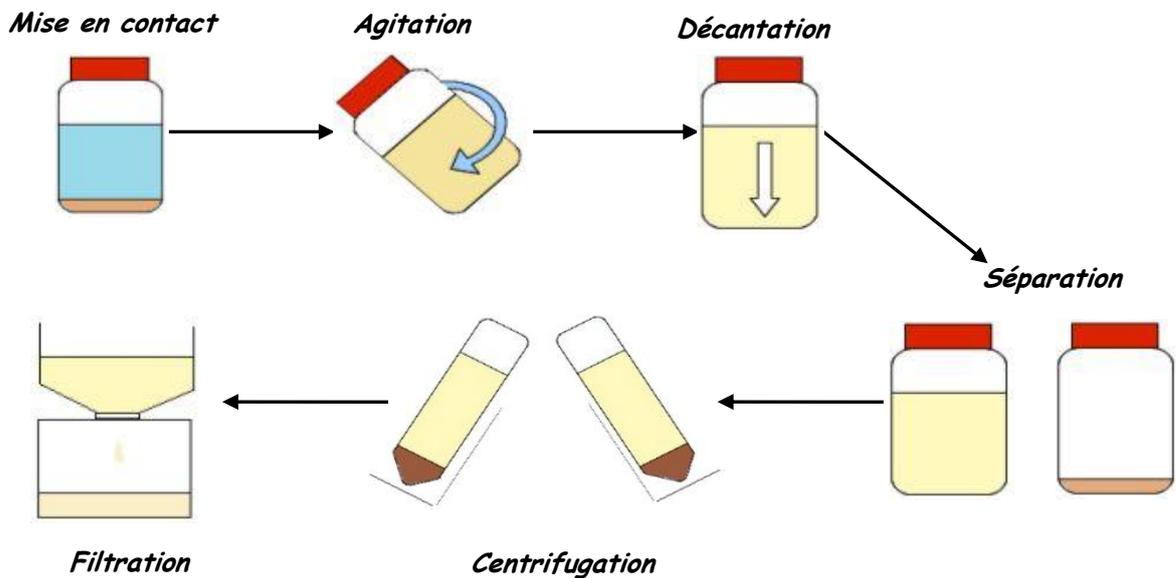


Figure II.7. Protocole de test de lixiviation en batch

### III.2. Test de lixiviation en colonne

Le test de lixiviation en colonne a été réalisé sur une colonne de sol non remanié, dans le but d'étudier la migration des colloïdes et leur impact sur la mobilité des métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) à l'échelle du profil du sol. Tous les matériels utilisés dans ce test sont préalablement lavés au laboratoire dans un bain acide (HNO<sub>3</sub> 10%), puis rincés abondamment à l'eau ultrapure et séchés à l'air libre

#### III.2.1. Simulation des cycles de pluie

Dans le cadre de cette étude, un an de pluviométrie *in situ* sur la colonne de sol a été simulée et se décompose en 12 injections représentant 12 mois de précipitation de l'année. Afin de garder le même rapport liquide/solide que le test en batch, 61,7 L de pluie sont injectés (volume calculée en multipliant le poids du sol dans la colonne (6,17 kg) par 10). En prenant la pluviométrie moyenne *in situ* sur 10 ans, le taux de pluviométrie mensuelle par rapport à la valeur annuelle est estimé. Par exemple, la pluviométrie annuelle moyenne sur 10 ans (2000-2010) est de 1013,6 mm, celle du mois de janvier est de 86,2 mm, donc on obtient un taux de 7,11% qui représente la pluviométrie moyenne de janvier. Ensuite, en multipliant le volume total injecté de 61,7 L par le taux de 7,11%, on obtient le volume de 2,85 L pour la première injection. De la même façon, le volume d'eau à injecter pour les autres mois est calculé.

Un suivi de courte durée (environ 3 mois) de la pluviométrie *in situ* est réalisé à l'aide d'un pluviomètre plastique positionné à Bénévent-l'Abbaye (ville à proximité du site d'étude). Cette collecte permet d'évaluer la valeur du pH et de la force ionique de la pluie *in situ*. Le pH de l'eau de pluie est quasi-neutre (entre 6 et 7), similaire à celui de l'eau ultrapure. Par conséquent, on ne contrôle pas le pH pour la pluie synthétisée. En revanche, la pluie a une force ionique plus élevée que l'eau ultrapure. Donc, pour éviter la dispersion des colloïdes, ainsi que le colmatage de la colonne dû à la défloculation, remobilisation et dépôt des argiles dans les pores du sol, une pluie synthétisée qui a une force ionique identique à la pluie *in situ* a été utilisée comme éluant. La composition de la pluie *in situ* a été analysée par ICP-MS et sa force ionique est calculée à partir de la formule suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (16)$$

où :  $I$  est la force ionique exprimé en  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

$C_i$  est la concentration de l'ion  $i$  exprimé en  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

$z_i$  est le nombre de charge de l'ion  $i$  sans unité.

Donc, on obtient une force ionique de  $0,173 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour la pluie *in situ*. Afin d'avoir la même force ionique dans la pluie synthétisée, nous avons rajouté un sel de chlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ ) de  $0.058 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (calcul utilisant la formule au-dessus au sens inverse) dans de l'eau ultrapure. Le choix du magnésium comme cation s'est imposé devant celui du calcium (fort pouvoir floculant) ou sodium (fort pouvoir dispersant), parce que ce cation divalent était classé comme intermédiaire dans son rôle sur la stabilité du sol (Tessier et al., 1999 ; Rousseau, 2003)

### III.2.2. Système et fréquence d'injection

La réalisation du flux d'injection "homogène" s'est effectuée à l'aide d'un tamis en Nylon de  $50 \mu\text{m}$  avec un diamètre de  $20 \text{ cm}$ . Un volume précis de pluie synthétisée percole sur le tamis en parcourant toute la surface de la colonne. Le tamis est situé à environ  $14 \text{ cm}$  de hauteur par rapport à la surface du sol (au même plan d'hauteur que la colonne). L'injection est faite de façon la plus homogène possible à la fois sur le flux et sur la surface du sol. Donc, l'estimation du flux d'injection a été calculée à partir du temps d'injection et du volume injecté, et exprimée en  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dans notre cas, le flux d'injection est, grosso moto, à  $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'écoulement dans la colonne se fait en régime non saturé.

Après une injection, la colonne est laissée en repos pendant  $48 \text{ h}$  ( $72 \text{ h}$  si cette injection se fait avant un week-end).

### III.2.3. Dispositif expérimental et couche drainante

La colonne est positionnée sur une plaque carrée de  $52 \times 52 \text{ cm}$  en PVC soutenue par 4 pieds (Figure II.8 gauche). Au milieu de cette plaque, un trou de  $25,5 \text{ cm}$  permet d'incorporer un réservoir de  $23,5 \text{ cm}$  de diamètre et  $3 \text{ cm}$  de hauteur (Figure II. 8 au milieu) qui a pour objectif de placer une couche drainante.

La couche drainante se compose en 3 parties. Par ordre (de bas en haut), elle est constituée d'une plaquette perforée, de billes en verres et d'une toile drainante (Figure II.8 droite). La plaquette qui a un diamètre de  $11 \text{ cm}$  et une épaisseur de  $2 \text{ mm}$  est en PVC et est perforée

avec des trous de 2 mm de diamètre. Les billes en verres ont un diamètre de 3 mm et remplissent le réservoir en formant une couche de 3 cm d'épaisseur. La toile drainante est en plastique avec une maille en losange de 1 × 2 mm. La colonne de sol est posée directement, avec la colonne en PVC, sur la toile drainante.

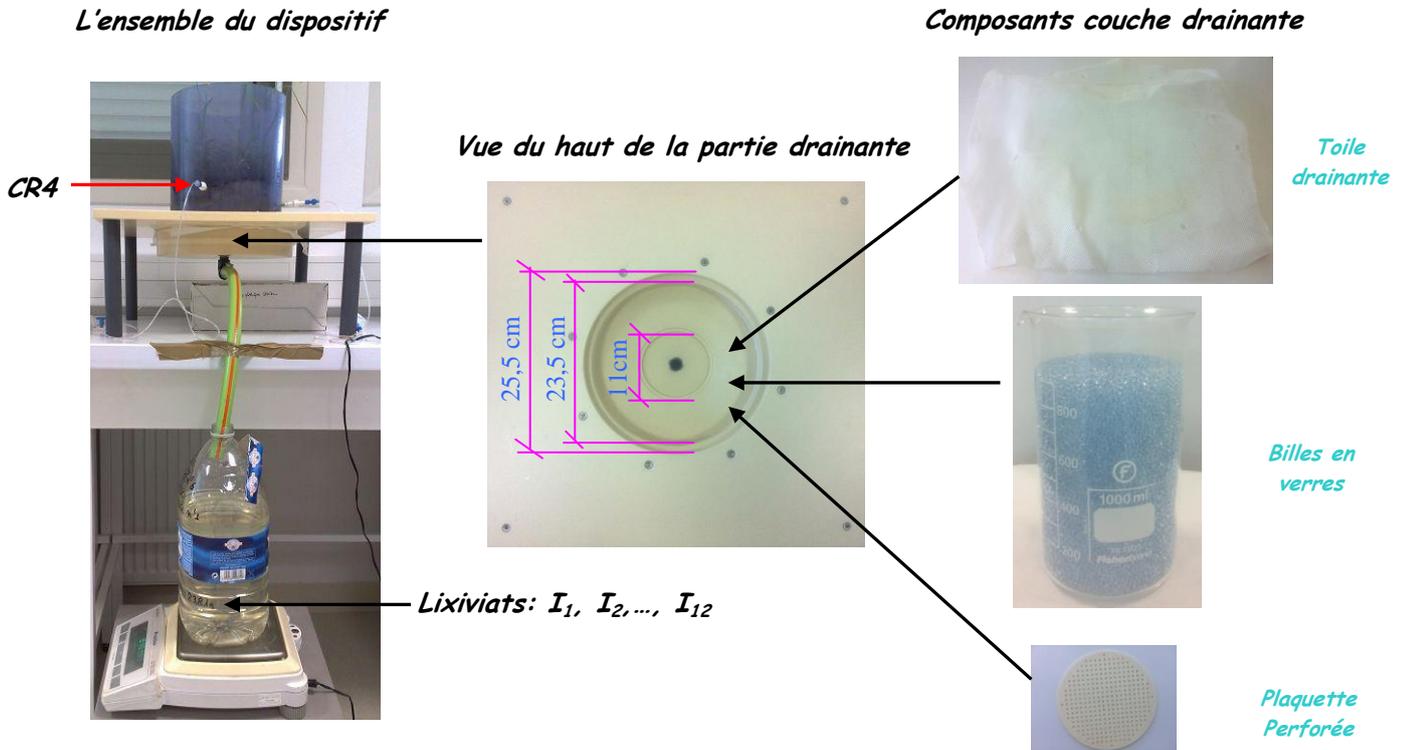


Figure II.8. Schéma du dispositif expérimental et la couche drainante

#### III.2.4. Mode de récupération des lixiviats et prélèvement des solutions du sol

En bas du dispositif expérimental, les lixiviats sont drainés au travers d'un tuyau plastique vers un bidon de 5 L. Le débit n'a pas été contrôlé mais mesuré en pesant les fractions collectées au cours du temps. La récupération des lixiviats est considérée comme terminée lorsqu'il n'y a plus de variation de masse. Le lixiviat collecté après la première injection est indiqué comme  $I_1$ , après la deuxième injection est de  $I_2$ , et ainsi de suite jusqu'à  $I_{12}$ .

Des prélèvement de solutions de sol pendant le test de lixiviation en colonne s'est effectué à l'aide des mêmes Rhizons que l'étude *in situ*. Trois trous de 6 mm ont été perforés à différentes profondeurs sur la paroi de la colonne lors de sa construction. Ces trois trous étaient bouchés par des bouchons en caoutchouc pendant les 3 premières injections. Au bout de 3 injections, on constate que l'équilibre en régime hydrique s'est établi. Donc, avant la 4<sup>ème</sup>

injection, dans chaque trou, un Rhizon est installé horizontalement dans le sol et relié à une seringue. Finalement, parmi ces trois Rhizons installés, seul celui positionné à 4 cm de profondeur du sol (correspondant à la profondeur à laquelle est installé R(O/A) *in situ*) arrive à extraire de la solution du sol, ce Rhizon est nommé CR4. Les deux autres Rhizons se sont rapidement colmatés. Entre deux injections, 3 à 4 volumes de seringue est extraits par CR4 permettant d'obtenir une centaine de millilitres de solution du sol par injection. La solution du sol extraite par le Rhizon CR4 après la 4<sup>ème</sup> injection est désignée CR4I<sub>4</sub>, après la 5<sup>ème</sup> injection est de CR4I<sub>5</sub>, et ainsi de suite jusqu'à CR4I<sub>12</sub>.

#### *IV. Méthodes analytiques*

Dans ce sous-chapitre, toutes les méthodes utilisées dans le cadre de cette thèse seront présentées. Les flacons en PE-HD dédiés à la préparation d'échantillons sont utilisés tels quels sans aucun prétraitement. Pour chaque série analysée, un blanc (souvent l'eau ultrapure) est systématiquement préparé dans l'intention d'enlever le bruit de fond. Sauf explication spécifique et dès que possible, tous les outils et matériels utilisés sont passés, avant chaque utilisation, au bain acide (HNO<sub>3</sub>, 10 %) puis rincés abondamment à l'eau ultrapure afin d'éviter l'éventuelle pollution d'un échantillon à un autre.

La figure II.9 présente l'ensemble de processus mis en place *in situ*, ainsi que les fractionnements et les analyses réalisées. La figure II.10 présente la démarche mise en œuvre *au laboratoire*.

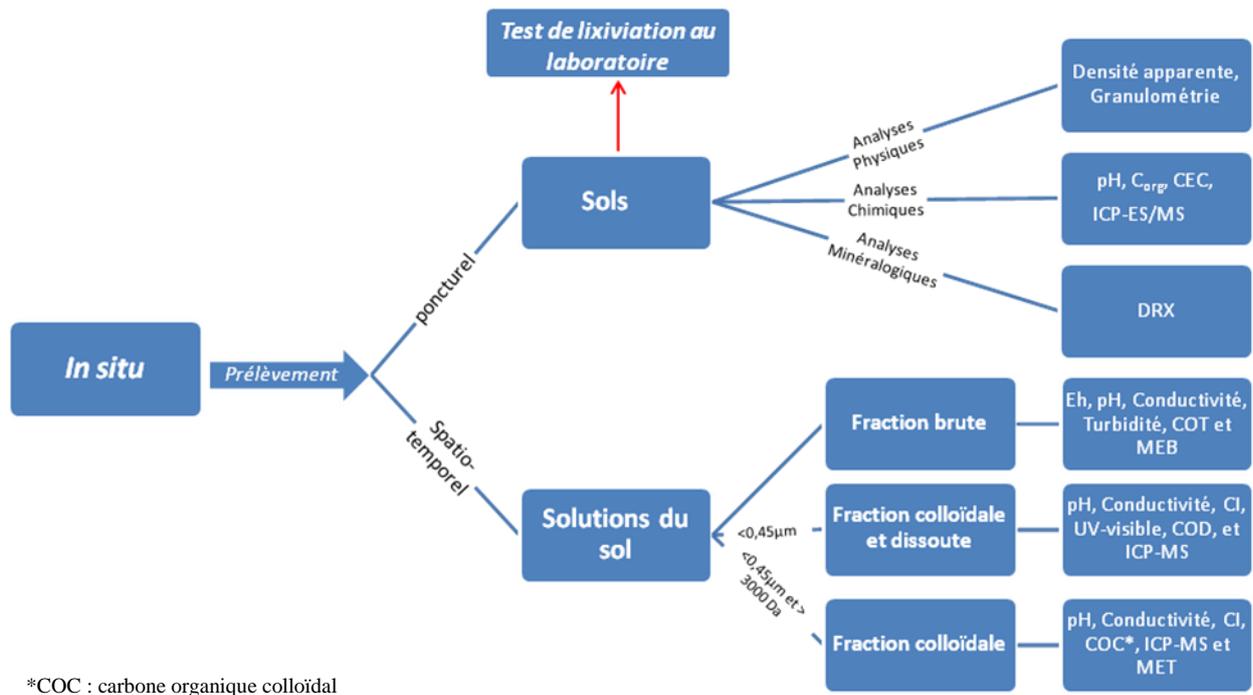


Figure II.9. Processus d'analyse in situ

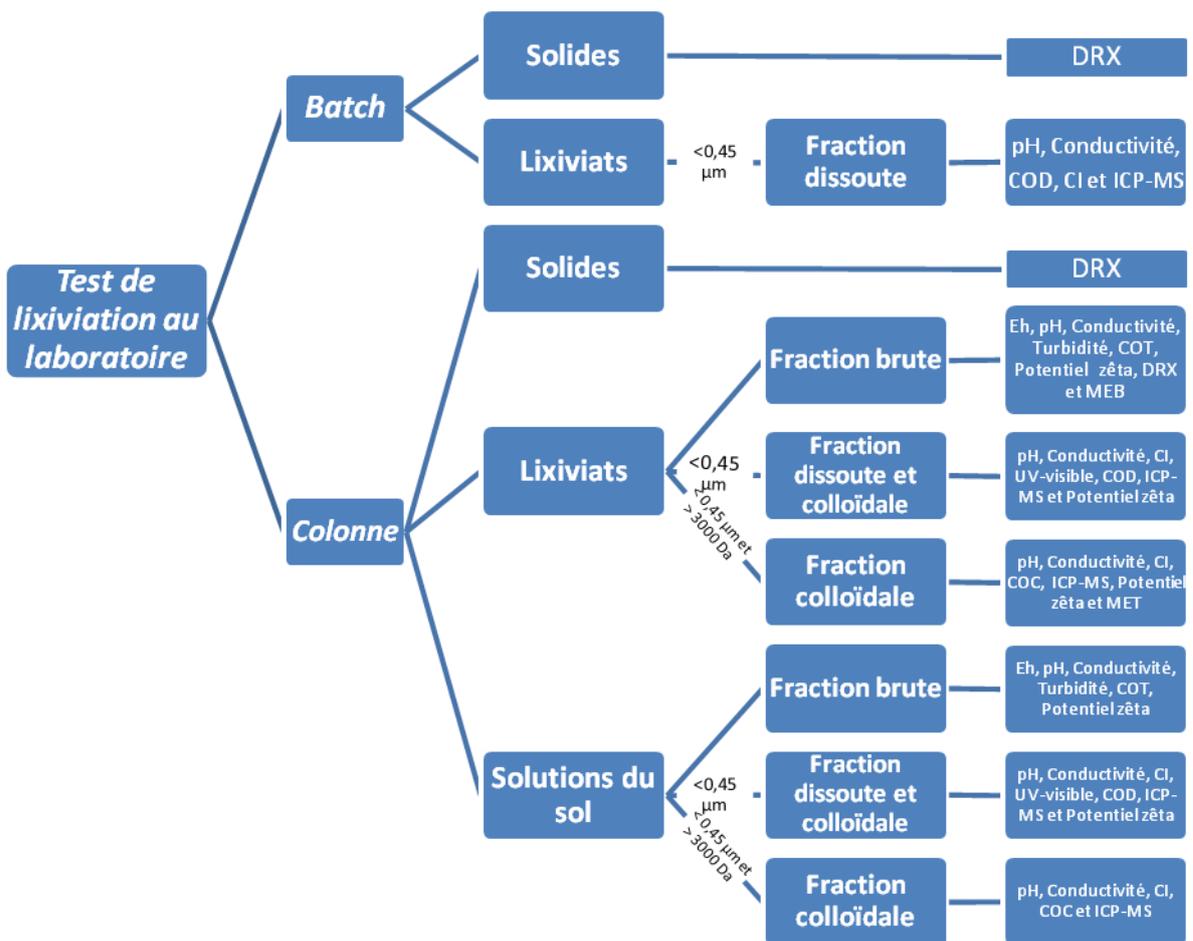


Figure II.10. Processus d'analyse au laboratoire

### IV.1. Séparation des phases par filtration et ultrafiltration

#### IV.1.1. Séparation par filtration

Les solutions (solutions du sol *in situ*, lixiviats issus du test de lixiviation en batch, et solutions du sol et lixiviats issus du test de lixiviation en colonne) sont filtrées à 0,45 µm (membrane en nitrate de cellulose) en vue d'éliminer la phase particulaire.

#### IV.1.2. Séparation par ultrafiltration

La séparation des fractions colloïdales et solubles a été réalisée par ultrafiltration. On distingue actuellement dans la littérature deux modes d'ultrafiltration principaux : diafiltration et concentration. Le mode de diafiltration consiste à maintenir dans la cellule un volume constant en remplaçant le volume ultrafiltré par une solution sans soluté (en général de l'eau ultrapure) dont on peut éventuellement fixer le pH et la force ionique. Cet ajout peut être discontinu ou continu selon le type de cellule utilisé. Le mode concentration est beaucoup moins utilisé et moins efficace que le mode diafiltration. Le mode diafiltration en mode discontinu avec la force ionique fixée par une solution de nitrate de sodium (NaNO<sub>3</sub>) sera préférée pour mener l'étude. La détermination de la force ionique est possible grâce à l'équation empirique de Marion-Babcock (Sposito, 2008). Cette équation n'est valable que pour des forces ioniques inférieures à 0,3 mol·L<sup>-1</sup> et elle nécessite la mesure de la conductivité électrique de la solution :

$$\text{Log } I = 1,159 + 1,009 \log \kappa \quad (17)$$

Où, la force ionique (I) s'exprime en mmol·L<sup>-1</sup> et la conductivité électrique (κ) en dS·m<sup>-1</sup>.

L'ultrafiltration est effectuée dans des cellules à agitation magnétique *Amicon*® Millipore. Cette agitation permet de minimiser le phénomène de polarisation étant ajustée de manière à ce que le vortex ne présente pas plus d'un tiers de la hauteur du liquide. Les membranes utilisées ont un seuil de coupure en poids moléculaire de 3000 Da (Millipore, YM3) et sont constituées de cellulose régénérée. La mise en marche de membranes a été faite en suivant les procédures prescrites par le fabricant. Après chaque utilisation, la membrane est régénérée (Tableau II.2).

Lagier (2000) a montré qu'avec une pression de 3 bars, et la récupération de 5 fractions de filtrats, les conditions opératoires sont optimisées. Dans ces conditions là, on peut faire passer au travers la membrane la quasi-totalité des particules qui ont un poids moléculaire inférieur au seuil de coupure de la membrane tout en gardant un débit optimal. Ces conditions sont appliquées aux solutions de sol et aux lixiviats issus du test de lixiviation en colonne.

La figure II.11 présente le protocole de séparation par ultrafiltration. Dans un premier temps, un volume déterminé de solution est introduit dans la cellule. Dès que la moitié du volume de départ de solution est filtré (il est récupéré dans une fiole jaugée), une solution de  $\text{NaNO}_3$  à la même force ionique que la solution de départ est rajouté jusqu'à obtenir le volume initial. Le protocole est répété 5 fois. Au final, la solution mère a subi un facteur de concentration de 2 en terme de volume.

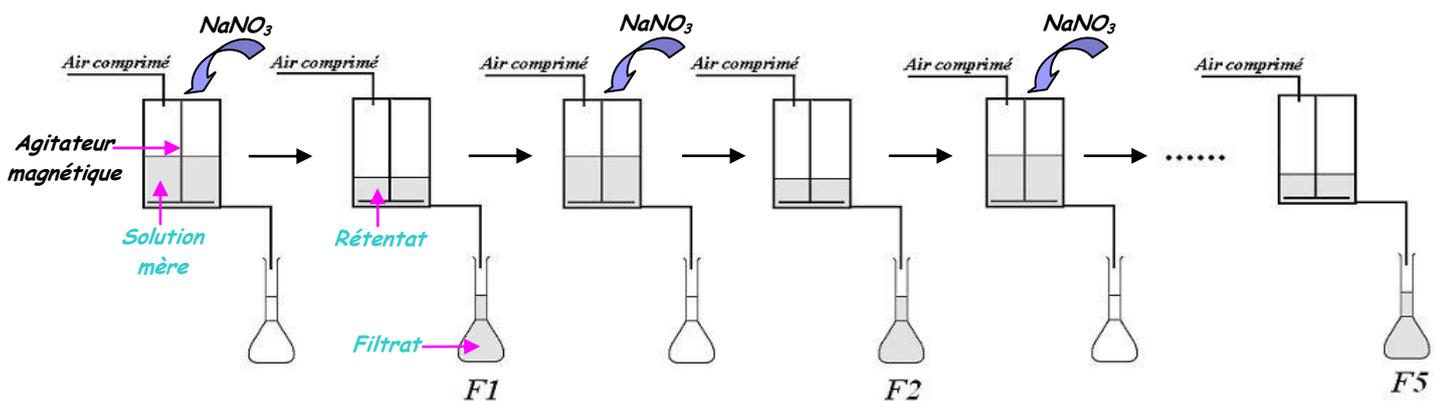


Figure II.11. Protocole de séparation par ultrafiltration  
(F1, F2 et F5 : première, deuxième et cinquième fraction respective)

Les solutions du sol *in situ*, ainsi que les solutions du sol et les lixiviats issus du test de lixiviation en colonne sont ultrafiltrés. Les protocoles d'ultrafiltration utilisés pour les solutions du sol *in situ* et les solutions du sol issus du test de lixiviation en colonne sont identiques, tandis que ceux qui ont été utilisés pour les lixiviats sont différents (Tableau II.2)

Tableau II.2. Récapitulatif des deux protocoles d'ultrafiltration

Type d'échantillons	Capacité de cellule (mL)	Volume de départ (mL)	Volume du rétentat (mL)	Volume du filtrat (mL)	Régénération de membrane
Lixiviat	400	200	100	100	Laver la membrane dans la cellule pendant au moins 15 minutes par un mélange de 50 mL d'eau de Javel et 200 mL NaOH 0,1M, puis la tremper pendant 5 minutes dans HCl $10^{-3}$ M, pour finir, rincer abondamment à l'eau ultrapure
Solution du sol	50	20	10	10	Laver la membrane dans la cellule pendant au moins 15 minutes par un mélange de 10 mL d'eau de Javel et 40 mL NaOH 0,1M, puis la tremper pendant 5 minutes dans HCl $10^{-3}$ M, pour finir, rincer abondamment à l'eau ultrapure

## IV.2. Analyses physico-chimiques et chimiques

### IV.2.1. Analyses physico-chimiques (Eh, pH, Conductivité, Turbidité)

#### **le Potentiel d'Oxydo-réduction (Eh)**

L'Eh est mesuré en millivolt (mV) à l'aide d'un pH/Eh-mètre (PHM 210, MeterLab) combiné à une électrode de platine Ag/AgCl (Bioblock Scientific). L'étalonnage de l'appareil s'est effectué avec deux étalons qui ont un Eh de 220 mV (Fisher Scientific) et 470 mV (Sodipro) respectivement. La précision de l'appareil selon le fabricant est de  $\pm 1$  mV.

#### **le Potentiel d'Hydrogène (pH)**

La mesure du pH est effectuée sous agitation magnétique par un pH-mètre Metrohm 630 avec une électrode en verre associée (3M KCl). La calibration de l'appareil est faite avec des étalons 4 et 7 (25 °C) (Bioblock Scientific) et sous température ambiante. La précision sur la mesure donnée par le fabricant est de  $\pm 0,01$  unité pH.

#### **la Conductivité**

La conductivité est exprimée en  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et mesurée par un conductimètre WTW LF 538 combiné à 4 électrodes en graphite. L'étalonnage est réalisé avec deux étalons de 83 et 1413  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (solution KCl, CHEM-LAB). La précision de mesure est de  $\pm 0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### **la Turbidité**

La turbidité est mesurée en *Nephelometric Turbidity Units* (NTU) grâce à un turbidimètre HACH 2100P qui est conçu selon la méthode 180.1 décrite par *l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis* (EPA). Avant chaque utilisation, l'appareil est étalonné par deux standards secondaire *Gelex*® de 0-10 et 0-100 NTU dont leur valeur exacte a été déterminées après la première calibration de l'appareil faite sur le standard primaire en Formazin (une quasi-idéale suspension pour les standards de turbidité). Ces valeurs sont de 5,49 NTU pour la gamme de 0-10 NTU et 55,4 pour celle de 0-100 NTU. La précision donnée par le fabricant dépend de la turbidité mesurée. Elle est de  $\pm 0,01$  NTU et de  $\pm 0,1$  NTU pour des solutions mesurées dans la gamme de 0-9,99 NTU et de 10,0-99,9 NTU respectivement (deux gammes utilisées dans notre étude). Chaque échantillon a été mesuré 5 fois. Avant chaque mesure la cuvette de mesure remplie par l'échantillon à au moins deux tiers a été tournée doucement à l'envers, ce mouvement est répété 3 fois en vue d'avoir une solution homogène lors de la mesure. Parmi ces 5 mesures, on a éliminé deux mesures des extrémités et pris la moyenne des 3 autres. Opérationnellement, la turbidité peut donner une information sur la charge en colloïdes de solution (Citeau, 2004).

#### IV.2.2. Analyses chimiques (Anions majeurs, UV-visible, carbone organique, analyse élémentaire)

##### **les Anions majeurs**

Les anions majeurs tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont dosés par chromatographie ionique (CI, Dionex DX-120) sur des échantillons préalablement filtrés à  $0,2 \mu\text{m}$  en raison des besoins analytiques de l'appareil. Elle est équipée d'une colonne échangeuse d'anions IonPac® AS23 (résine super-macroporeuse, Dionex). Le principe consiste à injecter l'échantillon (volume d'injection =  $25 \mu\text{L}$ ) à l'intérieur d'un flux éluant constitué par un mélange de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 4,5 mM) et de bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ , 0,9 mM) avec un débit de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . La colonne sépare les anions, lorsqu'ils la traversent, en fonction de leur affinité avec les sites échangeurs de la colonne. Un détecteur conductimétrique associé à un ordinateur permet d'enregistrer les chromatogrammes présentant les pics d'éluion à différents

temps spécifiques d'un anion donné. Afin d'avoir des analyses fiables, les étalonnages (3 étalons) sont réalisés au début d'une série d'analyse (étalon 1, 2 et 3) ainsi qu'au bout de 8 à 10 mesures (étalon 2). La concentration de  $\text{Cl}^-$  dans les 3 étalons est de 15, 25, 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivement. Pour  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , leur concentration dans les 3 étalons est identique, et elle est de 3,75, 7,50 et 15,00  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour l'étalon 1, 2 et 3. La limite de quantification de cette méthode est de 0,25  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour  $\text{Cl}^-$ , 0,075  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour  $\text{NO}_2^-$ , 0,45  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour  $\text{NO}_3^-$  et 0,075  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### **le UV-visible**

Les mesures de l'absorbance UV-Visible sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV 1700 PharmasPec de marque Shimadzu de bande passante d'un nm à double faisceau. La précision des mesures est donnée à 0,005 unité d'absorbance par le fabricant, et les cuves utilisées sont en quartz pour un trajet optique de 1 cm pour le blanc et de 0,5 cm pour l'échantillon qui sont filtré à 0,45  $\mu\text{m}$  au préalable. Les longueurs d'onde sont fixées à 254, 280, 465 et 665 nm. La longueur d'onde à 254 nm est considérée comme spécifique des composés polyphénols et celle à 280 nm permet d'observer la transition  $\pi-\pi^*$  des dérivés phénoliques, aniline, des acides benzoïques, des polyènes et des carbone de cycle aromatique (Chin et al., 1994). L'indice SUVA ou la mesure de l'absorbance relative peut être également déduite de ces valeurs d'absorbance UV par le rapport absorbance UV à 254 nm ou à 280 nm sur la teneur en carbone organique dissous (COD), exprimé en  $\text{cm}^{-1}\cdot\text{gC}^{-1}\cdot\text{L}$ . Ce rapport augmente avec l'aromaticité et le poids moléculaire des molécules. Les valeurs d'absorbance à 465 et 665 nm permettent la détermination du rapport  $E_4/E_6$  qui augmente avec l'aromaticité des molécules. Ces mesures d'absorbance peuvent donner une information sur le type de composés organiques, ainsi que leur taille et aromaticité des échantillons.

### **le Carbone organique**

Les concentrations en carbone organique ont été mesurées par un COTmètre Phoenix 8000 de Dohrmann Instrument en duplicat. Le principe repose sur un système d'oxydation chimique par voie humide. Après acidification de l'échantillon par l'acide phosphorique, le carbone minéral est éliminé sous forme de  $\text{CO}_2$  par bullage d'azote. Le persulfate de sodium est ensuite introduit dans le réacteur. Cet oxydant en combinaison avec la radiation UV réagit avec le carbone organique de l'échantillon pour former du  $\text{CO}_2$  qui est à nouveau purgé de la solution et détecté par un détecteur à infrarouge non dispersif. Le seuil de détection est estimé à environ 0,2  $\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$  et la gamme de mesure utilisée est de 0,1-20  $\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dans

cette étude, nous avons mesuré le carbone organique sur plusieurs fractions : le carbone organique total (COT) est mesuré sur les solutions brutes, le carbone organique dissous (COD) est mesuré sur la fraction  $< 0,45 \mu\text{m}$ , le carbone organique colloïdal (COC) est mesuré sur la  $3000 \text{ Da} < \text{fraction} < 0,45 \mu\text{m}$ . Le carbone organique particulaire (COP) et le carbone organique vraiment dissous (COVD) sont calculés à partir des formules suivantes :  $\text{COP} = \text{COT} - \text{COD}$  et  $\text{COVD} = \text{COD} - \text{COC}$ .

### **l'Analyse élémentaire**

Une analyse élémentaire complète de 70 éléments a été réalisée sur la fraction colloïdale et dissoute par ICP-ES et ICP-MS (ACME analytical laboratories, Vancouver, Canada) (cf. tableau II.1). La précision de mesure est spécifique à chaque élément, variant de  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le Sb, de  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le Pb, de  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour l'As, jusqu'à  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le S.

#### IV.2.3. Le Potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta d'un échantillon donne une information sur la charge de surface spécifique des particules. Cette mesure est faite sur la suspension colloïdale à l'aide d'un zétaphorémètre IV, modèle Z4000 de la marque CAD instrument. Il permet une mesure de la mobilité électrophorétique et le calcul de la distribution réelle du potentiel zêta. Le principe de mesure repose sur une électrophorèse et plus particulièrement sur une microélectrophorèse car la mobilité des particules est observée et mesurée à l'aide d'un microscope. Il consiste en la mesure de la mobilité électrophorétique ( $u_e = v / E$ , avec  $v$  : vitesse électrophorétique en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $E$  : gradient de potentiel en  $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ ) des particules en suspension dans un liquide soumises à l'application d'un champ électrique ( $95 \pm 5 \text{ mV}$ ). L'équation de Helmholtz-Smoluchowski ( $\zeta = (4 \pi \mu / \epsilon) \cdot u_e$ , avec  $\mu$ , la viscosité dynamique en  $\text{Pa}\cdot\text{s}$  et  $\epsilon$  la constante diélectrique du milieu) permet par la suite de relier le potentiel zêta à cette valeur de mobilité.

La suspension colloïdale est placée dans une chambre électrophorétique composée de deux électrodes et d'un canal de migration en quartz. Un champ électrique est appliqué aux bornes des deux électrodes et les particules colloïdales vont donc migrer en fonction de leur charge vers la cathode ou l'anode. Une caméra numérique associée à un laser permet l'acquisition des images des particules en mouvement qui sont exploitées par le logiciel ZetaPhoremeter fourni par le constructeur de l'appareil.

L'observation de la vitesse et du sens de déplacement des particules sous l'influence du champ électrique permet de déterminer la valeur et le signe de la charge de surface des colloïdes. Cependant, un phénomène d'électro-osmose caractérisé par le mouvement du liquide dans le canal de migration vient perturber la mesure. Les mesures doivent donc être réalisées au niveau de la couche stationnaire dans laquelle le liquide est stable et répétées de manière à obtenir un échantillon représentatif. La valeur du potentiel zêta obtenue ( $\zeta$  en mV) est toujours associée à un écart-type traduisant la dispersion et l'hétérogénéité des populations de particules colloïdales (Pallier, 2008).

Chaque mesure est répétée trois fois en tenant compte de la représentativité de l'échantillon. Donc une vingtaine de mL de solution est nécessaire pour chaque échantillon. A cause du manque de volume, nous n'avons pas pu mesurer le potentiel zêta pour les solutions du sol *in situ* et issue du test de lixiviation, seules les mesures pour les lixiviats issus du test de lixiviation en colonne sont réalisées.

### **IV.3. Caractérisations minéralogiques**

#### **IV.3.1. Diffraction de rayon X**

Les matières en suspensions lixiviées lors du test de lixiviation en colonne ont été analysées par diffraction des rayons X sur lame orientée. La préparation des lames orientées consiste à déposer la matière en suspension du lixiviat (seule les lixiviats I1, I2, I3, I4, I8, I11 et I12 ont été préparés) sur une lame en verre et la laisser sécher à l'air libre. Cette préparation a été répétée au moins 3 fois pour chaque lixiviat préparé.

L'appareillage utilisé est le même que celui employé pour déterminer la minéralogie des échantillons de sol (cf. I.2.4. (2) du chapitre).

#### **IV.3.2. Microscopes électroniques (MEB et MET)**

##### **le Microscope électronique à balayage (MEB)**

Les matières en suspensions (MES) des lixiviats issue du test de lixiviation en colonne et des solutions du sol *in situ* sont observée et analysée par microscope électronique à balayage. Les solutions de sol et les lixiviats sont préalablement déposée sur une lame mince et ensuite

laissée sécher à l'air libre. Ce processus est répété au moins 3 fois. Avant de passer au MEB, les lames ont été métallisées par l'Or-Palladium dans un appareil à pulvérisation cathodique.

Les analyses faites au MEB-EDS ont été effectuées au Service de Microscopie Electronique (SerMiEI) de l'Université de Limoges. Le microscope électronique utilisé est un Philips XL-30 équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie (EDS). La tension appliquée est de 20 kV.

#### **le Microscope électronique en transmission (MET)**

Les analyses de microscopie électronique à transmission ont été aussi réalisées au SerMiel sur un MET JEOL 2100F / HR avec EDS (STEM-HAADF) à 200kV. Pour cela les échantillons ont été déposés sous forme liquide sur une grille carbonée.

**Conclusion** : En tenant compte des données de la bibliographie et à partir des outils et des supports d'étude décrits dans ce chapitre matériels et méthodes, le travail expérimental et les résultats qui en découlent seront présentés par la suite en se répartissant sur 3 chapitres :

1. Caractérisation du sol
2. Suivi spatio-temporel *in situ* des solutions du sol
3. Tests de lixiviation en laboratoire

**Chapitre III.**

**Suivi Spatio-temporelle in situ  
des Solutions de Sol**

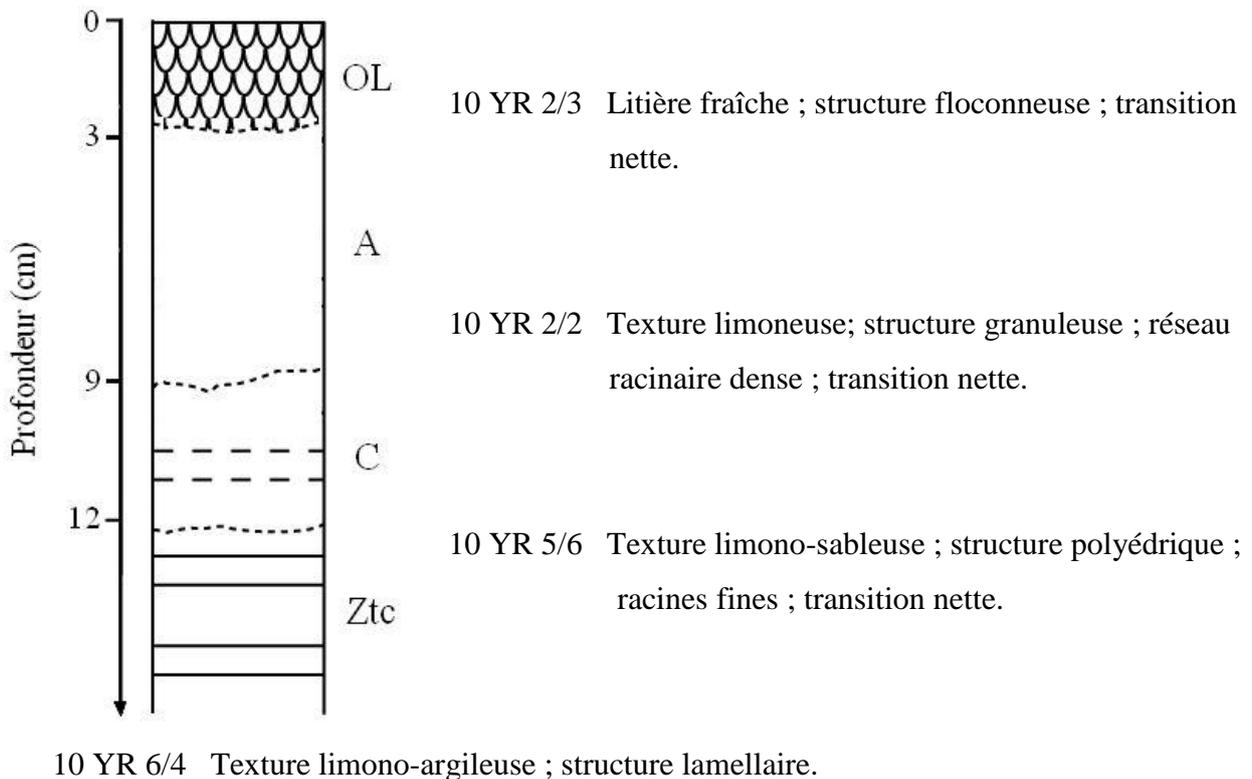


## Chapitre III. Suivi spatio-temporelle in situ des solutions de sol

### (I). Caractérisation du sol

#### I. Observation morphologique du profil

Le sol étudié au cours de cette étude s'est développé naturellement sur un matériel parental dérivé de l'extraction minière, c'est-à-dire, des déchets miniers accumulés dans le bassin de décantation de l'ancienne mine d'or de La Petite Faye. L'observation macro morphologique du profil représentatif met en évidence un sol différencié avec trois horizons bien identifiés et le matériau parental (Figure III.1).



#### LEGENDE

 Litière     
  Déchets miniers altérés     
  Matériel parental (déchets miniers)

Figure III.1. Description macro morphologique du sol et principales caractéristiques pédologiques

Ces trois horizons peuvent être définis ainsi (de haut en bas) : le premier est un horizon organique (OL) avec une épaisseur moyenne de 3 cm, constitué principalement de litière fraîche; le deuxième est un horizon organo-minéral (A) d'une épaisseur de 6 cm ; le troisième est un horizon d'altération (C) dont l'épaisseur est de 3 cm. Le matériau parental est constitué de matériaux anthropiques technologiques (Ztc) issus des procédés d'extraction minière. D'après le Référentiel Pédologique (AFES, 2008), ce sol peut être *in fine* classé comme anthroposol artificiel (ou technosol, selon la WRB).

## *II. Caractéristiques physico-chimiques et composition chimiques du sol*

Les principales caractéristiques physico-chimiques de chaque horizon du sol sont présentées dans le tableau III.1. Les données permettent de considérer le sol comme un sol acide dont le  $pH_{KCl}$  (3,2-3,9) de chaque horizon de sol est légèrement inférieur à son  $pH_{eau}$  (3,4-4,4). La densité apparente du sol diminue progressivement de  $1,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour le matériau parental (Ztc) à  $0,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  en surface (OL). Cette évolution est due à l'altération du matériel parental et à l'incorporation de matière organique. En raison du large recouvrement de végétation du site, l'horizon de surface du sol a un taux de carbone organique relativement élevé par rapport aux autres sols miniers (García-Sánchez et al., 2010 ; Okkenhaug et al., 2011 ; Wahsha et al., 2012). La capacité d'échange cationique du sol augmente vers la surface en allant de 2,7 à  $19,1 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . L'horizon A a une texture limoneuse et l'horizon C est limono-sableux, tandis que l'horizon Ztc est plutôt argilo-limoneux.

*Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol*

<i>Horizon</i>	<i>Profondeur (cm)</i>	<i>pH</i>		<i>Densité apparente (g·cm<sup>-3</sup>)</i>	<i>C<sub>org</sub> (g·kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>CEC (cmol·kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Granulométrie (%)</i>		
		<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>KCl</i>				<i>sable</i>	<i>limon</i>	<i>argile</i>
OL	0-3	4,4	3,9	0,44	181,0	19,1	32,1	48,6	19,3
A	3-9	3,8	3,3	0,68	96,6	8,8	41,7	44,9	13,4
C	9-12	4,3	3,4	1,03	8,2	2,1	49,9	45,5	4,6
Ztc	>12	3,4	3,2	1,04	4,9	2,7	12,9	58,0	29,1

Le matériau parental présente de fortes teneurs en As (12 %), Pb (2,1 %) et Sb (0,1 %). (Tableau III.2). Dans le sol, une diminution des concentrations de ces éléments est observée vers la surface avec des concentrations allant tout de même respectivement jusqu'à 0,7 ; 1,3 ; et 0,04 % pour As, Pb et Sb. Ces teneurs sont largement supérieures au fond géochimique local. De plus, les travaux de thèse de Wanat (2011) ont préalablement montré que ces trois éléments ont le même comportement géochimique à l'échelle du profil de sol.

*Tableau III.2. Compositions chimiques du sol*

<b>Horizon</b>	<b>Profondeur (cm)</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>S</b>	<b>Pb</b>	<b>As</b>	<b>Sb</b>
		<b>%</b>				<b>mg·kg<sup>-1</sup></b>		
OL	0-3	18,9	5,0	2,6	0,16	6939	32 200	432
A	3-9	25,2	6,8	3,6	0,13	9304	41900	530
C	9-12	27,7	7,6	3,5	0,17	14100	64200	808
Ztc	>12	17,6	12,2	4,5	0,51	21300	119900	1406

Les concentrations en éléments majeurs diminuent graduellement vers la surface au cours de la pédogenèse. Par exemple, la variation de concentration du Si est de 27,7 à 18,9 %, celles du Fe, de l'Al et du S sont respectivement de 12,2 à 5,0 %, de 4,5 à 2,6 % et de 1,5 à 1,3 %.

### ***III. Caractéristiques minéralogiques***

La diffraction des rayons X (DRX) sur l'échantillon total a mis en évidence la présence de minéraux issus de la roche avant traitement (quartz, muscovite, feldspath et kaolinite) ainsi que des phases porteuses de métaux et métalloïdes comme la beudantite [PbFe<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>], la scorodite (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), et l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>) uniquement dans le Ztc (Figure III.2).

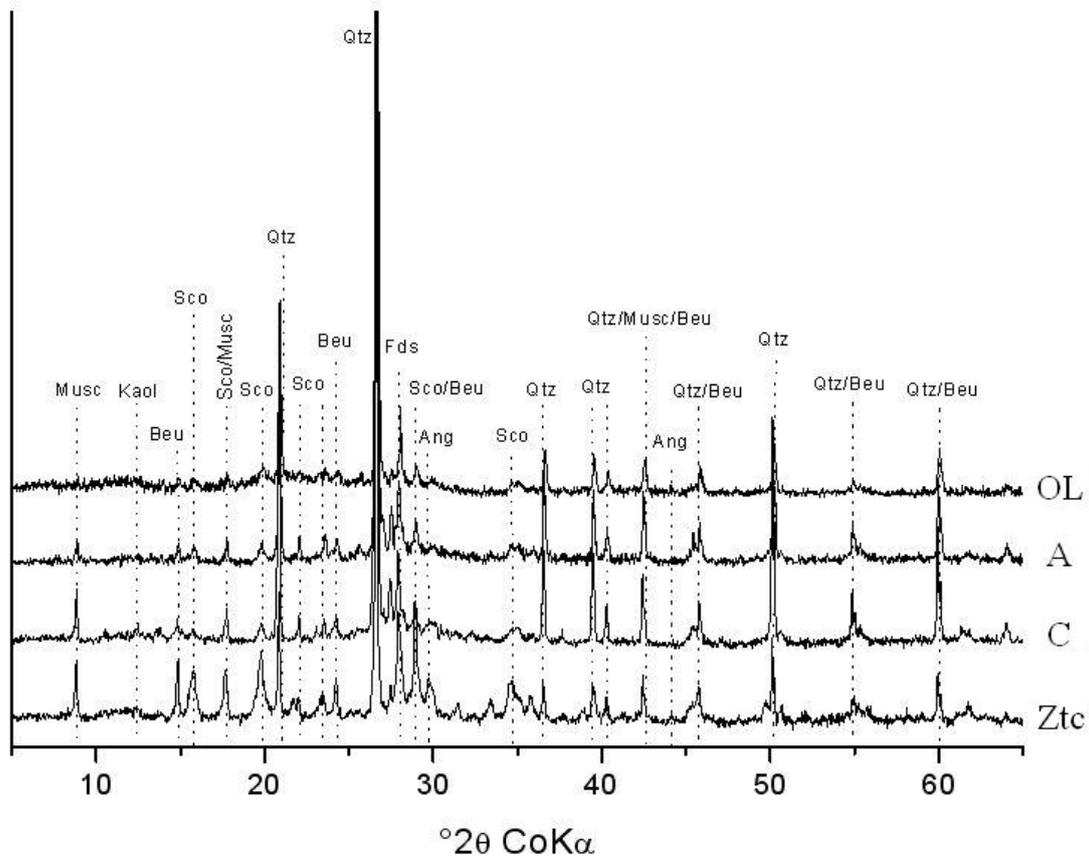


Figure III.2. Caractéristiques minéralogiques du sol déterminées par DRX de chaque horizon du sol. Musc: Muscovite; Kaol: Kaolinite; Beu: Beudantite; Sco: Scorodite; Qtz: Quartz; Fds: Feldspath; Ang: Anglesite.

Récemment Joussein et al. (2012) ont montré la formation de smectite dans les fractions fines de l'horizon A du sol en seulement 45 ans de pédogénèse. Pour compléter la caractérisation minéralogique, les analyses en microscopie électronique à balayage MEB-EDS ont mis en évidence la présence d'oxyhydroxydes de fer et de symplésite ( $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) difficilement détectables en DRX (Wanat, 2011).

## (II). Suivi spatio-temporel in situ des solutions de sol

Un suivi *in situ* de 17 mois a été réalisé sur le site de l'ancienne mine d'or de la Petite Faye dans la creuse (23), de septembre 2010 à février 2012, sur les solutions qui percolent dans l'anthrosol artificiel formé sur des déchets miniers dans un bassin de décantation du site. Les solutions de sol ont été prélevées à différentes profondeurs par des micro-préleveurs Rhizons (Figure III.3).

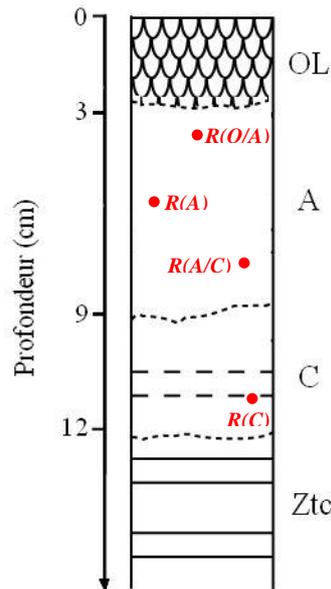


Figure III.3 Position des Rhizons à différentes profondeurs au long du profil de sol

Ces Rhizons sont installés et nommés comme suit : R(O/A) installé à 4 cm de profondeur dans la zone de transition entre l'horizon OL et A ; R(A) installé à 6 cm de profondeur dans l'horizon A ; R(A/C) installé à 8 cm de profondeur dans la zone de transition entre l'horizon A et C ; R(C) installé à 11 cm de profondeur à la base de l'horizon C.

### I. Paramètres physico-chimiques et chimiques des solutions de sol

Les paramètres physico-chimiques globaux des solutions de sol consistent en la mesure du pH, de Eh, de la conductivité, de la turbidité (mesures effectuées sur les solutions de sol brutes) et de l'indice SUVA (mesures effectuées sur les solutions de sol filtrées à 0,45  $\mu\text{m}$ ). Dans la partie suivante, on va présenter les variations spatio-temporelles de ces paramètres à la fois en fonction de la profondeur et en fonction du temps.

### I.1. pH

Les évolutions de pH des solutions de sol sont représentées par la figure III.4. La valeur moyenne du pH des solutions de sol du Rhizon R(C) est de 3,60 ( $\pm 0,11$ ), et elle augmente jusqu'à 4,82 ( $\pm 0,31$ ) pour R(O/A) en passant par la valeur de 3,80 ( $\pm 0,13$ ) pour R(A/C) et de 4,36 ( $\pm 0,09$ ) pour R(A). Les pH des solutions du sol extraites de chacun des Rhizons peuvent être considérés comme acides avec une augmentation progressive du pH à partir de l'horizon C vers l'horizon A.

Si l'on compare le pH des solutions de sol à celui du sol (Figure III.4, ligne discontinue en bleu) à une profondeur précise, on observe que, premièrement, le pH dans les Rhizons R(O/A) et R(A) est moins acide que celui du sol à la même profondeur (à 4 et 6 cm de profondeur respectivement) ; deuxièmement, le pH des solutions de sol dans R(A/C) est proche de celui du sol, c'est-à-dire, celui de l'horizon A, finalement, le pH des solution de sol dans R(C) est plus acide que celui du sol à 11 cm de profondeur. D'un point de vue général, les résultats montrent que la variation du pH des solutions de sol à différente profondeur suit celle du sol, même si des écarts sont observés. La solution reflète les tendances générales mais le transfert de protons de la phase solide (sol) vers la phase liquide (solution du sol) se fait plus fortement en profondeur qu'en surface. Ce phénomène peut être expliqué en surface par la dilution générée dans les premiers centimètres lors de phénomènes pluvieux et par la composition même de la phase solide qui n'autorise pas les échanges de la même façon.

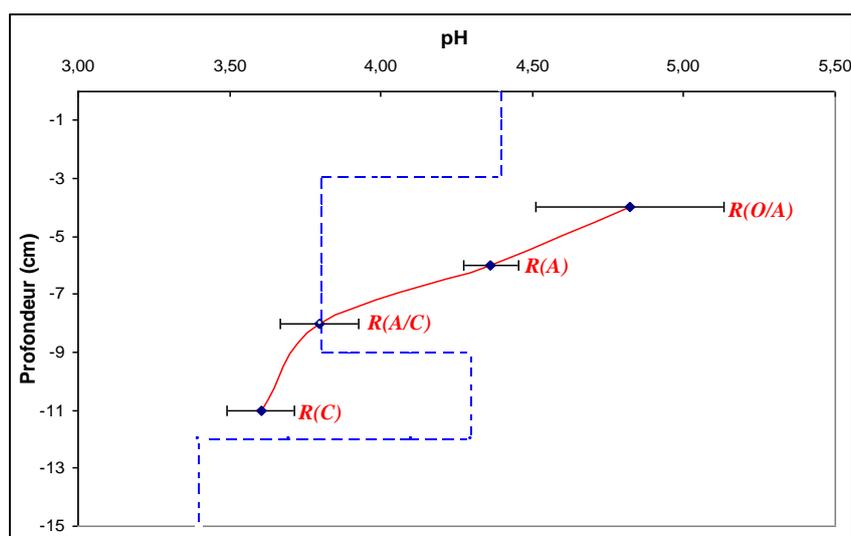


Figure III.4. Valeur moyenne du pH des solutions de sol dans chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur. Ligne pointillée montre le pH du sol.

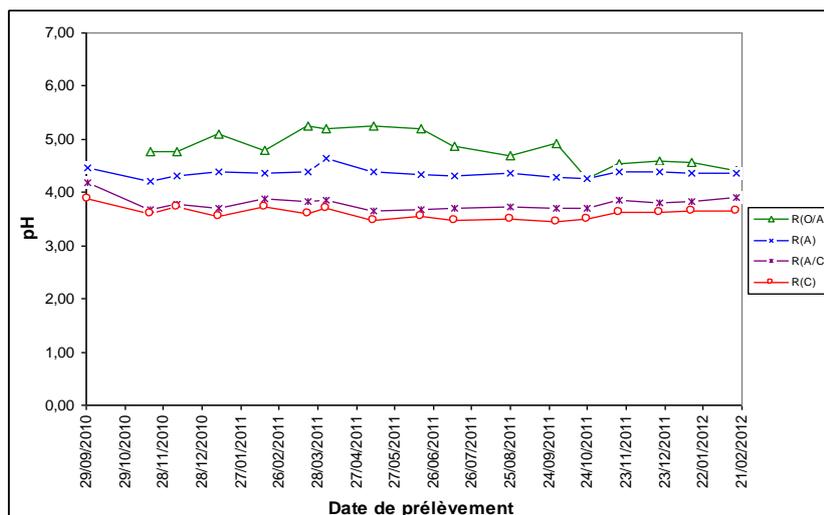


Figure III.5. Evolution du pH des solutions de sol dans chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement

En regardant l'évolution temporelle du pH (Figure III.3), on constate que le pH des solutions de sol ne varie pas beaucoup dans le temps hormis pour les solutions de sol prélevées dans R(O/A) qui ont une variation plus marquée ( $\pm 0,31$ ). L'hypothèse d'un effet de dilution ou concentration dans les premiers centimètres suite à des phénomènes pluvieux ou de sécheresse pourrait expliquer ces variations. Dans les Rhizons inférieurs (en terme de profondeur), les pH des solutions de sol sont relativement constants et moins enclins à des variations liées à des phénomènes météorologiques. Les évolutions des solutions de sol de R(A/C) et R(C) sont similaires .

### I.2. Eh

Contrairement à la variation du pH, le potentiel redox (Eh, figure III.6) des solutions de sol diminue progressivement de l'horizon en profondeur (dans R(C)  $Eh = 461 \pm 29$  mV) vers l'horizon de surface (dans R(O/A)  $Eh = 324 \pm 92$  mV). La valeur moyenne de Eh des solutions de sol dans R(A/C) et R(A) est respectivement de  $445 (\pm 30)$  mV et  $342 (\pm 45)$  mV. Un potentiel plus élevé signifie un milieu plus oxygéné ou composé d'espèces chimiques moins aptes à s'oxyder. Les plus faibles valeurs observées en surface par comparaison à la profondeur pourraient s'expliquer par une plus grande richesse en molécules organiques susceptibles de s'oxyder et induisant un potentiel redox plus faible.

Les courbes de variation de Eh en fonction du temps (Figure III.7) révèle une valeur basse pendant la période d'avril à juillet 2011, puis, les potentiels redox augmentent pour atteindre

leur valeur maximale en octobre, période au-delà de laquelle l'Eh rediminue. Si l'on compare le potentiel redox des solutions de sol Rhizon par Rhizon, la plus grande variation de Eh se trouve dans le Rhizon R(O/A) qui a une différence de Eh de près de 300 mV entre la valeur minimale et maximale. Cette différence peut s'expliquer par des apports d'eau extérieur (pluie) ou à l'inverse des périodes de sécheresse (concentration des espèces). Pour les autres Rhizons (R(A/C) et R(C)), il y a peu de variations de Eh, ce qui suppose une influence extérieure moins marquée,

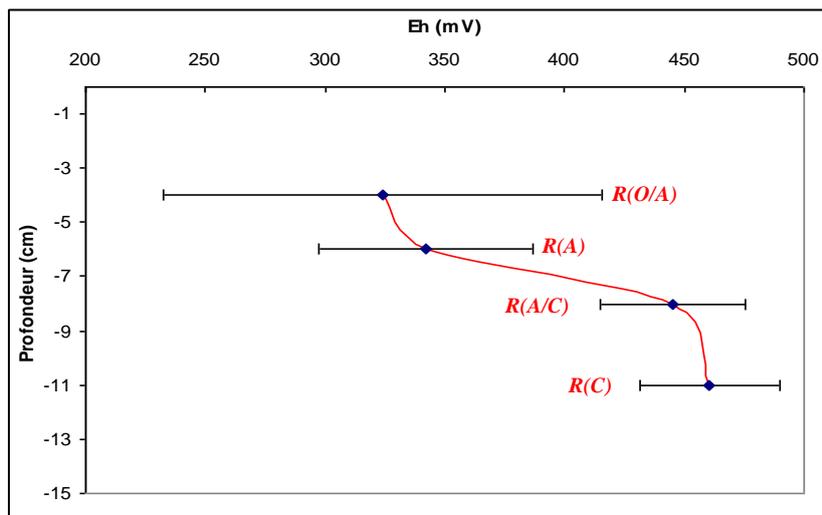


Figure III.6. Valeur moyenne de Eh des solutions de sol dans chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.

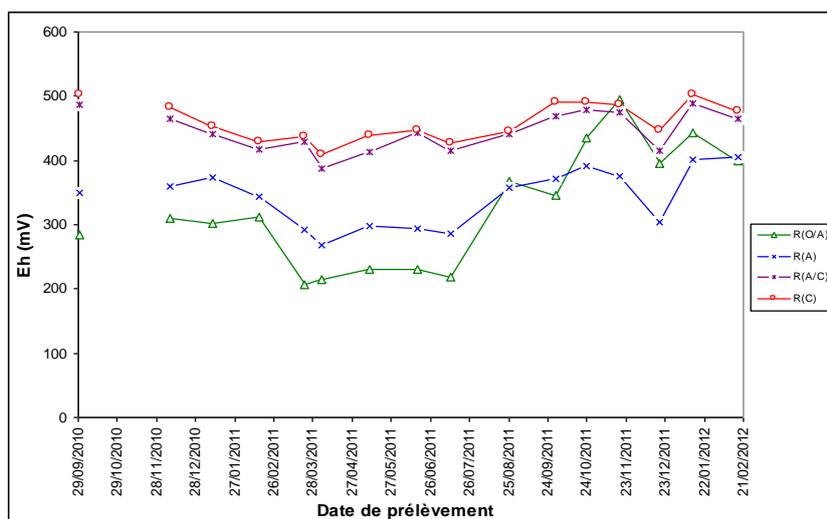


Figure III.7. Evolution de l'Eh des solutions de sol dans chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement

### I.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique donne une information directe sur la force ionique effective de la solution qui est exprimée par l'équation empirique de Mario-Babcock (Eq.17).

Le suivi spatio-temporel de la conductivité électrique des solutions de sol est représenté sur la figure III.8 et III.9. La conductivité électrique a une valeur moyenne maximale pour R(C) ( $127,5 \pm 13,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), et diminue au fur et à mesure en montant vers la surface. Dans R(A/C) elle est de  $87,0 (\pm 8,4) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , et elle est relativement faible dans R(A) ( $35,8 \pm 5,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et dans R(O/A) ( $36,2 \pm 10,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Ces données sont corrélables à la fois aux valeurs de pH des solutions de sol (plus le pH est faible et plus la conductivité est élevée), à l'évolution du potentiel redox et à la présence d'espèces ioniques dans les solutions. La faible valeur de conductivité dans les premiers centimètres indique une charge ionique plus faible (dilution éventuelle par l'eau de pluie), en accord avec un pH moins acide qu'en profondeur et une concentration en éléments chimiques dans le sol plus faible qu'en profondeur (cf. Tableau III.2) pouvant laisser imaginer une mobilisation plus limitée de cations et d'anions.

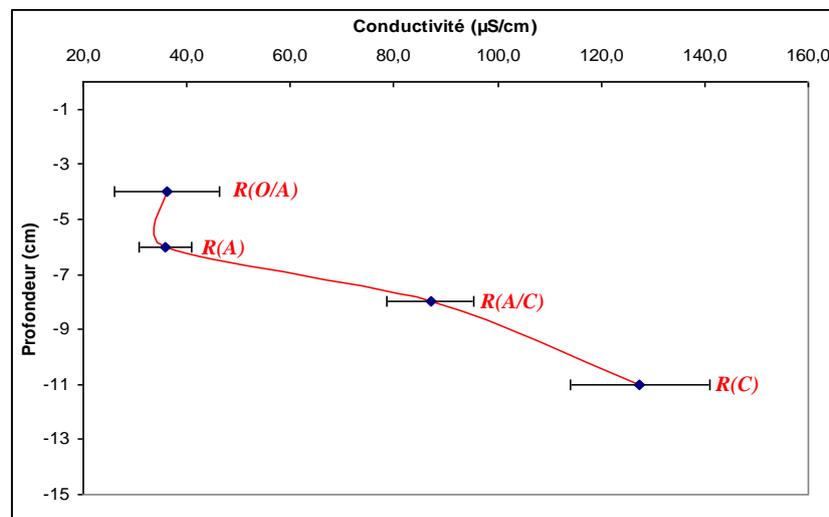


Figure III.8. Valeur moyenne de la conductivité électrique des solutions de sol dans chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.

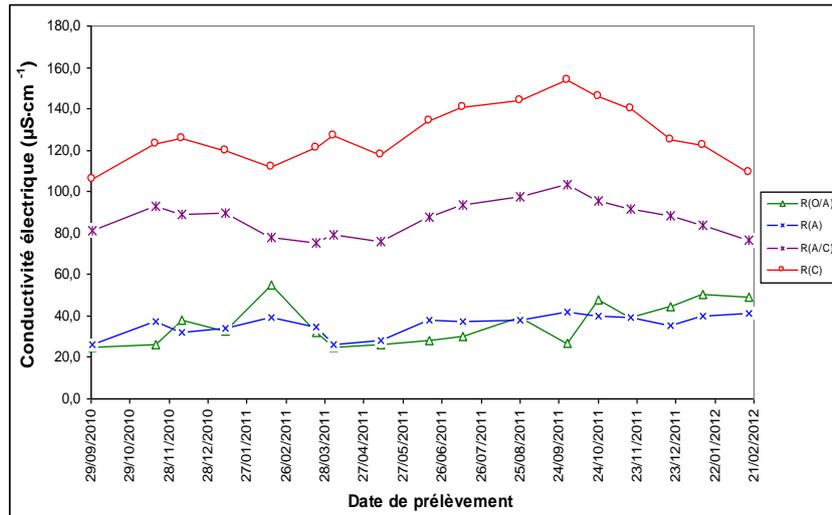


Figure III.9. Evolution de la conductivité électrique des solutions de sol dans chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement

Les variations temporelles de conductivité électrique des solutions de sol prélevée par chaque Rhizon, présentées dans la figure III.9, montrent une similitude de variation pour le Rhizon R(A/C) et R(C). De plus, la figure III.9 met en évidence des conductivités électriques de même ordre de grandeur pour les solutions de sol extraites dans les Rhizons R(O/A) et R(A).

#### 1.4. Turbidité

Dans cette étude, la turbidité des solutions de sol prélevées par les Rhizons augmente spatialement de l'horizon C vers l'horizon A (Figure III.12). Dans R(C), les solutions de sol ont une valeur aux alentours de 0,24 ( $\pm 0,12$ ) NTU. Cette valeur est en moyenne de 0,23 ( $\pm 0,10$ ) NTU dans R(A/C) et de 0,55 ( $\pm 0,23$ ) NTU dans R(A). Quant aux solutions de sol dans R(O/A), elles ont la valeur moyenne la plus importante ( $1,05 \pm 0,38$  NTU), comparée à la turbidité des solutions de sol dans les autres Rhizons. Alors que l'ensemble des mesures de pH, Eh et conductivité montraient une plus forte charge en protons et ions (donc en espèces dissoutes) dans les horizons les plus profonds, la mesure de turbidité met en évidence une prédominance de particules (matières en suspension et colloïdes) dans les horizons de surface. Cette différence peut être liée à la nature même du sol dans chacun des horizons : moins dense et plus riche en matière organique en surface donc plus susceptible de se désagréger et de libérer des macromolécules organiques de type substances humiques qui génèrent une turbidité plus élevée.

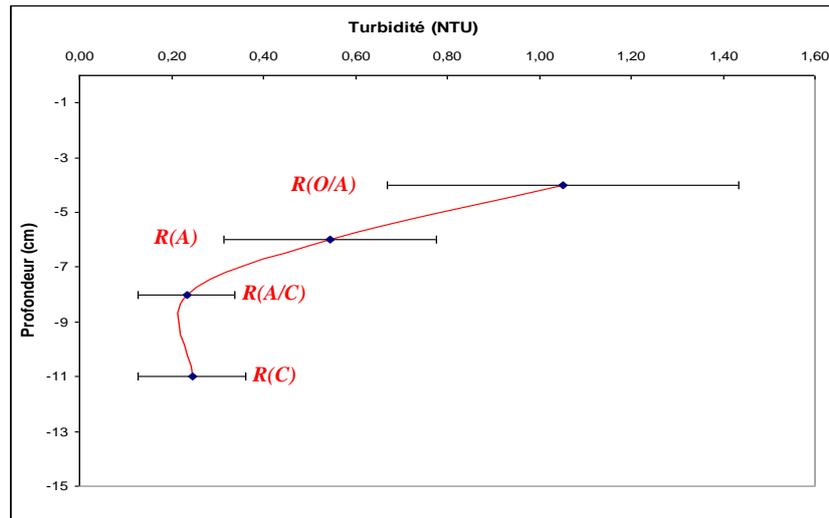


Figure III.10. Valeur moyenne de la turbidité des solutions de sol dans chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.

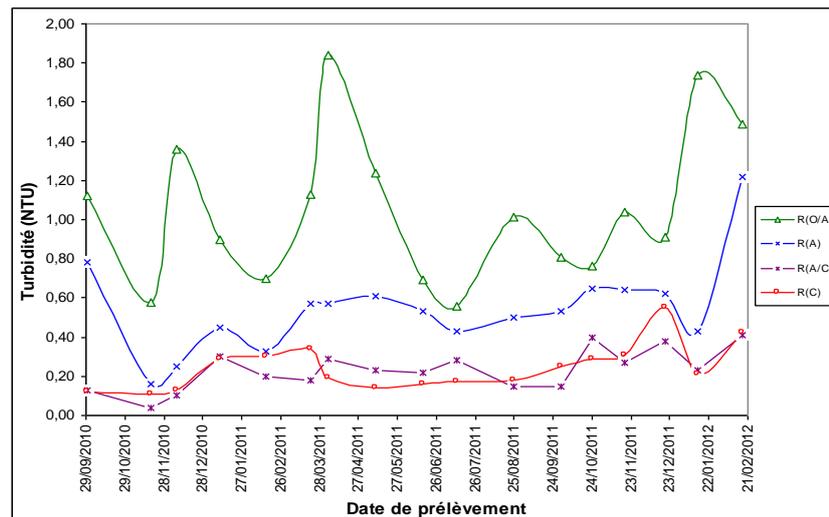


Figure III.11. Evolution de la turbidité des solutions de sol dans chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement

Les courbes d'évolution de turbidité des solutions de sol prélevées au cours du temps pour chaque Rhizon (Figure III.11), traduisent une forte variabilité temporelle de turbidité et une importante charge en colloïdes pour l'horizon R(O/A), évolution certainement liée à des phénomènes météorologiques extérieurs qui jouent un rôle sur le comportement des premiers centimètres du sol. A cela s'ajoute la composition même du sol qui joue un rôle sur la mise en suspension de colloïdes organiques.

**I.5. Indice SUVA**

Les valeurs moyennes des indices SUVA des solutions de sol (ratio (Abs UV<sub>254nm</sub>/COD) traduisant l'aromaticité des molécules organiques présentes dans la solution) sont présentées dans la figure III.13. On observe que l'indice SUVA qui est en moyenne de 21,4 (±4,3) cm<sup>-1</sup>·gC<sup>-1</sup>·L pour R(C), augmente progressivement vers la surface en atteignant 47,4 (±7,5) cm<sup>-1</sup>·gC<sup>-1</sup>·L pour R(O/A), en passant par la valeur moyenne de 23,4 (±5,4) cm<sup>-1</sup>·gC<sup>-1</sup>·L pour R(A/C) et 42,8 (±8,9) cm<sup>-1</sup>·gC<sup>-1</sup>·L pour R(A). Cette diminution de l'indice SUVA avec la profondeur traduit une diminution du caractère aromatique des molécules organiques avec la profondeur. De nombreux auteurs (Malcolm et McCarthy, 1992 ; Lagier, 2000 ; Croué et al., 2003 ; Berthe et al., 2008 ; Labanowski et Feuillade, 2009 ; Labanowski et Feuillade, 2011 ; Parodi et al., 2011) ont montré que l'indice SUVA est directement relié au caractère hydrophobe des composés organiques et que plus le caractère humique des composés organiques est marqué plus l'indice SUVA augmente. On peut donc imaginer que les solutions de surface sont majoritairement composées de substances organiques de type humique (acides humiques et fulviques), plus hydrophobes et plus aromatiques que les composés organiques présents dans la profondeur du sol.

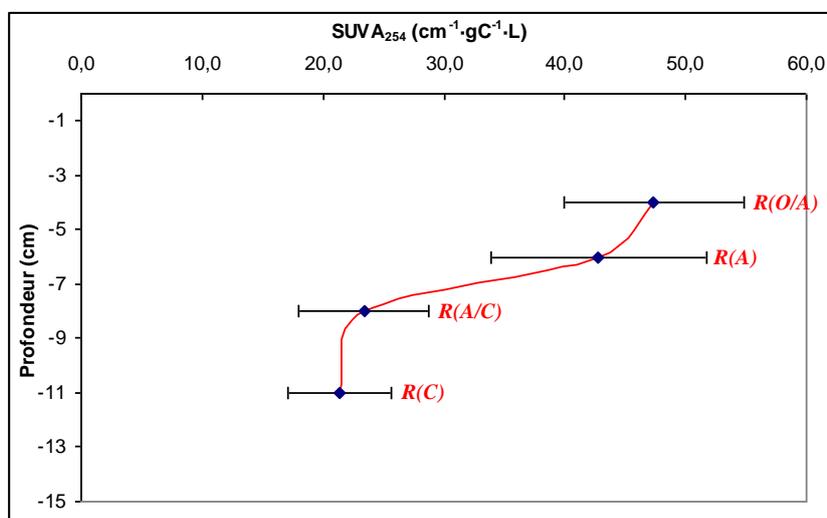


Figure III.12. Valeur moyenne de l'indice SUVA<sub>254</sub> des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur

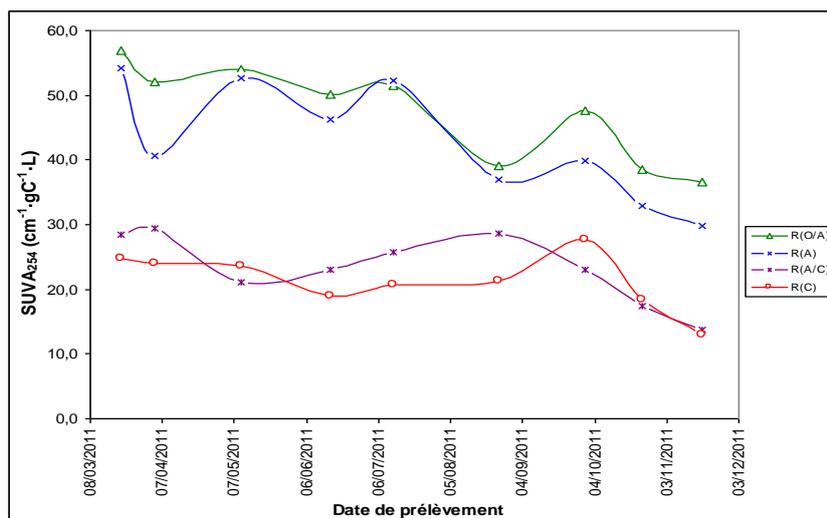


Figure III.13. Evolution de l'indice  $SUVA_{254}$  des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement

La figure III.13 montre l'évolution de l'indice  $SUVA_{254}$  des solutions de sol dans chaque Rhizon au cours du temps (période entre mars 2011 et novembre 2011 présentée). On constate tout d'abord des ordres de grandeur similaires pour d'une part l'indice SUVA des solutions de sol de R(O/A) et de R(A) et d'autre part entre les solutions de sol de R(A/C) et de R(C), et ce quelle que soit la période de l'année. On observe qu'il y a une évolution de la nature des composés organiques des solutions de sol à la fois avec la profondeur et avec la saison. Alors que les paramètres physico-chimiques ne mettaient pas en évidence de véritables variations saisonnières (surtout pour les horizons les plus profonds), l'indice SUVA exprime des différences en fonction des saisons. Il semblerait que durant les mois de printemps et d'été la matière organique mobilisée soit plus aromatique que lors des périodes hivernales. Cette évolution peut éventuellement se corrélérer à des périodes plus ou moins pluvieuses qui peuvent diluer ou modifier les caractéristiques de la solution de sol en surface. Cependant cette évolution est aussi observée en profondeur et pourrait éventuellement traduire une réactivité saisonnière du sol vis-à-vis de ses composés organiques. On constate que les valeurs de SUVA, même si elles atteignent des valeurs supérieures à  $40 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{L}$  dans les solutions de surface ne traduisent pas un état très humifié du sol. En effet des auteurs (Malcolm et McCarthy, 1992 ; Lagier, 2000 ; Croué et al., 2003 ; Berthe et al., 2008 ; Labanowski et Feuillade, 2009 ; Labanowski et Feuillade, 2011 ; Parodi et al., 2011) ont montré que dans des eaux riches en acides humiques les valeurs de SUVA se rapprochent de  $80 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{L}$  et que des solutions riches en acides fulviques ont des SUVA proches de  $60 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{L}$ . Les

solutions de sol traduisent donc un état humifié de la matière organique mais correspondant à un sol encore jeune.

## II. Composition chimique des solutions de sol

Pour les éléments chimiques des solutions de sol (filtrées à 0,45  $\mu\text{m}$ ), l'accent sera mis, comme pour les propriétés physico-chimiques et chimiques des solutions de sol, sur l'évolution spatio-temporelle de leur concentration.

### II.1. Si, Al et Fe

#### II.1.1. Si

La figure et présente les variations à la fois spatiales (Figure III.14) et temporelles (Figure III.15) de la concentration en Si dans les solutions de sol de chaque Rhizon. Spatialement, une variation nette est marquée entre R(C) et les autres Rhizons. Cette évolution est la même que celle observée lors de la mesure de conductivité (figure III.6).

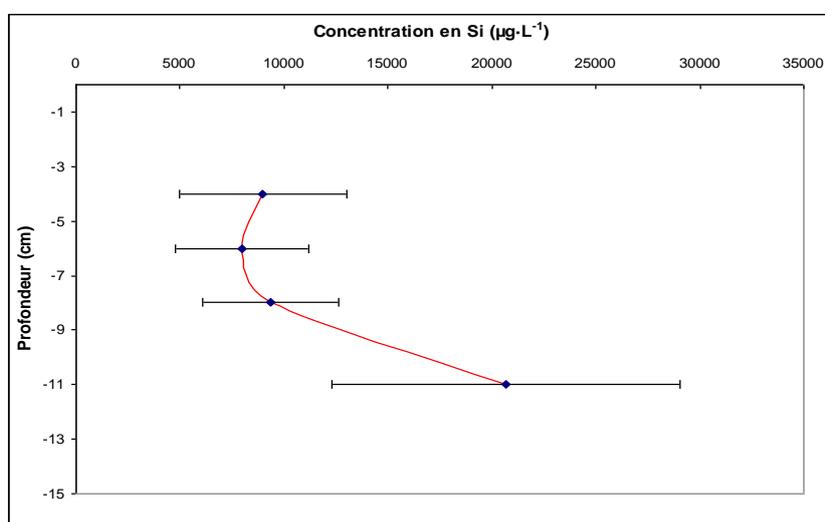


Figure III.14. Valeur moyenne de la concentration en Si des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur

La concentration moyenne en Si est relativement importante, 20670 ( $\pm 8374$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en profondeur (R(C)), puis cette concentration diminue presque de moitié et atteint 9372 ( $\pm 3271$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans R(A/C), puis 7971 ( $\pm 3207$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans R(A). Elle augmente ensuite légèrement

jusqu'à  $8980 (\pm 4029) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans R(O/A) (horizon le plus près de la surface et subissant les fluctuations liées aux conditions extérieures).

Dans le temps (Figure III.15), on constate que, dans le R(C), il y a de fortes variations de la concentration en Si (de  $10770$  à  $32895 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

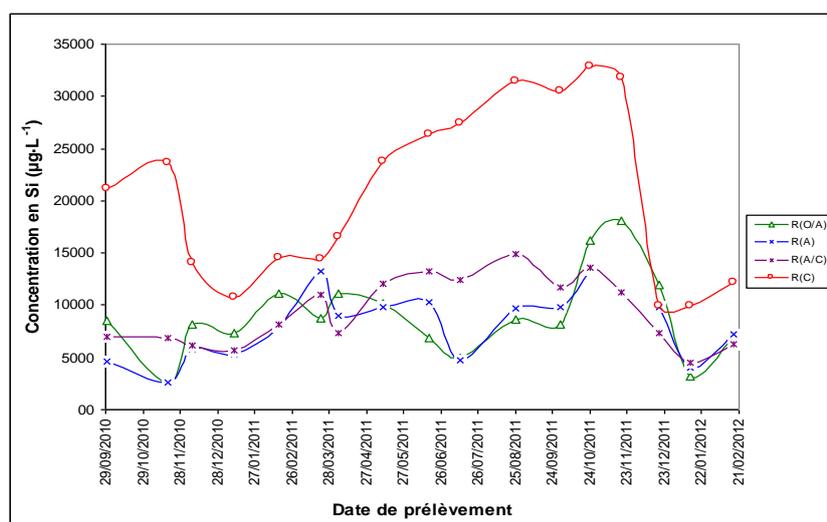


Figure III.15. Evolution de la concentration en Si des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.

En remontant vers la surface, on observe une variation similaire dans le R(A/C) qui fluctue entre  $4486$  (janvier 2012) à  $14919 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (août 2011). Dans les deux autres Rhizons qui sont plus près de la surface, leurs variations sont plutôt irrégulières et moins marquées: dans le R(A), la concentration en Si varie entre  $2630 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (novembre 2010) et  $13395 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (octobre 2011), alors que dans le R(O/A), cette concentration est dans la gamme de  $2470 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (novembre 2010) et  $18089 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (novembre 2011).

### II.1.2. Al

La concentration moyenne en Al des solutions de sol a une évolution spatiale comparable à celle de Si au long du profil de sol (Figure III.16). L'Aluminium a une concentration importante ( $457 \pm 97$ ) dans le R(C), puis en allant vers la surface, elle diminue fortement dans le R(A/C) ( $106 \pm 23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et dans le R(A) ( $91 \pm 19 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), et après elle augmente légèrement à  $151 (\pm 19) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le R(O/A).

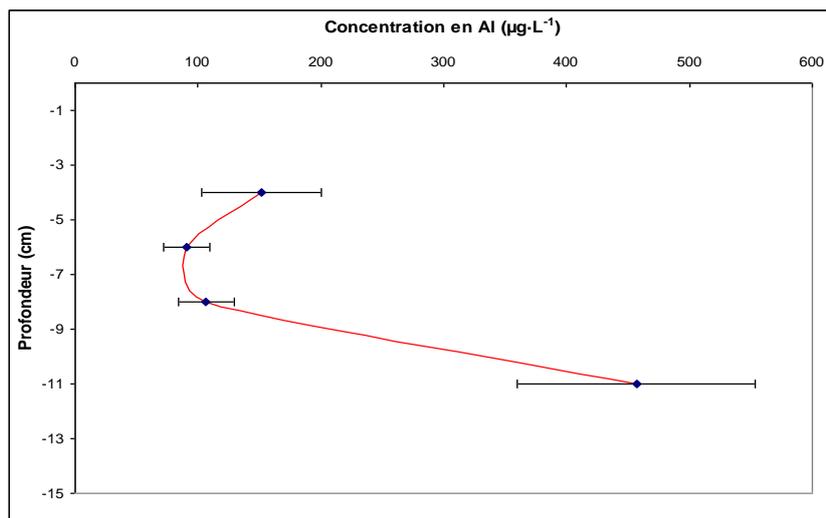


Figure III.16. Valeur moyenne de la concentration en Al des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.

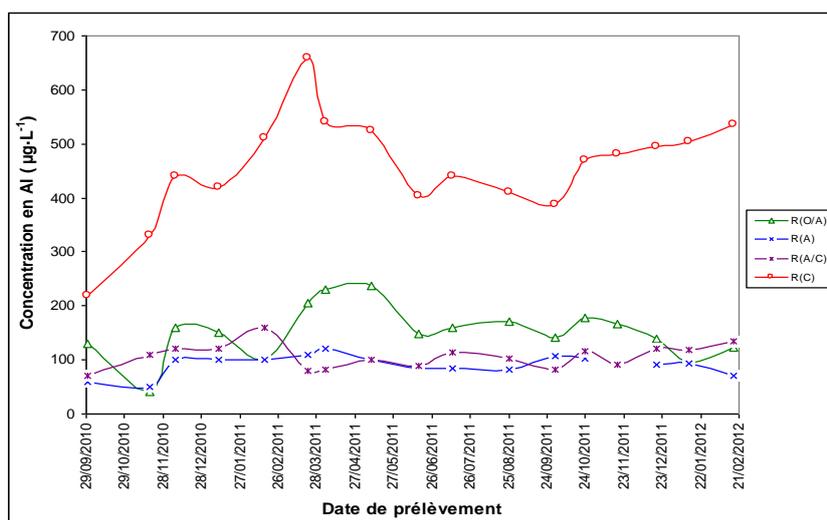


Figure III.17. Evolution de la concentration en Al des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.

L'évolution temporelle de la concentration en Al des solutions de sol (Figure III.17) montre un pic de concentration dans le R(C) au mois de mars 2011 ( $660 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et une concentration minimale au mois de septembre 2010 ( $220 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Dans les trois autres Rhizons, les variations sont aussi fortes en amplitudes mais les valeurs restent toujours inférieures à celle de R(C) d'un facteur d'environ 5. Par exemple, dans le R(A/C), la concentration varie entre 70 (septembre 2010) à  $160 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (février 2011); dans le R(A), la gamme de variation est de 50 (novembre 2010) à  $335 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (juillet 2011); dans le R(O/A), cette variation est de 40 (novembre 2010) à  $238 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (mai 2011).

II.1.3. Fe

On observe tout d'abord une absence de Fe dans des solutions de sol en profondeur (R(C) et R(A/C)) durant la période de suivi *in situ* (Figure III.18), ou alors cette valeur est indétectable par la méthode analytique (ICP-MS, la limite de détection pour le Fe étant de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Par contre, dans les horizons de surface, le Fe est bien présent dans les solutions de sol: dans le R(A), sa concentration moyenne est de  $210 (\pm 64) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ; dans le R(O/A), cette concentration augmente à  $536 (\pm 192) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'évolution des concentrations en fer en fonction de la profondeur est inversement proportionnelle à celle de la conductivité. On peut donc en conclure que soit le fer n'est pas présent dans la solution sous une forme soluble et ionique, soit sa concentration n'est que minime par rapport aux autres ions et donc n'influence pas les variations de conductivité.

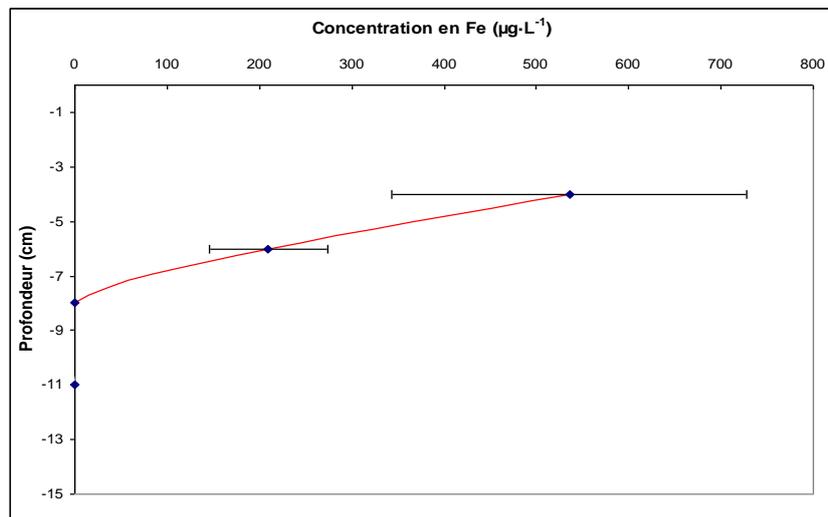


Figure III.18. Valeur moyenne de la concentration en Fe des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.

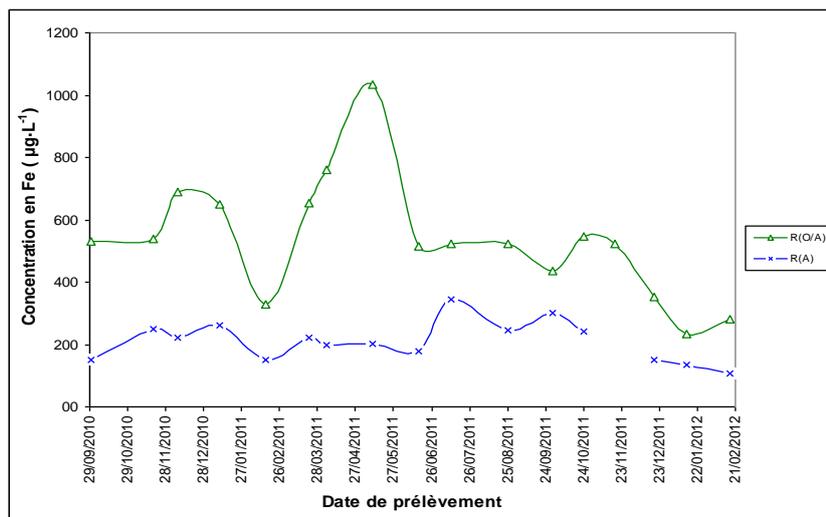


Figure III.19. Evolution de la concentration en Fe des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.

Les concentrations en Fe présentées dans la figure III.19, varient beaucoup plus pour les solutions de sol prélevées dans le R(O/A) que dans le R(A). Dans le R(O/A), le pic de concentration apparaît au mois de mai 2011 ( $1033 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et la concentration minimale est au mois de janvier 2012 à  $234 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dans le R(A), le Fe est plus concentré dans la solutions de sol au mois de juillet 2011 avec une concentration de  $345 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , et moins concentré au mois de février 2012 avec une concentration de  $106 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Les résultats tendent à montrer que les teneurs en Si et Al dans les solutions de sol suivent la même évolution spatio-temporelle. Seul l'horizon C se distingue des autres horizons ((A/C), (A), (O/A)) qui présentent des ordres de grandeur identiques de leurs concentrations dans les solutions de sols. L'horizon le plus profond (C) contient les concentrations les plus élevées (respectivement 2 fois plus concentrées que pour les autres horizons pour Si et 5 fois plus pour Al). Ces différences ne peuvent pas s'expliquer par une différence de concentration dans la phase solide (sol) puisque le ratio liquide/solide (L/S) (calculé à partir des données du tableau III.2 correspondant au pourcentage de Si ou Al dans l'horizon pour la valeur de S et à partir des valeurs mesurées dans la solution pour la valeur de L) montrent des fluctuations fortes qui ne peuvent pas expliquer une dissolution de Si et Al proportionnelle à leur teneur initiale dans le sol. Ce transfert de la phase solide vers la phase liquide qui se fait différemment entre l'horizon le plus profond et les autres horizons pourra peut-être s'expliquer par une caractérisation minéralogique des solutions de sol. Les évolutions de pH entre la surface et la profondeur pourraient favoriser la mobilisation d'Al et de Si puisque

c'est en profondeur que les pH sont les plus faibles et donc les cations métalliques sont les plus solubles. Dans l'horizon C, qui correspond à l'horizon d'altération du matériau parental, les minéraux primaires comme les feldspaths/plagioclases (riches en Si et Al) ou encore la muscovite s'altèrent en formant des minéraux secondaires comme les argiles, et en parallèle un relargage de ces éléments peut se faire sous forme d'espèces solubles. Ceci induit potentiellement des teneurs en ces éléments plus élevées dans cet horizon que dans les autres. Le fer a un comportement différent de celui d'Al et Si puisqu'il n'est pas mobilisé dans les horizons les plus profonds. On peut suspecter à ce stade un lien entre les teneurs en fer transférées dans la solution et les teneurs en matières organiques présentes dans le milieu, puisque c'est justement dans les horizons supérieurs que les teneurs en matières organiques dans les sols sont les plus élevées. Il est donc nécessaire de mesurer les quantités de Carbone Organique dissous présent dans les solutions de sols sachant qu'il a été observé que les composés organiques les plus aromatiques et les plus hydrophobes sont généralement présents dans les horizons supérieurs. Ces composés ont la capacité de se complexer fortement avec le fer et ainsi favoriser sa mobilité (Kretzschmar et Sticher, 1997 ; Kabata-Pendias, 2011). Les plus faibles valeurs de pH en profondeur ne semblent pas favoriser la solubilisation du fer. Ce ne sont pas les réactions acido-basiques qui gèrent les équilibres dans ce cas. Potentiellement il sera intéressant de regarder la stabilité des phases solides dans la solution du sol au cours de la pédogénèse : dissolution de phase contenant du fer comme la scorodite, oxyhydroxydes de fer ou la symplésite.

## **II.2. Sulfates et COD**

### **II.2.1. Sulfates**

L'évolution de la concentration en sulfates des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la profondeur est présentée dans la figure III.20. On observe que la concentration en sulfates des solutions de sol diminue progressivement de l'horizon C vers l'horizon A. Dans le R(C), la concentration moyenne en sulfates est de  $25,7 (\pm 4,8) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , cette concentration décroît à  $17,1 (\pm 3,4) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le R(A/C) et à  $4,8 (\pm 1,4) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le R(A), puis dans le R(O/A) elle ne reste plus que  $2,6 (\pm 0,9) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'évolution de cette concentration est similaire à celle de la conductivité. Les sulfates associés aux ions aluminium et silicium peuvent générer une conductivité à la solution et imposer son évolution dans les solutions de sols.

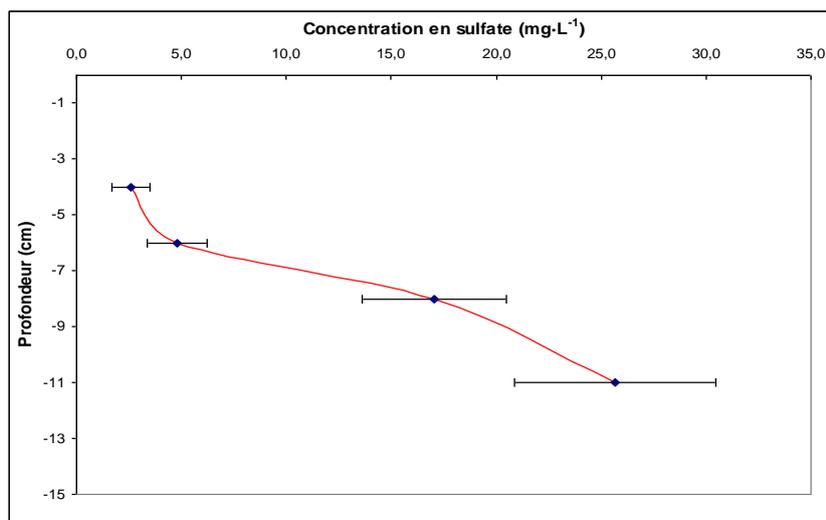


Figure III.20. Valeur moyenne de la concentration en sulfates des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.

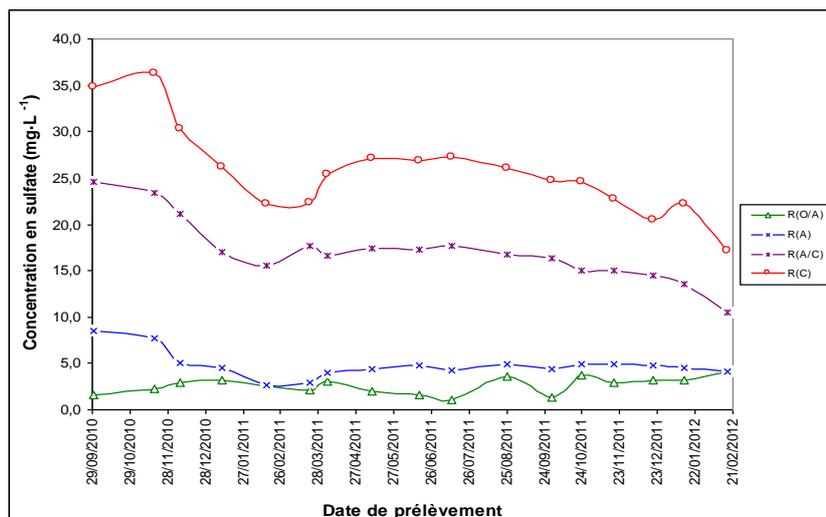


Figure III.21. Evolution de la concentration en sulfate des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.

La concentration en sulfates des solutions de sol dans le R(A/C) suit la même évolution temporelle que celle dans le R(C) (figure III.21). Globalement, cette concentration diminue au fil du temps dans ces deux Rhizons d'un facteur d'environ 1,5 et varie de 35 à 25 mg·L<sup>-1</sup> pour R(C) et de 17 à 10 mg·L<sup>-1</sup> pour R(A/C) . Pour les deux autres Rhizons qui sont plus près de la surface, ils varient peu en fonction du temps. La valeur moyenne est d'environ 5 mg·L<sup>-1</sup> pour R(A) et 2 mg·L<sup>-1</sup> pour R(O/A). Les plus fortes concentrations en sulfates dans la solution du sol observées dans l'horizon C et à l'interface des horizons A et C traduisent une mobilisation

de cet élément lors de la pédogenèse ceci peut provenir de la dissolution par exemple de l'anglésite qui n'est observée en DRX que dans le matériau parental.

### II.2.2 COD

L'évolution spatiale de la concentration en COD (Figure III.22) montre une concentration importante en COD dans l'horizon de surface (R(O/A)), qui décroît en profondeur. Dans R(O/A), la concentration moyenne en COD est de  $22,2 (\pm 6,3) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , puis elle diminue à  $12,8 (\pm 3,6) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le R(A), et finalement atteint une valeur de même ordre dans le R(A/C) ( $3,9 \pm 2,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et dans le R(C) ( $3,2 \pm 2,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Les concentrations en COD sont directement liées aux teneurs en matière organique dans chaque horizon et la forte mobilisation de carbone organique dans les horizons de surface peut s'expliquer par de la simple solubilisation et à la décomposition de la litière qui libère différents types de molécules organiques comme des acides organiques ...

Le ratio liquide/solide (L/S) déterminé entre les concentrations moyennes mesurées dans la solution de sol et la teneur en  $C_{\text{org}}$  dans le sol (tableau III.1) pour chaque horizon reste constant quelle que soit la profondeur, signe d'un lien direct entre la teneur dans le solide et sa capacité à mobiliser les composés organiques dans la solution. De plus, le lien entre les concentrations en fer (figure III.18) et les valeurs de COD dans les différentes solutions de sols est bien établi. L'évolution du pH n'est pas directement corrélée à celle de la teneur en COD.

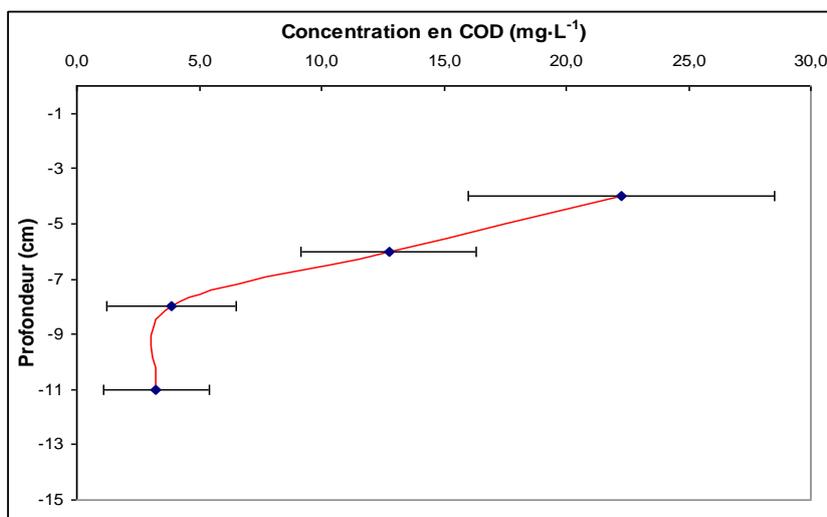


Figure III.22. Valeur moyenne de la concentration en COD des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.

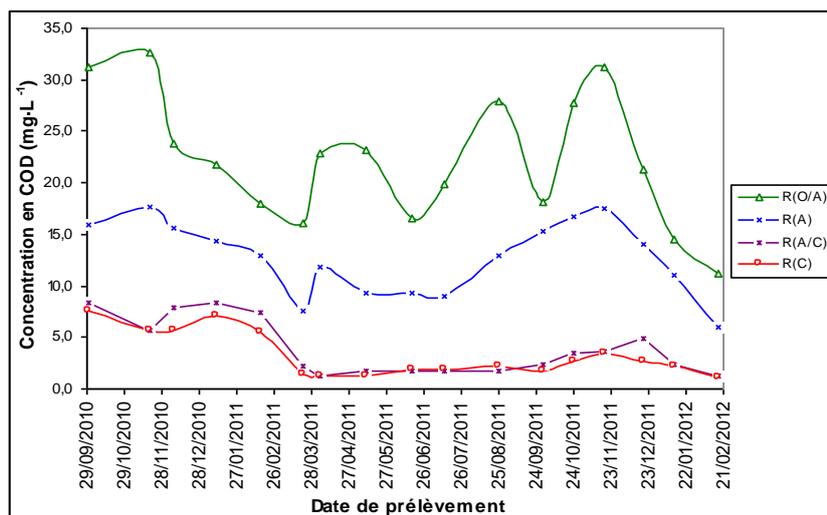


Figure III.23. Evolution de la concentration en COD des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.

Une évolution temporelle de la concentration en COD (Figure III.23) a aussi été mise en évidence, principalement pour les solutions de sol extraites dans les horizons organique et organo-minéral. Les plus fortes variations sont remarquées pour R(O/A) et pour R(A) : ces fluctuations peuvent être liées aux conditions météorologiques (dilutions) et aux évolutions saisonnières (température), les horizons de surface étant les plus sensibles à ce type de variations.

### II.3. Pb, As et Sb

#### II.3.1. Pb

L'évolution de la concentration en Pb des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la profondeur est présentée figure III.24. On constate une concentration moyenne en Pb très élevée de 2844 ( $\pm 559$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour R(C), puis cette concentration diminue fortement à 96,1 ( $\pm 20,2$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour R(A/C) et il ne reste en moyenne plus que 14,4 ( $\pm 7,0$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et 21,2 ( $\pm 11,2$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de Pb dans les solutions de sol du R(A) et R(O/A).

Mais alors que les concentrations en Pb varient d'environ 7000 à 21000  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (soit un ratio de 3 entre la surface et la profondeur) dans la phase solide (tableau III.1), ces concentrations dans la phase liquide varient d'un facteur allant jusqu'à 200. La solubilisation, même si elle est favorisée en profondeur où les pH sont plus acides, n'explique pas à elle seule les évolutions de concentration. La mobilisation du plomb est réduite dans les horizons de surface

du fait de la présence de la matière organique et de certaines phases secondaires du sol comme les oxyhydroxydes de fer qui ont une forte capacité de rétention de cet élément. L'étude minéralogique devrait apporter des informations complémentaires.

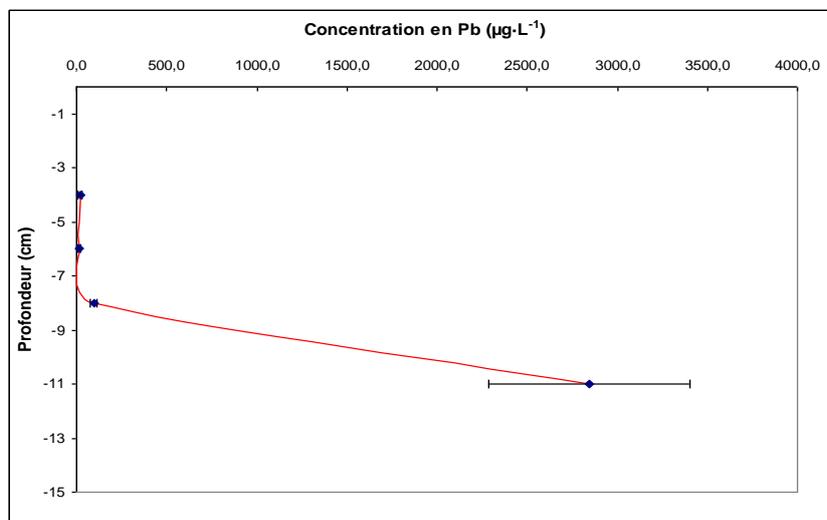


Figure III.24. Valeur moyenne de la concentration en Pb des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.

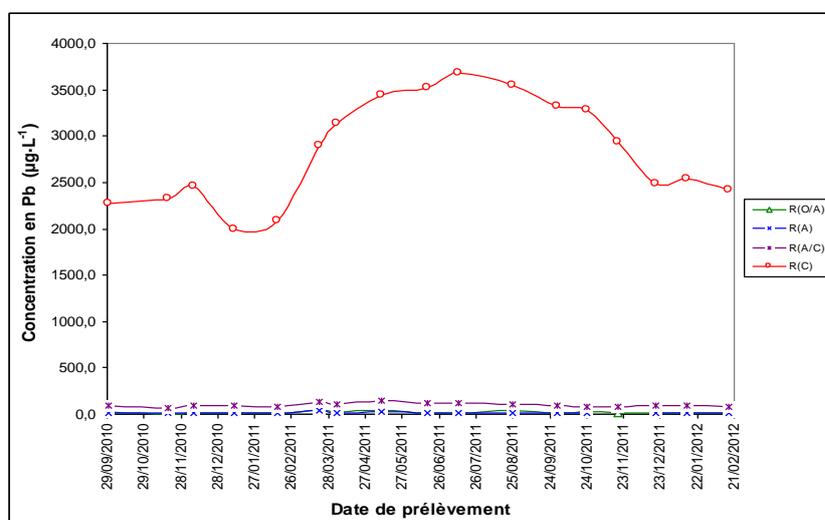


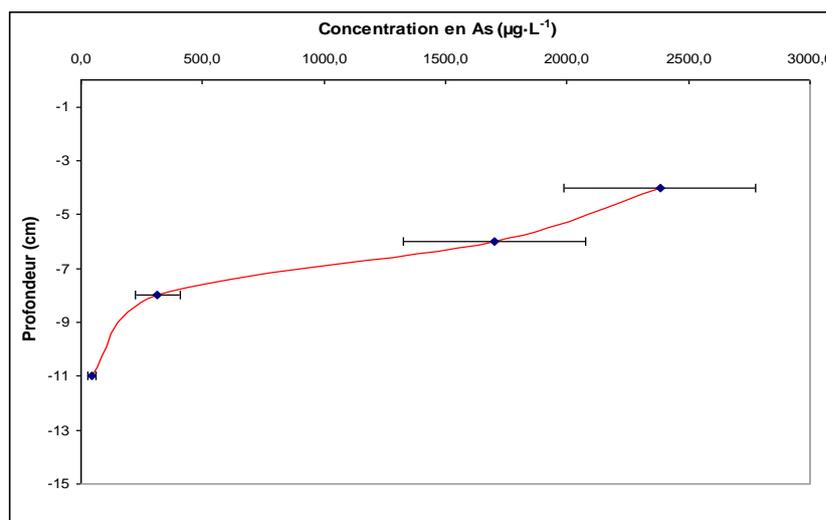
Figure III.25. Evolution de la concentration en Pb des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.

En terme d'évolution temporelle, la variation de la concentration en Pb dans les solutions de sol du R(C) est cyclique dans l'année (Figure III.25): cette concentration est faible au mois de janvier 2011 ( $1991,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), puis elle croît au fil du temps et atteint la concentration maximale au mois de juillet 2011 ( $3685,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), ensuite elle décroît et revient au mois de janvier 2012 au même niveau qu'au départ. Cette évolution temporelle dans les trois autres

Rhizons est similaire. Pour R(A/C), la concentration en Pb varie entre  $69,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (février 2011) et  $146,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (mai 2011) ; pour R(A), la gamme de concentration varie de  $6,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (février 2011) à  $35,0 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (mars 2011) ; pour R(O/A), la concentration en Pb fluctue entre  $5,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (novembre 2010) et  $20,6 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (mars 2011).

### II.3.2. As

L'évolution spatiale de la concentration en As (Figure III.26) des solutions de sol augmente progressivement de l'horizon le plus profond vers l'horizon de surface. En effet, la concentration moyenne en As est de  $46,1 (\pm 15,9) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans R(C), le Rhizon le plus profond. Ensuite, cette concentration augmente progressivement jusqu'à  $2382,7 (\pm 394,3) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans R(O/A), le Rhizon installé le plus près de la surface. Les concentrations dans R(A/C) et dans R(A), deux Rhizons intermédiaires, sont respectivement de  $315,0 (\pm 93,3) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et de  $1702,7 (\pm 374,2) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette évolution est identique à celle du carbone organique et du fer.



*Figure III.26. Valeur moyenne de la concentration en As des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.*

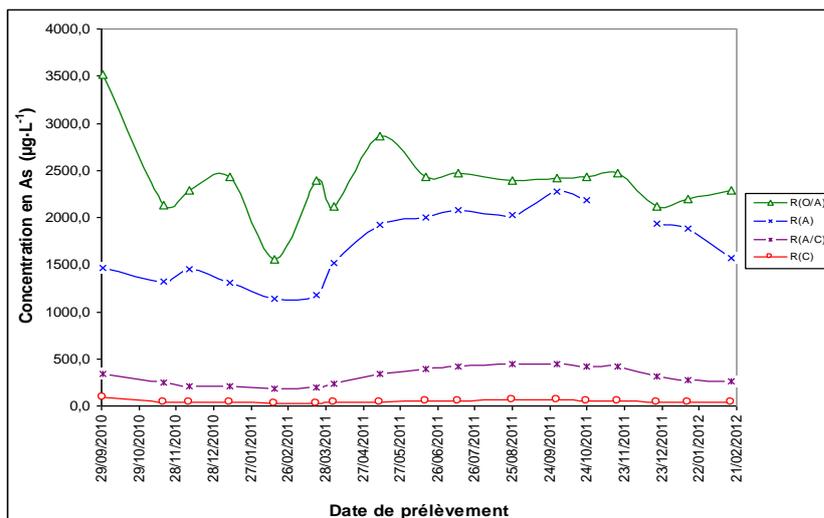


Figure III.27. Evolution de la concentration en As des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.

Si l'on regarde l'évolution temporelle de la concentration en As des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction du temps (Figure III.27), on constate qu'elle varie très peu dans le R(C) (de 27,0 à 91,0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), et elle a également une petite variation dans le R(A/C) (de 188,0 à 447,6  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). En revanche, la variation est plus marquante dans les deux Rhizons de surface. La plus grande variation se trouve dans le R(O/A) et particulièrement pendant la période de septembre 2010 (3519,0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à mai 2011 (2868,4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) avec une plus faible concentration au mois de février (1558,0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Après le mois de mai 2011, cette concentration se stabilise entre 2111,2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (décembre 2011) et 2464,4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (novembre 2011). Dans le R(A), cette concentration varie entre 1134,0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (février 2011) et 2277,6  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (septembre 2011). Les variations de concentration dans ces deux Rhizons près de la surface montre que la solubilisation de l'As est plus sensible dans les horizons de surfaces dans lesquels le changement des conditions extérieures est plus marqué.

### II.3.3. Sb

L'évolution spatiale de la concentration en Sb des solutions de sol est montrée en Figure III.28. Le Sb a une concentration moyenne de 45,7 ( $\pm 10,1$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans R(C) et cette concentration diminue à 13,0 ( $\pm 3,7$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans R(A/C), ensuite elle s'accroît à 41,4 ( $\pm 11,3$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans R(A) et atteint jusqu'à 76,8 ( $\pm 18,2$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans R(O/A) qui devient la concentration la plus élevée de ces quatre Rhizons. L'évolution de la concentration en Sb dans la solution de sol R(C) de l'horizon le plus profond est étonnante. On s'attendait à une évolution identique à celle de l'arsenic et ce n'est pas le cas, cet élément est davantage

mobilisé dans la profondeur et passe par un minimum dans l'horizon (A/C). L'hypothèse émise est la suivante : il y aurait plusieurs phases porteuses d'antimoine et d'arsenic.

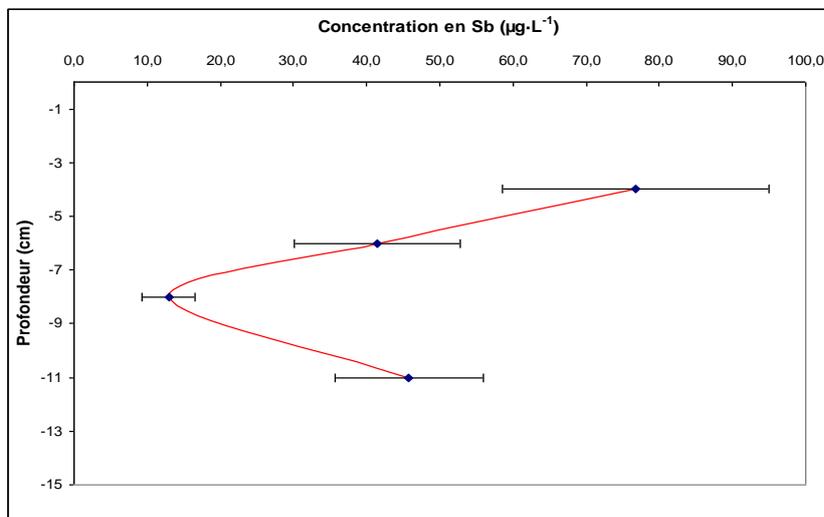


Figure III.28. Valeur moyenne de la concentration en Sb des solutions de sol de chaque Rhizon avec l'écart-type en fonction de la profondeur.

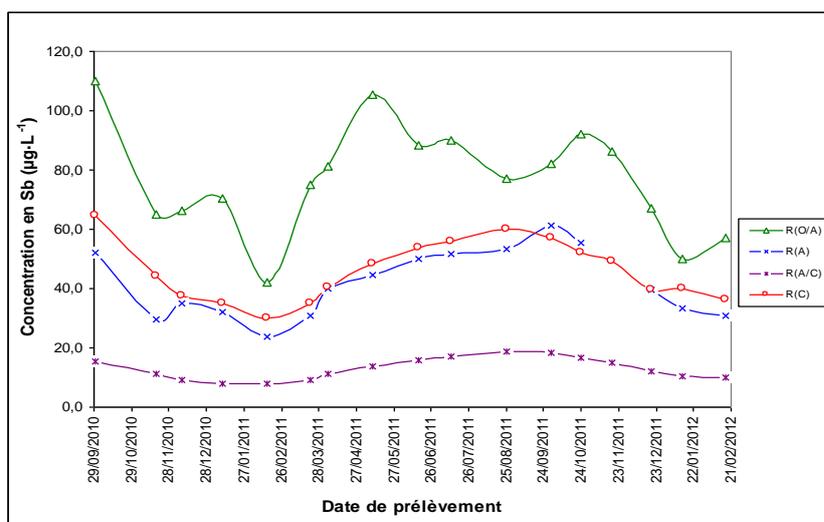


Figure III.29. Evolution de la concentration en Sb des solutions de sol de chaque Rhizon en fonction de la date de prélèvement.

Contrairement à l'évolution spatiale, l'évolution temporelle de la concentration de ces deux métalloïdes (Sb et As) dans les solutions de sol de chaque Rhizon (Figure III.29) est similaire : les valeurs extrêmes de la concentration de ces deux métalloïdes apparaissent toujours au même moment quelle que soit la profondeur. On peut imaginer que les fluctuations sont plus liées à des difficultés d'échantillonnage et de représentativité de la

mesure qu'à de véritables fluctuations au sein du système sauf peut-être en surface où l'environnement extérieur peut jouer un rôle.

### ***III. Caractérisation minéralogique des solutions de sol prélevées par chaque Rhizon***

#### **III.1. Rappel sur le mode opératoire**

Des observations et des analyses au Microscope Électronique à Balayage ou en Transmission couplé à la Spectrométrie d'Émission X Dispersive en Energie (MEB ou MET-EDS) ont été réalisées sur des solutions de sol prélevées *in situ* par les différents Rhizons à divers période de l'année. Les solutions de sol, sans aucun traitement préalable afin de ne pas dénaturer le complexe, ont été déposées sur un support spécifique puis laissées sécher à l'air sous cloche afin d'éviter toute contamination extérieure. Cette étape a pour objectif de mettre en évidence la présence potentielle de phases solides porteuses ou non de métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) et/ou organique dans la solution du sol ainsi que leur évolution au long du profil de sol.

#### **III.2. Identification des phases solides dans la solution du sol par MEB-EDS**

##### **III.2.1. Au niveau de l'horizon C : Rhizon R(C)**

Ce Rhizon a été installé à 11 cm de profondeur dans l'horizon C (cf. Figure III.3). Comme l'on pouvait s'y attendre, les analyses MEB-EDS mettent en évidence la présence de phases solides formant des agrégats de tailles variables (jusqu'à 40 µm). L'ensemble des minéraux retrouvés dans l'horizon C du sol obtenus par DRX (cf. figure III.2) sont présent dans la solution du sol. En effet, le quartz, les feldspaths et les phyllosilicates sont aisément observables (cf. Figure III.30 (c)) en assemblage avec des phases porteuses de métaux et métalloïdes. La Figure 23 est représentative à la fois de l'ensemble des analyses effectuées sur ce Rhizon que du suivi temporel au cours de l'étude. Ceci a permis de mettre en évidence la présence des phases porteuses observées précédemment par DRX dans le sol ou bien complémentaires aux résultats de diffraction comme :

- (i) L'anglésite en assemblage de particules à contraste très brillant (Figure III.30 (a)) de formule générale  $(\text{Pb}_{0,83}\text{S}_{1,06}\text{O}_4)$ ,
- (ii) La beudantite en particules infra micrométriques (Figure III.30 c) en recouvrement sur des particules de quartz (coating). L'analyse chimique de ces beudantites (cf. Beu, Beu\_1 et Beu\_2) a permis de déterminer une formule structurale moyenne présentant un déficit systématique en  $\text{SO}_4^{2-}$  :  $(\text{Pb}_{0,82-0,82}\text{Fe}_{3,27-3,38}(\text{As}_{1,70-1,72}\text{O}_4)(\text{S}_{0,28-0,34}\text{O}_4)(\text{OH})_6)$ . Quelques analyses chimiques ont permis de révéler la présence d'antimoine au sein de la structure de ces beudantites jusqu'à 0,92 % (pourcentage pondéral),
- (iii) La scorodite de formule moyenne  $\text{Fe}_{1,07}\text{As}_{0,96}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pouvant inclure jusqu'à 2,35 % de Pb (pourcentage pondéral),
- (iv) De la simplésite, un arséniate de fer, difficilement observable par diffraction des rayons X du fait de sa structure faiblement cristallisée et de sa taille infra micrométrique (Figure III.30 (b) ; sym\_1 et sym\_2). La formule moyenne est de l'ordre de  $\text{Fe}_{2,99}(\text{As}_{1,00}\text{O}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Comme dans le cas de la beudantite, la simplésite peut être un porteur d'antimoine dans ce sol jusqu'à 0,92 % (pourcentage pondéral),
- (v) Et enfin des oxyhydroxydes de fer riches en As et Pb (5,54 et 1,51% respectivement ; Figure III.30 (d)) en assemblage en forme de bâton d'une longueur de 12  $\mu\text{m}$  en association à de la simplésite en recouvrement sur du quartz.

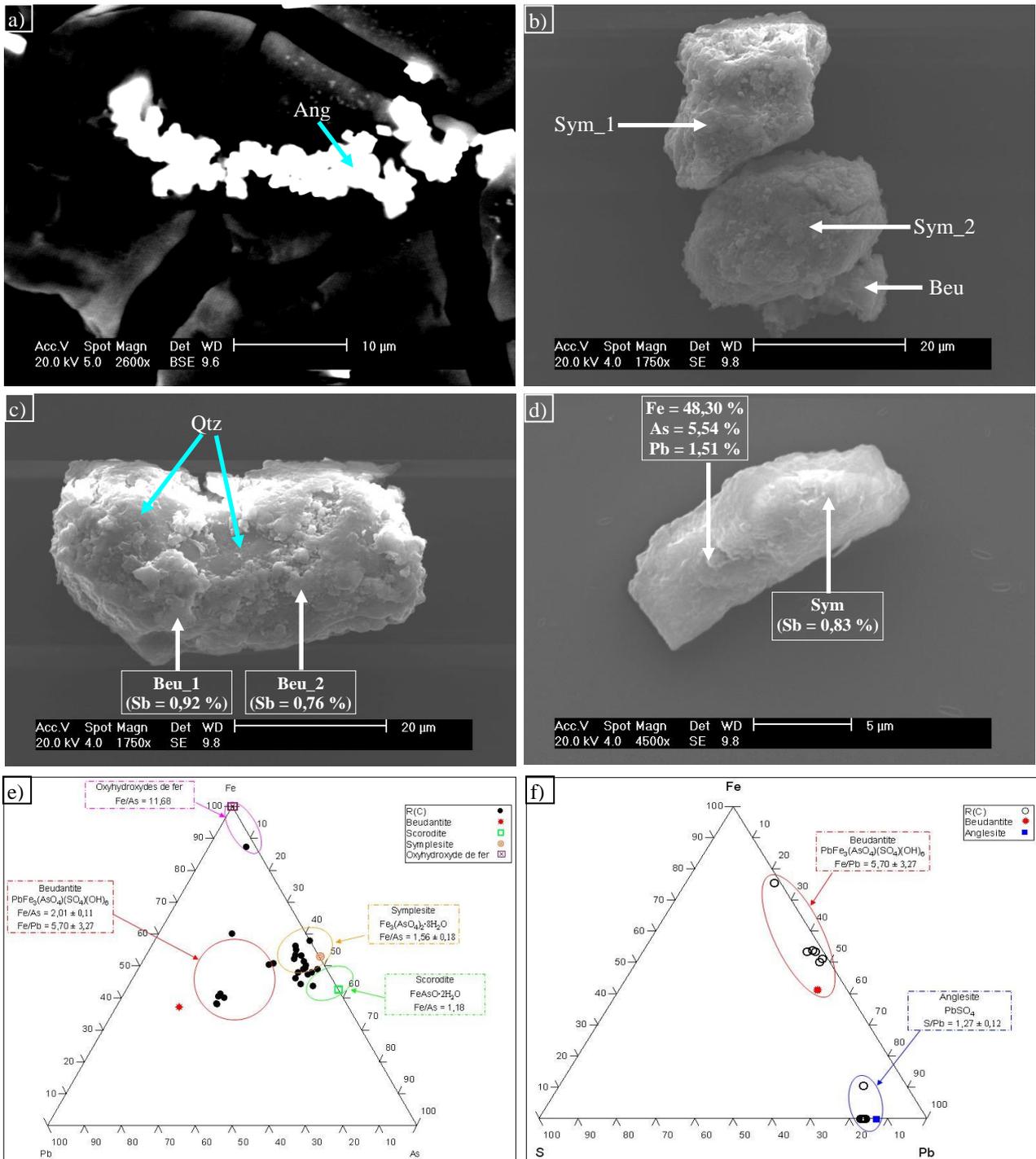


Figure III.30. Clichés MEB des solutions de sol prélevée dans le Rhizon R(C) et diagrammes ternaire de répartition élémentaire dans le système Fe-As-Pb et Fe-Pb-S.

Par contre, il est à noter que la présence de matière organique a été mise en évidence par l'approche microscopique avec la présence de filaments carbonés en association avec les phases minérales. Cette matière organique joue le rôle de liant entre les différentes phases solides et facilite ainsi l'agglomération et leur transfert/transport au sein du solum.

Ainsi la caractérisation par MEB de la solution du sol a permis (i) de mettre en évidence la présence de phases solides dans cet horizon, et (ii) de confirmer que toutes les phases rencontrées dans le sol sont susceptibles de se retrouver sous forme colloïdale.

On peut reporter l'ensemble des analyses chimiques obtenues sur les phases porteuses de métaux et de métalloïdes dans un diagramme ternaire de répartition élémentaire type Fe-As-Pb et Fe-Pb-S (Figures III.30 (e) et (f)). Les phases pures sont également reportées en prenant la chimie théorique de ces minéraux à partir des bases de données minéralogiques. Ainsi, chaque groupe de points est représentatif d'un type de phase porteuse ou d'un mélange entre les pôles théoriques. Ces résultats confirment bien les observations mentionnées précédemment mais aussi que la majorité des phases présentes dans la solution du sol est de la simplésite.

#### III.2.2. Au niveau de la zone de transition entre les horizons A et C : R(A/C)

Ce Rhizon a été installé à 8 cm de profondeur. Les analyses montrent un cortège minéral quasi similaire à celui retrouvé dans le Rhizon R (C) excepté l'absence d'anglésite et une faible proportion d'oxyhydroxydes de Fe-As (Figure III.31). Les analyses EDX mettent en évidence des formules structurales moyenne similaires à celle mentionnées ci-dessus avec cependant une diminution des teneurs en antimoine dans la beudantite puisque aucune analyse n'est supérieure à 0,61% Sb.

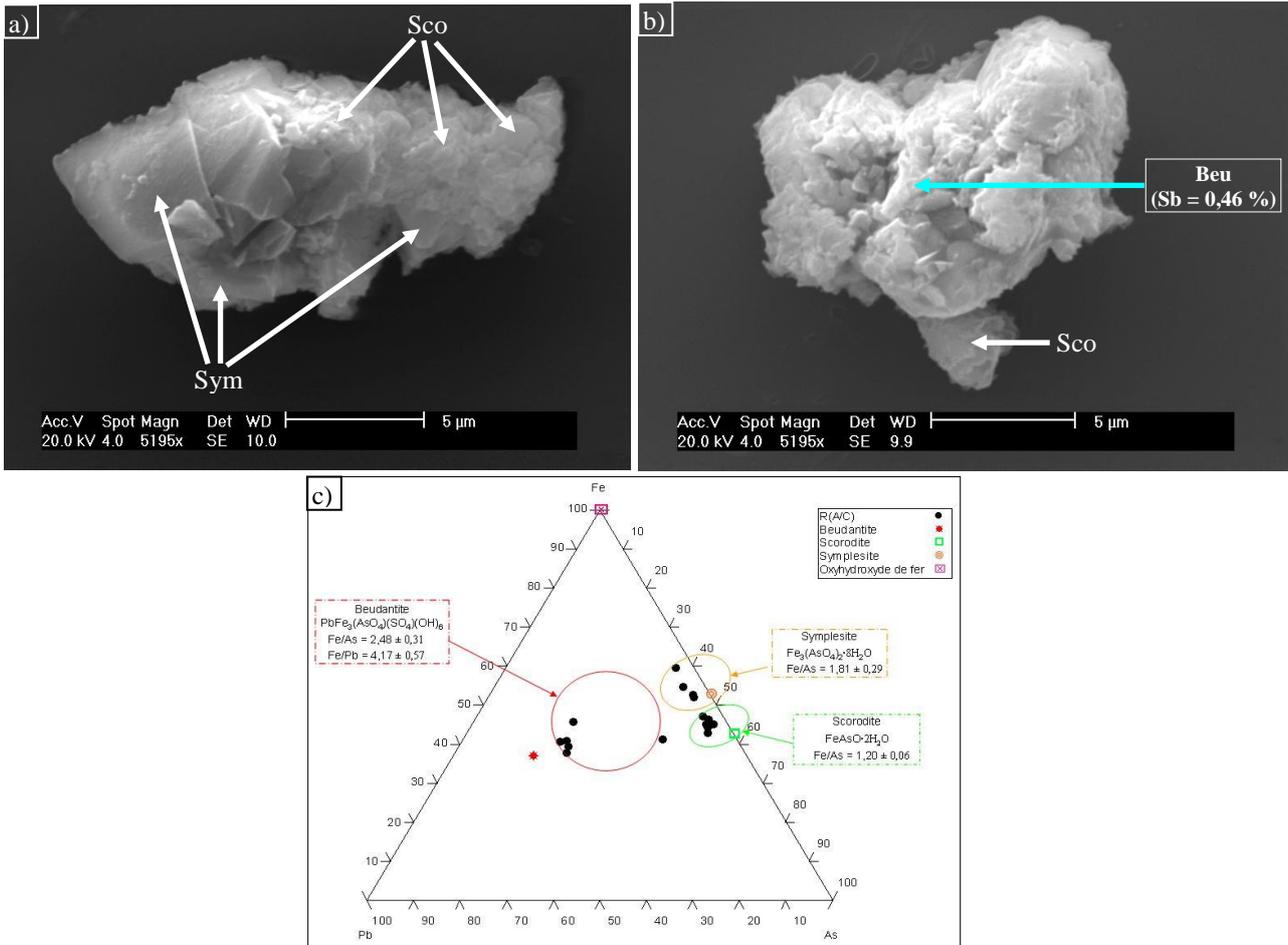


Figure III.31. Clichés MEB des solutions de sol prélevée dans le Rhizon R(A/C) et diagramme ternaire de répartition élémentaire dans le système Fe-As-Pb.

Le diagramme ternaire (Figure III.31 (c)) de la répartition élémentaire de Fe-As-Pb sur l'ensemble de particules analysées du R(A/C) montre bien la présence majoritaire de 3 groupes de phases porteuses des métaux et métalloïdes : scorodites, beudantites, et symplésites. Aucune variation temporelle n'a été observée.

### III.2.3. Au niveau de l'horizon A : R(A)

Pour mémoire, ce Rhizon a été installé à environ 6 cm de profondeur (cf. Figure III.3). Comme précédemment, les minéraux sont sensiblement identiques avec des formules structurales moyennes du même ordre. Par exemple, les Figures III.32 (a), (b) et (c) montrent respectivement du quartz avec des agglomérats de scorodites infra micrométriques, et un assemblage de beudantites et d'oxyhydroxydes de fer arsénié ayant un rapport molaire moyen Fe/As de 4,28 ( $\pm 0,81$ ).

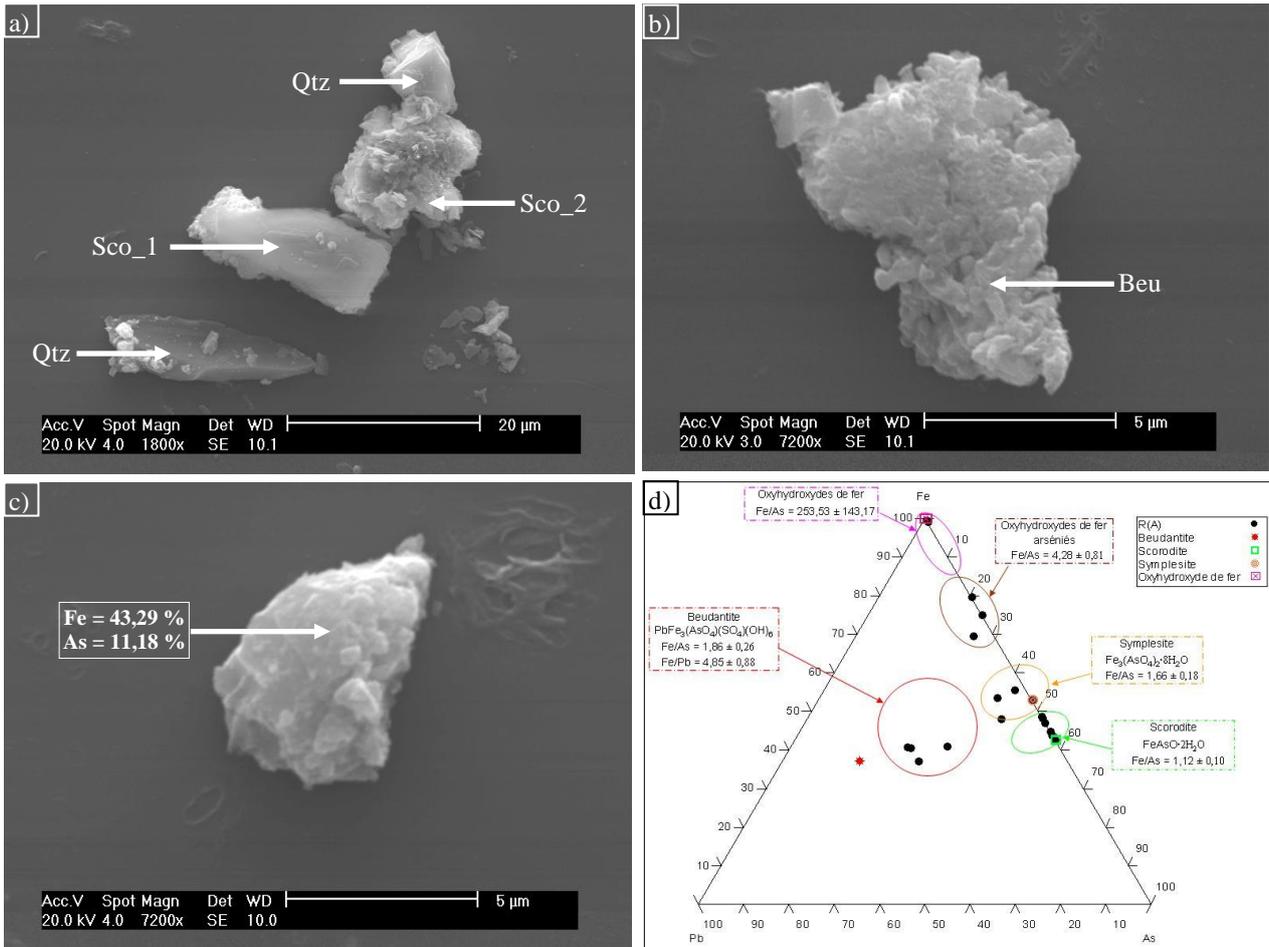


Figure III.32. Clichés MEB des solutions de sol prélevée dans le Rhizon R(A) et diagramme ternaire de répartition élémentaire dans le système Fe-As-Pb.

La Figure III.32 (d) confirme dans les solutions de sol du R(A) la présence des 3 principales phases porteuses des métaux et métalloïdes, déjà identifiées dans le R(C) et R(A/C), ainsi que la présence des oxyhydroxydes de fer arsénié. Aucune variation temporelle n'a été observée.

#### III.2.4. Au niveau de la zone de transition entre les horizons O et A : R(O/A)

Ce Rhizon a été installé à 4 cm de profondeur soit en surface de l'anthrosol étudié. La Figure III.33 est représentative des échantillons de solution du sol de ce Rhizon. Globalement, aucune modification minéralogique n'a été directement observée. En effet, les phases solides sont les mêmes que dans les autres Rhizons, présentant des formules structurales moyennes sensiblement identiques et aucune variation temporelle au niveau minéralogique n'a été observée.

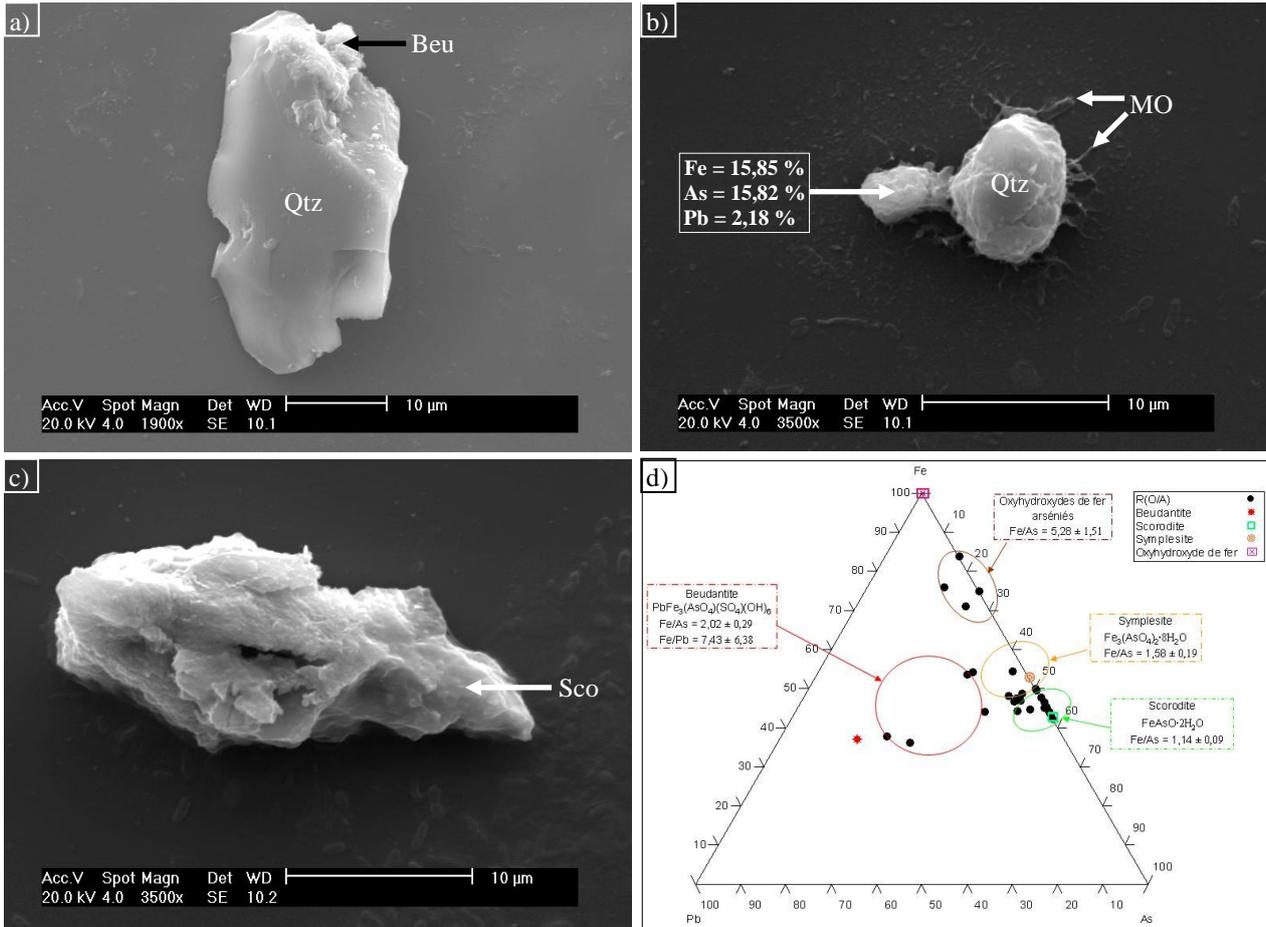


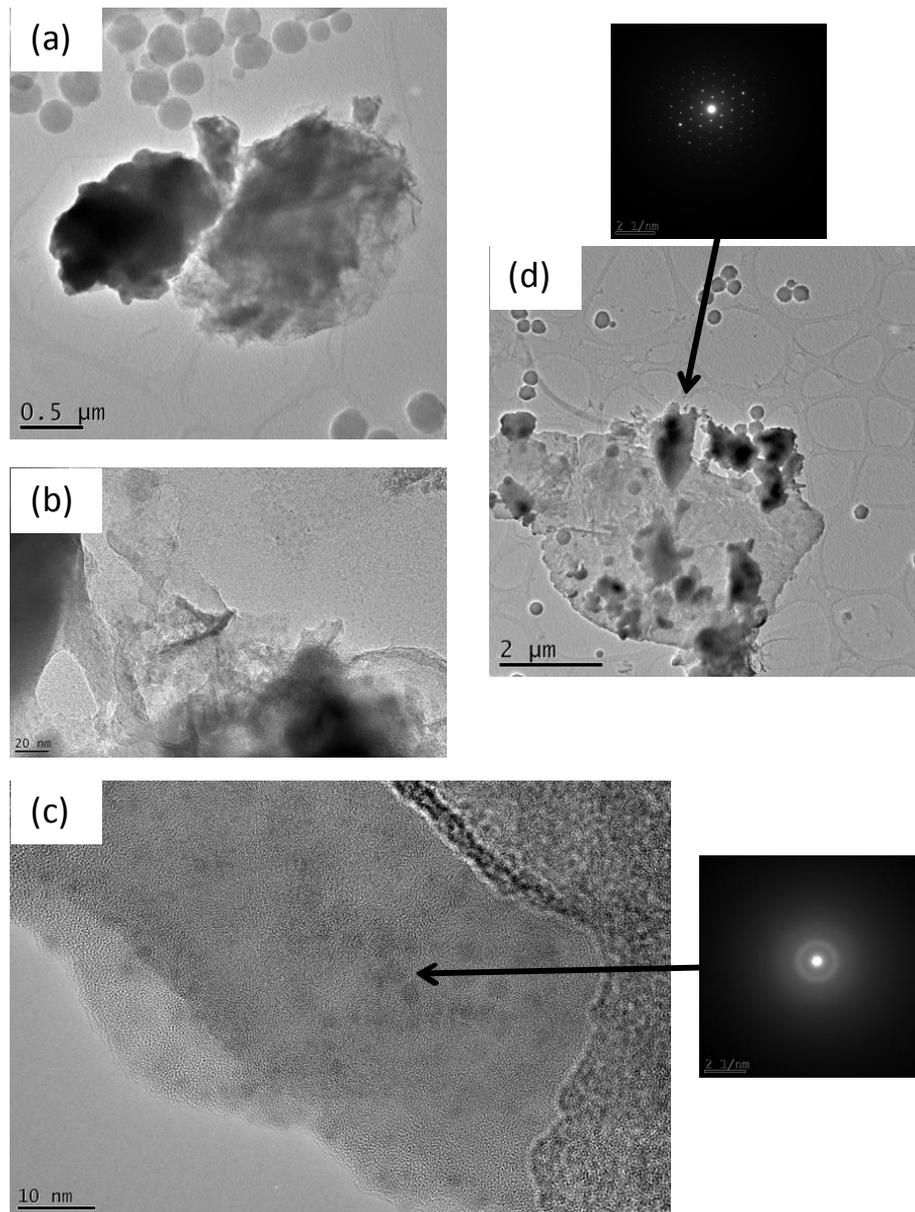
Figure III.33. Clichés MEB des solutions de sol prélevée dans le Rhizon R(O/A) et diagramme ternaire de répartition élémentaire dans le système Fe-As-Pb.

Par contre, la répartition semi-quantitative des phases semble différente avec beaucoup plus de matière organique et d'oxyhydroxydes de fer arséniés (moins riches en As que dans les Rhizons précédents) ou d'arséniates. En effet, ceci est confirmé par le diagramme ternaire (Figure III.33 (d)) où la quantité de beudantite déterminée reste faible au détriment des oxyhydroxydes de fer arséniés.

### III.3. Identification des phases solides dans la solution du sol par MET-EDS

La microscopie électronique en transmission confirme dans l'ensemble les données obtenues par une approche plus globale par MEB. La figure III.34 montre des résultats représentatifs pour les Rhizons A et O/A qui sont les plus intéressants au niveau comportement et composition. Comme globalement attendu, les résultats sont similaires à ceux obtenus en MEB en terme de (i) phases solides présentes (Figures III.34 (a) et (d)), (ii) de présence de matière organique favorisant l'agglomération « colloïdale » des particules (sous forme de

filaments ou encore de sphérules de 200 nm de diamètre ; Figures III.34 (a), (b) et (c)), (iii) de constance dans l'évolution à la fois spatiale et temporelle. Cependant, à partir de la limite de résolution très basse de cette approche, il a été possible de mettre en évidence la présence de nanoparticules de fer et d'arsenic de l'ordre de 5 nm de longueur présentant des franges nettes et un caractère amorphe (Figure III.34 (c)) essentiellement dans les horizons A et O/A.



*Figure III.34. Clichés MET des solutions de sol prélevée dans le Rhizon R(O/A) (b et d) et R(A) (a et c) et les clichés de diffraction électronique associés.*

Ces phases sont difficilement caractérisables en termes de nom mais du fait de leur rapport molaire Fe/As aux environs de 6, elles peuvent être considérées comme des oxyhydroxydes de fer arséniés. Ces nanoparticules de Fe-As vont jouer un rôle prépondérant tant à la fois

dans le transfert de l'arsenic en raison de leur caractère nanométrique que dans le dosage au niveau des seuils de coupure plus élevés (donc le dissous sera aussi composé de phases solides).

#### III.4. Mobilité des phases porteuses sous forme colloïdale

Après avoir identifié les phases porteuses des métaux et métalloïdes dans les solutions de sol prélevées par les Rhizons aux différentes profondeurs, il est possible de déterminer semi quantitativement par comptage à partir des observations microscopiques leur mobilité au sein du solum sous forme colloïdale dans la solution du sol. Les résultats sont reportés au sein du tableau III.3.

*Tableau III.3. Evolution verticale des phases porteuses au sein de la solution du sol récoltée par les différents Rhizons. Le nombre de + réfère à une semi quantification tandis que abs correspond à l'absence totale de cette phase.*

Rhizon	Scorodite	Symlésite	Beudantite	Oxyhydroxyde de fer arsénié	Oxyhydroxyde de fer	Anglésite
R(O/A)	++(+)	+	++	++	+	abs
R(A)	+++	++	++	+	+	abs
R(A/C)	+++	+++	++	abs	(+)	abs
R(C)	++(+)	+++	++	abs	+	+

Globalement, la scorodite, la beudantite et les oxyhydroxydes de fer sont relativement constants au long du profil dans la solution du sol. Par contre, la quantité de symlésite semble diminuer en allant vers le haut du profil et parallèlement les oxyhydroxydes de fer arsénié augmentent. L'anglésite est quant à elle uniquement présente dans les solutions de sol extraites de R(C). Ces résultats sont confirmés par la Figure III.35 représentant la relation entre la teneur en Fe et en As des phases porteuses identifiées dans les solutions de sol de chaque Rhizon.

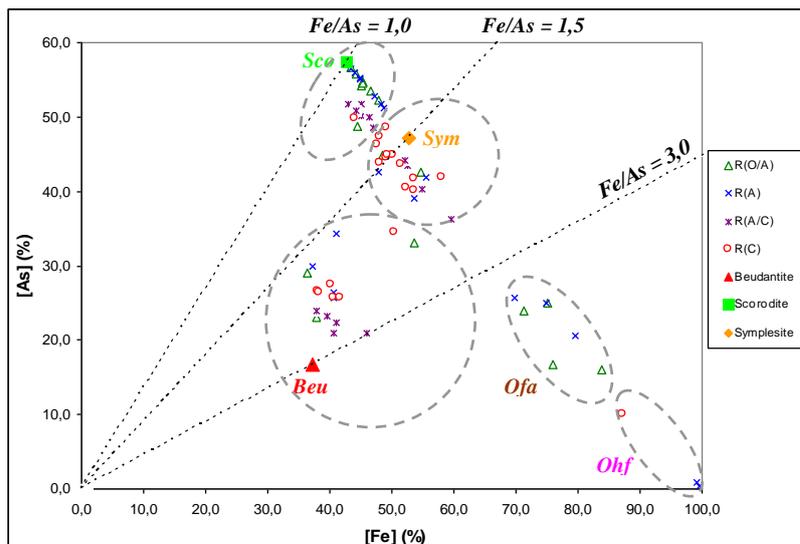


Figure III.35. Relation entre la teneur en Fe et en As (en pourcentage pondéral) des phases porteuses identifiées dans les solutions de sol de chaque Rhizon. Les trois lignes pointillées représentent un rapport molaire Fe/As théorique de la scorodite (1,0), symplectite (1,5) et beudantite (3,0). Sco: Scorodite; Sym: Symplectite; Beu: Beudantite; Ofa: Oxyhydroxyde de fer arsénié; Ohf: Oxyhydroxyde de fer.

Ceci semble plus traduire l'évolution pédogénétique de l'anthroposol plus que la mobilité des phases solides dans la solution du sol. En effet, l'anglésite disparaît en s'altérant pour donner des phases secondaires et de la même manière il y a une évolution minéralogique comme classiquement rencontrée dans le sol avec formation de phases de type oxyhydroxydes de fer arsénié en surface qui piège lors de la pédogénèse l'arsenic libérée par l'altération des autres phases porteuses moins stables dans ces conditions.

#### IV. Contribution des colloïdes sur la mobilité des métaux et métalloïdes

Afin d'étudier la contribution des colloïdes sur la mobilité des métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb), les solutions de sol (préalablement filtrées à 0,45  $\mu\text{m}$ ) prélevées par les quatre Rhizons installés à différentes profondeurs pendant 13 mois (du novembre 2010 au novembre 2011) ont été ultrafiltrées, sur une membrane de 3000 Da,. Ensuite, les analyses chimiques ont été effectuées sur la fraction colloïdale (3000 Da < F < 0,45  $\mu\text{m}$ ). Pour la fraction dissoute (F < 3000 Da), les résultats ont été obtenus par différence entre la fraction < 0,45  $\mu\text{m}$  et la fraction colloïdale.

IV.1. Si, Al, Fe

IV.1.1. Si

L'évolution de la distribution de Si des solutions de sol dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute en fonction de la profondeur est présentée dans la figure III.36. Le silicium a une faible proportion sous forme colloïdale dans le R(C) ( $6,68 \pm 1,36$  %) et le R(A/C) ( $5,63 \pm 3,27$  %), puis en montant vers la surface, cette proportion augmente légèrement à  $11,53 (\pm 15,20)$  % dans le R(A) et à  $10,78 (\pm 14,56)$  % dans le R(O/A). Il est donc très majoritairement présent dans les solutions de sol sous forme dissoute (Figure III.36) et en tenant compte des écarts types sur les proportions de Si sous forme colloïdale on peut noter qu'il n'y a pas de variation verticale significative. Le Si joue donc bien un rôle dans l'évolution de la conductivité.

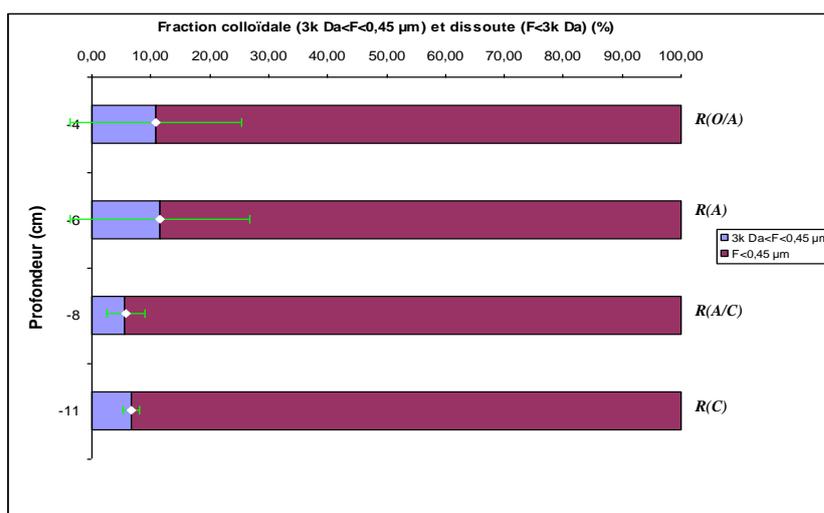


Figure III.36. Distribution de Si des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3k Da < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.

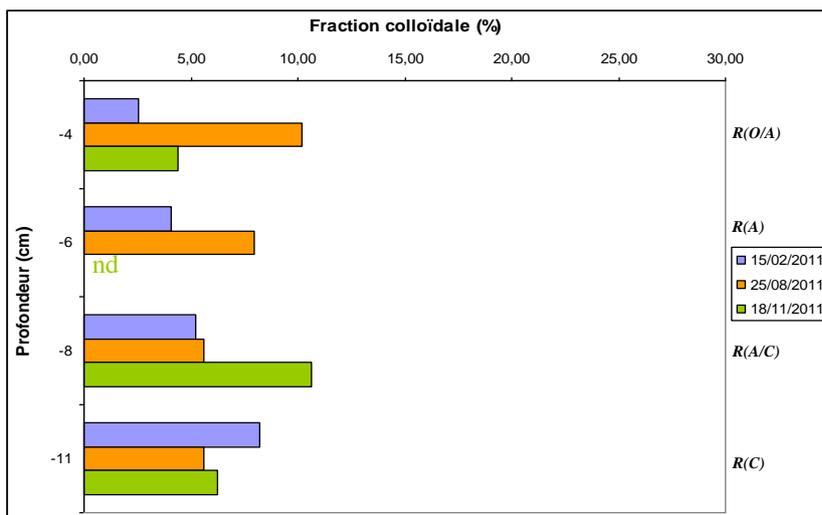


Figure III.37. Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale du Si des solutions de sol de chaque Rhizon. nd: non déterminé.

La figure III.37 présente les évolutions de la fraction colloïdale du Si à la fois spatiale, et temporelles, en les comparant sur trois mois (février, août et novembre) qui sont représentatifs de l'année. Une modification de la répartition de Si sous forme colloïdale ou dissoute est observée dans le temps. Dans les deux premiers Rhizons, le Si a vraisemblablement une proportion plus importante dans la fraction colloïdale au mois d'août que les deux autres mois. Et dans le R(A/C), c'est au mois de novembre que cette proportion est nettement plus importante que les deux autres mois, tandis que dans le R(C), c'est au mois de février que cette proportion est la plus élevée.

#### IV.1.2. Al

Les évolutions spatiales de la fraction colloïdale de Al sont présentées dans la figure III.38. La proportion de Al sous forme colloïdale dans le R(C) est de 38,62 ( $\pm 20,45$ ) %, puis en remontant vers la surface, cette proportion diminue à 9,58 % dans le R(A/C), ensuite, elle augmente à 24,74 ( $\pm 15,09$ ) % dans le R(A) et atteint 36,00 ( $\pm 14,00$ ) % dans R(O/A). Des variations de la répartition de Al sous forme colloïdale et sous forme dissoute sont observées pour les Rhizons R(O/A) et R(C). L'aluminium peut donc exister sous forme soluble dans la solution de sol et sous forme de complexes organo-minéraux.

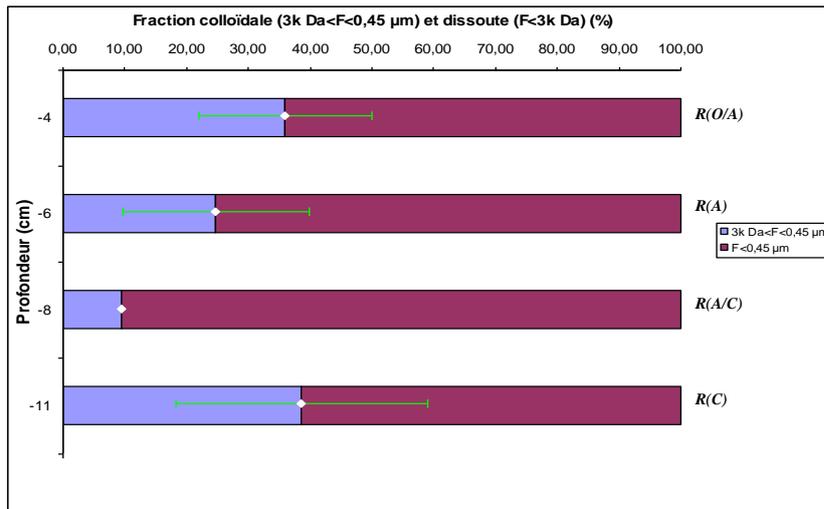


Figure III.38. Distribution de Al des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3k Da < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.

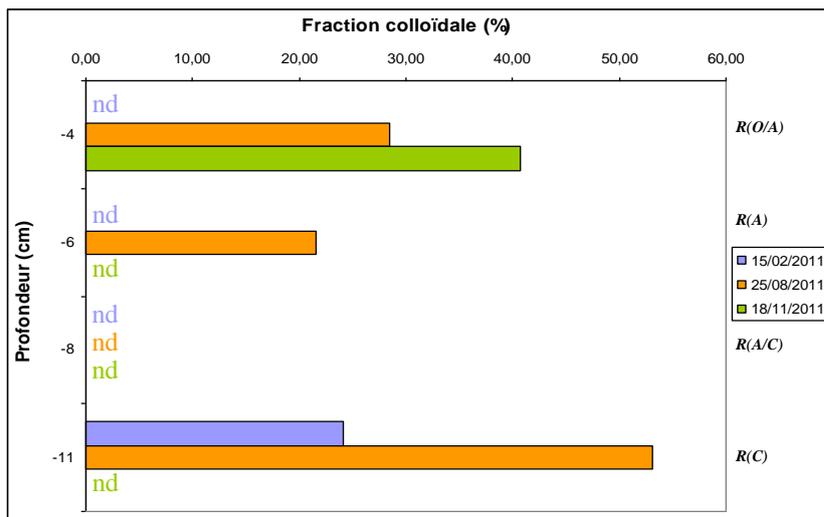


Figure III.39. Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale de Al des solutions de sol de chaque Rhizon. nd: non déterminé.

Pour la variation en fonction du temps (Figure III.39), on observe que dans le R(C), plus de la moitié de l'Al (53,10%) est sous forme colloïdale au mois d'août.

#### IV.1.3. Fe

On observe généralement plus de la moitié de Fe ( $52,73 \pm 12,89 \%$ ) sont sous forme colloïdale dans le R(O/A), tandis que dans le R(A), cette fraction est de 40,08 % (Figure III.40). On peut supposer que le fer est ici associé à des macromolécules organiques.

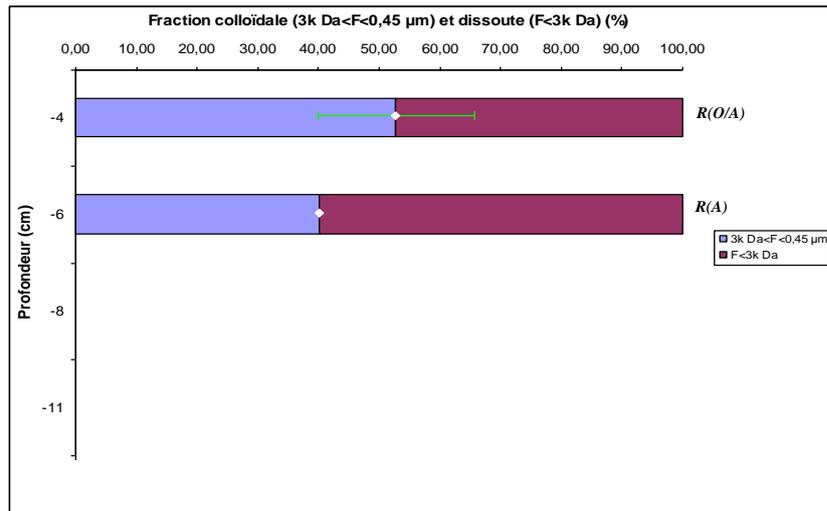


Figure III.40. Distribution de Fe des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3k Da < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.

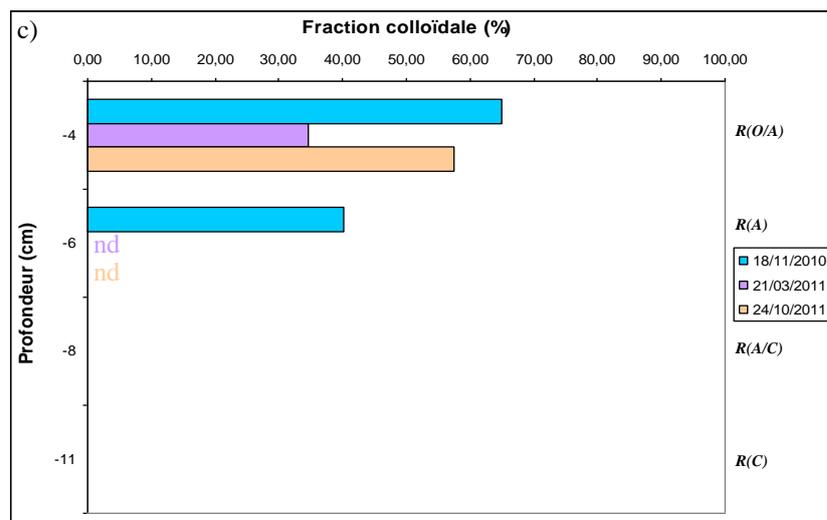


Figure III.41. Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale du Fe des solutions de sol de chaque Rhizon. nd: non déterminé.

Pour l'évolution temporelle de la fraction colloïdale du Fe des solutions de sol, les mois de novembre 2010, de mars 2011 et d'octobre 2011 ont été pris pour comparaison (Figure III.41). On trouve donc une plus importante proportion de la fraction colloïdale du Fe au mois de novembre 2010 et une plus faible au mois de mars 2011.

**IV.2. Sulfates et COD**

*IV.2.1. Sulfates*

L'évolution de la distribution des sulfates des solutions de sol dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute en fonction de la profondeur est présentée figure III.42. Les sulfates ont une évolution croissante sous forme colloïdale de l'horizon en profondeur vers l'horizon de surface. Plus précisément, 26,36 ( $\pm 5,08$ ) % de sulfate sont sous forme colloïdales dans le R(C), cette proportion augmente à 37,32 ( $\pm 11,50$ ) % dans le R(A/C) et 73,24 ( $\pm 19,52$ ) % dans le R(A), et atteint 83,70 ( $\pm 22,84$ ) % dans le R(O/A).

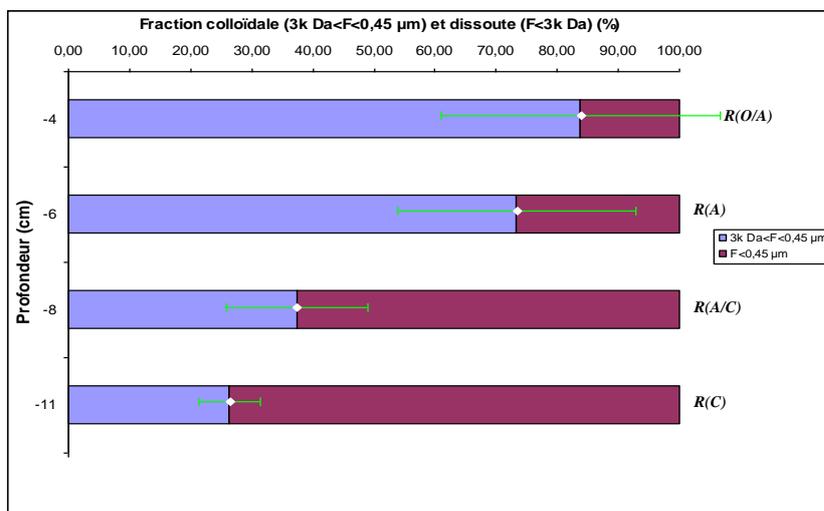


Figure III.42. Distribution de sulfates des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3k Da < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.

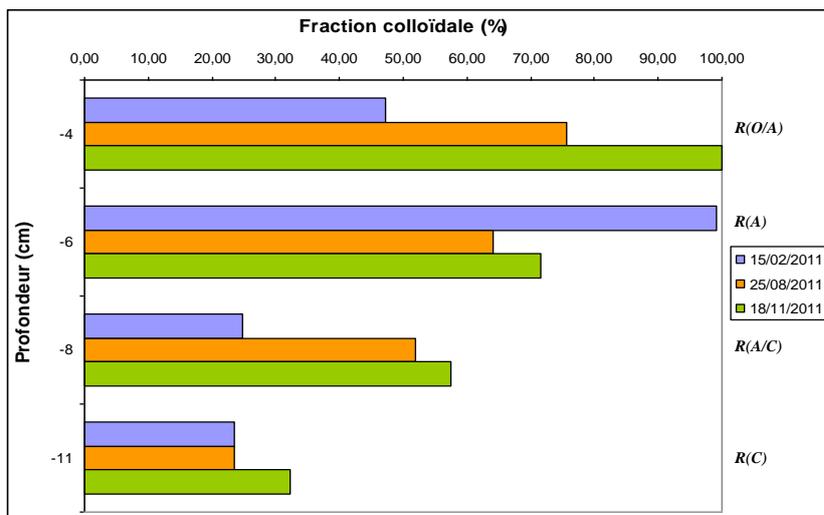


Figure III.43. Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale des sulfates des solutions de sol de chaque Rhizon.

La figure III.43 présente les évolutions de la fraction colloïdale des sulfates à la fois spatiales, selon différente profondeur, et temporelles, en les comparant sur trois mois (février, août et novembre). On observe que c'est au mois de novembre 2011 qu'il a une proportion des sulfates sous forme colloïdales la plus élevée tout au long du profil de sol sauf dans le R(A) où quasiment tous les sulfates sont en forme colloïdale au mois de février.

#### IV.2.2. COD

L'évolution de la fraction colloïdale du carbone organique dissous (Figure III.44) suit la même tendance dans les trois premiers Rhizons, c'est-à-dire que la fraction colloïdale du COD diminue avec la profondeur.

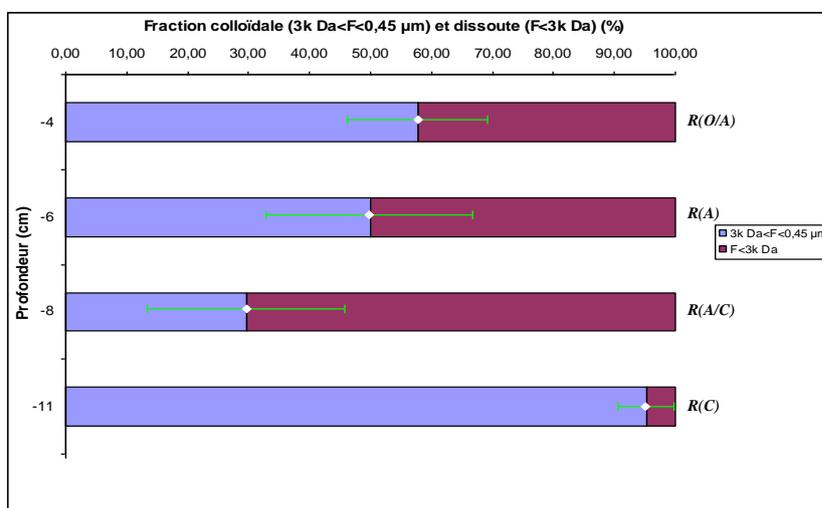


Figure III.44. Distribution de COD des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3k Da < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.

La valeur moyenne de cette fraction est à 57,92 ( $\pm 11,52$ ) % dans le R(O/A) et de 49,95 ( $\pm 17,03$ ) % dans le R(A). Il ne reste plus que 29,70 ( $\pm 16,21$ ) % de forme colloïdale dans R(A/C). Cette évolution est en accord avec les valeurs de l'indice SUVA mesurées sur les solutions de sol. Plus la solution de sol correspond à des horizons profonds et moins les composés organiques sont aromatiques. Hors, des composés moins aromatiques sont généralement moins hydrophobes et correspondent à des molécules de poids moléculaire apparent (PMA) plus faible. Lorsqu'on observe la proportion de COD sous forme colloïdale dans la solution du Rhizon R(C), alors qu'on s'attendait à la trouver très faible, elle est au contraire très élevée (proche de 95%). Ce résultat voudrait dire qu'une forte proportion de la matière organique (qui est aux plus faibles concentrations dans cette solution de sol) ne se

trouve plus sous forme soluble mais au contraire sous une forme colloïdale voire sous une forme précipitée. Et que ces composés sont très faiblement aromatiques (SUVA aux environs de  $16 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{L}$ ). Leur présence sous forme colloïdale pourrait s'expliquer par la présence simultanée de fortes teneurs en Al et éventuellement en Pb, espèces avec lesquels les composés organiques ont pu interagir pour former des espèces colloïdales à faible SUVA. Effectivement, il a été mis en évidence que la proportion d'Al sous forme colloïdale était majoritaire dans la solution du Rhizon R(C).

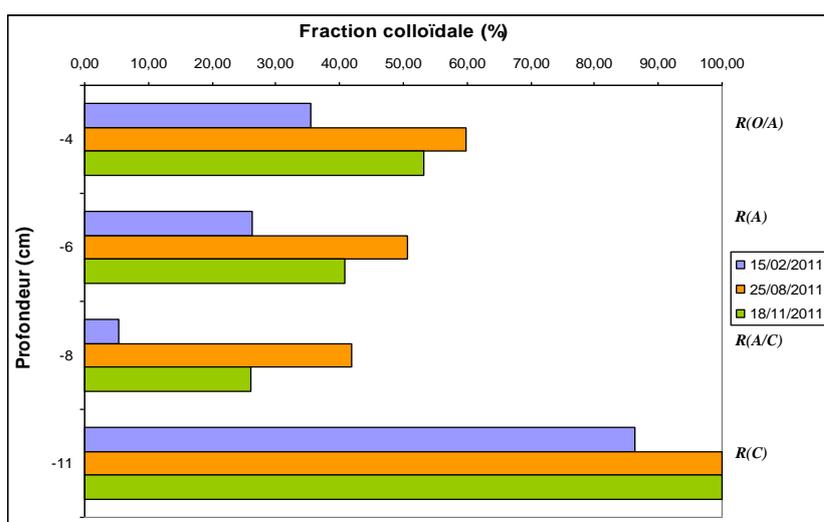


Figure III.45. Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale du COD des solutions de sol de chaque Rhizon.

Une évolution de la proportion de COD sous forme colloïdale est observée dans le temps (Figure III.45) en particulier pour les solutions de sol extraites des Rhizons (O/A), (A) et (A/C). Dans le Rhizon (C) il n'y a pas de réelle variation de la proportion de COD sous forme colloïdale.

### IV.3.Pb, As et Sb

#### IV.3.1. Pb

L'évolution de la distribution de Pb des solutions de sol dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute en fonction de la profondeur est présentée dans la figure III.46. On trouve que le Pb est essentiellement sous forme dissoute ( $> 93,9 \%$ ), surtout dans les 3 premiers Rhizons où sa concentration dans la fraction  $< 0,45 \mu\text{m}$  est faible. Par contre, dans le R(C), il y a, en moyenne,  $14,05 (\pm 2,92) \%$  de Pb sont sous forme colloïdale. Cette augmentation de la

proportion de la forme colloïdale est en accord avec l'augmentation de la proportion des composés organiques sous forme colloïdale dans ce même Rhizon.

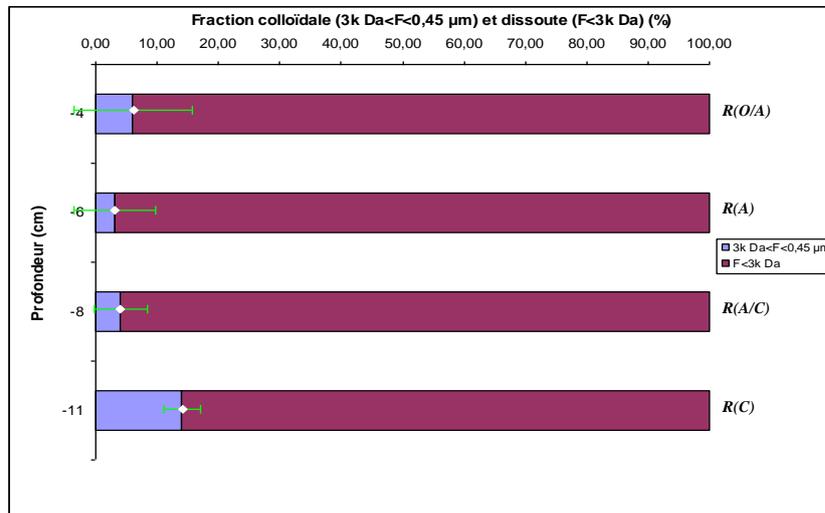


Figure III.46. Distribution de Pb des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3k Da < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.

La figure III.47 présente les évolutions temporelles de la fraction colloïdale du Pb en les comparant sur trois mois (février, août et novembre).

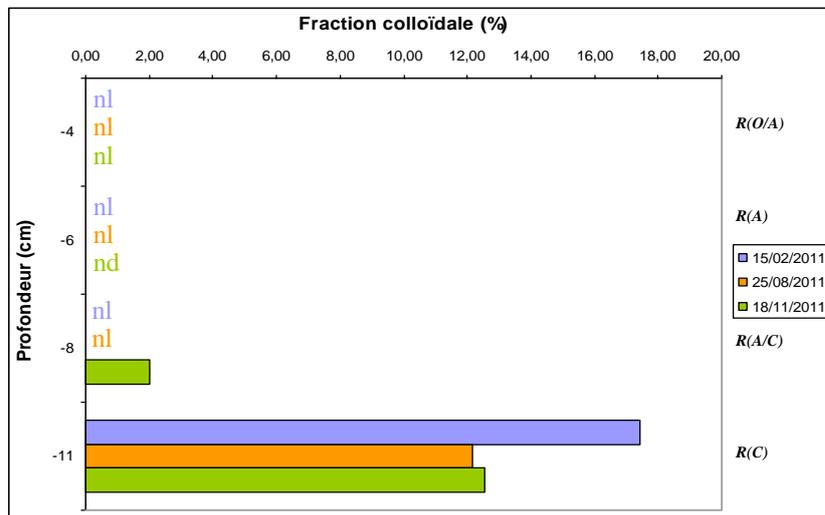


Figure III.47. Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale du Pb des solutions de sol de chaque Rhizon. nd: non déterminé ; null: nulle.

On observe que la fraction colloïdale du Pb est relativement stable dans le R(C) en fonction du temps.

IV.3.2. As

La figure III.48 montre que la plupart de l'As dans les solutions de sol est sous forme dissoute. Mais, la proportion de la fraction colloïdale d'As est légèrement différente entre les horizons en profondeur et les horizons de surface.

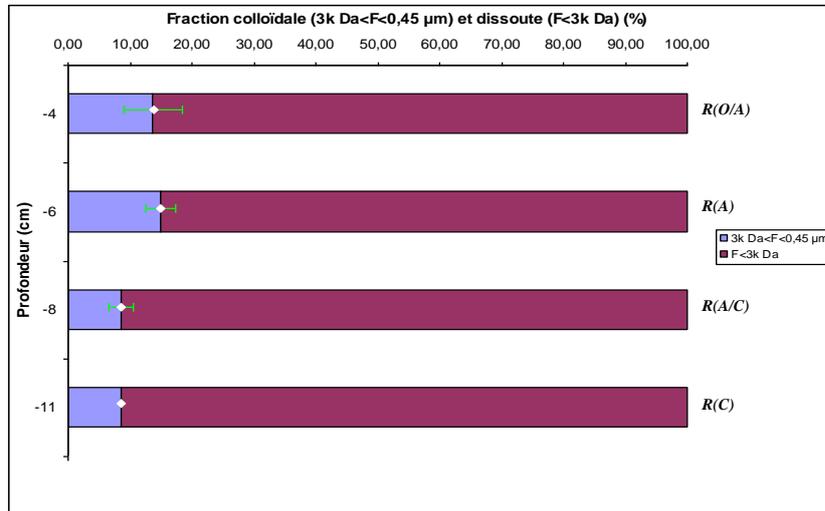


Figure III.48. Distribution de As des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3k Da < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.

Cette fraction est à 8,65 % dans R(C) et à 8,53 ( $\pm 2,01$ ) % dans R(A/C), alors qu'elle devient plus importante en allant vers la surface, par exemple, elle est à 14,90 ( $\pm 2,35$ ) % dans le R(A) et à 13,73 ( $\pm 4,63$ ) % dans le R(O/A). On ne peut donc pas relier l'augmentation de la part de colloïdes organiques dans le Rhizon R(C) à la proportion de colloïdes arséniés.

D'après la figure III.49 des variations dans le temps de la proportion d'arsenic sous forme colloïdale sont observées pour l'ensemble des Rhizons.

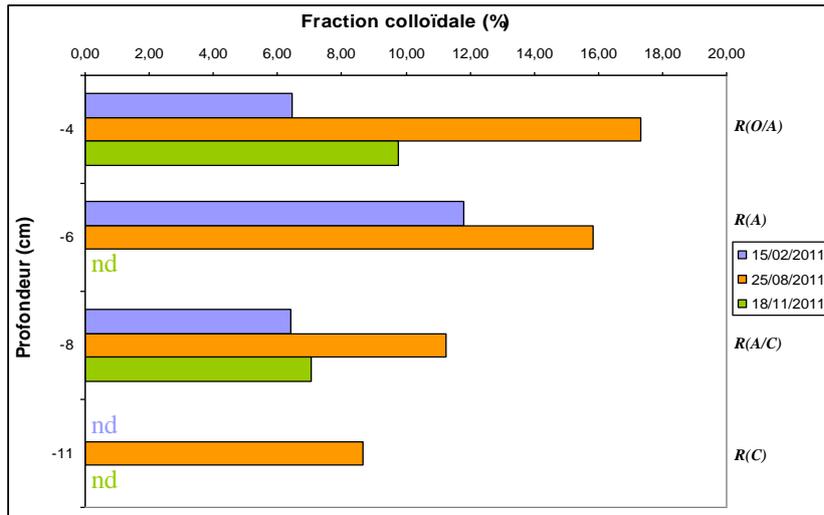


Figure III.49. Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale de l'As des solutions de sol de chaque Rhizon. nd: non déterminé.

On constate que la proportion d'As sous forme colloïdale est la plus importante pendant la période chaude de l'année (au mois d'août) et diminue au mois de février.

#### IV.3.3. Sb

Quelques soit le Rhizon, l'antimoine est essentiellement sous forme dissoute dans les solutions du sol extraites (Figure III.50).

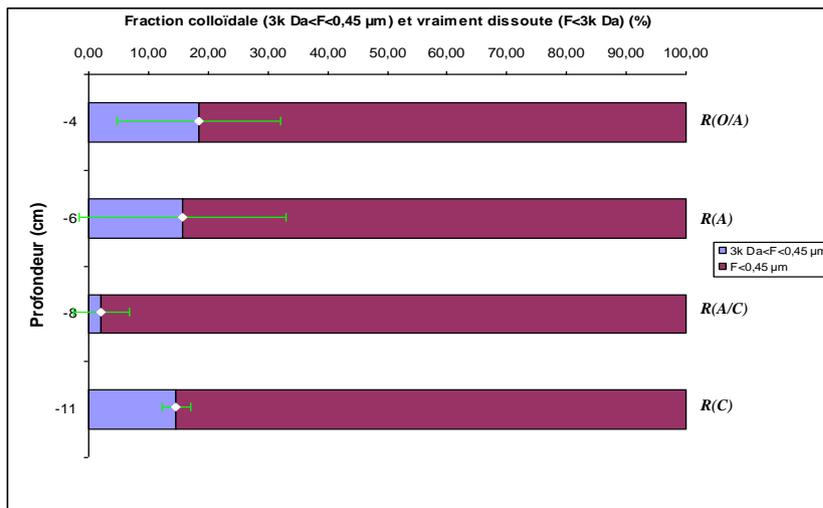


Figure III.50. Distribution de Sb des solutions de sol dans la fraction colloïdale ( $3k Da < F < 0,45 \mu m$ , avec l'écart-type) et la fraction dissoute ( $F < 3 kDa$ ) en fonction de la profondeur.

La proportion d'antimoine sous forme de colloïdale est relativement stable dans le profil de sol hormis une diminution de cette proportion dans l'horizon A. Dans le R(C), la proportion d'antimoine sous forme colloïdale est de 14,63 ( $\pm 2,34$ ) % puis en remontant vers la surface, cette proportion diminue à 2,11 ( $\pm 4,64$ ) % dans le R(A/C), ensuite, elle augmente à 15,65 ( $\pm 17,31$ ) % et dans le R(A) et atteint 18,46 ( $\pm 13,58$ ) % dans R(O/A).

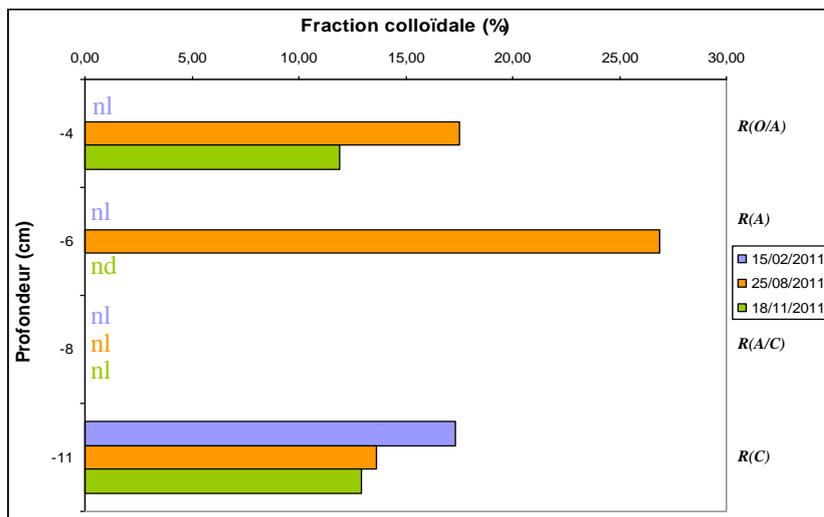


Figure III.51. Evolution spatio-temporelle de la fraction colloïdale du Sb des solutions de sol de chaque Rhizon. nd: non déterminé ; null: nulle.

D'après la figure III.51, on constate que les variations temporelles de la répartition de l'antimoine sous forme colloïdale sont relativement limitées.

### V. Calculs de stock et de flux des matières

Après avoir analysé la composition chimique du sol et des solutions de sol, il est possible de calculer les stocks d'éléments chimiques dans les différents horizons de sol, ainsi que le flux du drainage provoqué par la précipitation en tenant compte de la quantité de pluie qui percole dans le sol. Le calcul de ces deux paramètres géochimiques importants pour le sol étudié a pour but d'obtenir le rapport flux/stock définie comme le coefficient d'exportation qui permettra, à la fois, d'avoir une estimation de la mobilisation de ces éléments chaque année dans le sol, et de pouvoir comparer la mobilité des métaux et métalloïdes au sein du profil de sol.

**V.1. Stocks des éléments majeurs, des sulfates, du carbone organique ( $C_{org}$ ) et des métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) dans le sol**

Les stocks des éléments chimiques sont calculés en multipliant la teneur total de l'élément par la densité apparente de l'horizon de sol. Les stocks sont donnés dans le tableau III.4 et exprimé en  $kg \cdot ha^{-1}$ .

Tableau III.4. Stocks des éléments majeurs, des sulfates, du  $C_{org}$ , des métaux et métalloïdes correspondant à chaque horizon du sol et exprimé en  $kg \cdot ha^{-1}$ .

	<b>OL</b>	<b>A</b>	<b>C</b>
<b>Si</b>	24918	102771	85548
<b>Al</b>	3458	14404	10778
<b>Fe</b>	6564	27708	23448
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	633	1589	1574
<b>C<sub>org</sub></b>	23892	39413	2534
<b>Pb</b>	916	3796	4357
<b>As</b>	4250	17095	19838
<b>Sb</b>	57	216	250

A partir du tableau III.4, on observe des stocks important des éléments métalliques et métalloïdes dans le sol avec une tendance générale qui est une diminution de l'horizon C vers l'horizon OL. Les sulfates ont la même tendance que les éléments métalliques et métalloïdes. L'ordre d'importance des stocks (St) est le suivant pour les éléments métalliques et métalloïdes :  $StAs > StPb > StSb$ .

**V.2. Flux des principaux composants et des métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) dans les solutions de sol**

Les données météorologiques de la commune la plus près du site d'étude (Bénévent-l'Abbaye), recueillies auprès de la Météo France, permet d'avoir la pluviométrie du site pendant la période de suivi *in situ*. En se basant sur les études similaires présentées dans la littérature (Huang et al., 2011 et Pareuil et al., 2010), un facteur de 75 % est utilisé pour calculer la quantité de pluies efficaces (c'est-à-dire qui percole dans le sol) en supposant que ces quantités de pluies efficaces ne varie pas en fonction de la profondeur, c'est-à-dire, quel

que soit la profondeur, le sol reçoit toujours la même quantité de pluie efficace car le sol est de faible épaisseur.

Les analyses chimiques des solutions de sol prélevées par les quatre Rhizons installés à différente profondeur donnent la concentration de ses composants dont les métaux et métalloïdes font partie. En tenant compte de la disponibilité des données, les flux annuels des différents éléments chimiques pour la période de novembre 2010 à octobre 2011 peuvent être estimés (Tableau III.5).

*Tableau III.5. Flux annuels des éléments majeurs, des sulfates, du Corg, des métaux et métalloïdes des solutions de sol prélevées aux différentes profondeurs par les Rhizons, exprimé en  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ .*

	<b>O/A</b>	<b>A</b>	<b>A/C</b>	<b>C</b>
<b>Si</b>	44,26	43,47	60,28	134,82
<b>Al</b>	0,86	0,50	0,62	2,52
<b>Fe</b>	3,41	1,39	0,00	0,00
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	13,70	28,06	105,03	159,39
<b>C<sub>org</sub></b>	135,28	73,30	21,73	18,92
<b>Pb</b>	0,12	0,09	0,58	17,34
<b>As</b>	13,42	9,92	1,87	0,27
<b>Sb</b>	0,45	0,24	0,08	0,27

En terme de flux on remarque des différences de mobilisation d'une part entre les éléments chimiques entre eux et d'autre part à l'échelle du profil de sol. En effet, le plomb est mobilisé vers la solution du sol seulement dans l'horizon C et les flux sont très faibles dans les autres Rhizons traduisant une immobilisation du Pb dans les horizons OL et A. A contrario, l'arsenic est seulement mobilisé dans les horizons organique et organo-minéral et pas dans l'horizon C. Il n'y a pas de tendance générale pour l'antimoine, il semble être mobilisé dans l'ensemble des horizons.

La mobilisation des sulfates et du silicium suit la même tendance avec une diminution des flux de la profondeur vers la surface. Le fer est libéré vers les solutions du sol dans les horizons organique et organo-minéral. Comme on pouvait s'y attendre, les flux de Corg

diminuent de la surface vers la profondeur. On peut cependant noter une migration en profondeur de MO colloïdal en association avec Al et Fe.

**V.3 Perte des principaux composants et des métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) du sol vers les solutions de sol et leur différente mobilité**

Le tableau III.6 présente les coefficients d'exportation (rapport du flux annuel sur le stock).

*Tableau III.6. Rapport flux/stock exprimé en ‰.*

	<i>O/A</i>	<i>A</i>	<i>A/C</i>	<i>C</i>
<i>Si</i>	1,77	0,42	0,59	1,57
<i>Al</i>	0,29	0,04	0,04	0,23
<i>Fe</i>	0,49	0,05	0,00	0,00
<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	21,65	17,66	66,09	101,28
<i>C<sub>org</sub></i>	5,64	1,88	0,56	6,31
<i>Pb</i>	0,13	0,02	0,15	3,98
<i>As</i>	3,16	0,58	0,11	0,01
<i>Sb</i>	7,85	1,13	0,36	1,09

Dans un premier temps, on observe que les sulfates sont plus mobilisés que les autres éléments chimiques quelque soit la profondeur. Cette perte est surtout accentuée dans les horizons en profondeur (A/C et C), où la perte annuelle en sulfates atteint plus de 10% du stock de l'horizon C. Dans un deuxième temps, une perte annuelle de presque 0,4 % de Pb dans l'horizon C est également remarquée. Dans un dernier temps, on constate que le sol perd annuellement plus de 0,3 % de As et presque 0,8 % de Sb dans l'horizon A, ce qui est loin d'être négligeable.

Si l'on regarde la corrélation du rapport flux/stock de différente matière montré dans le tableau III.6, on trouve que l'Al est étroitement lié avec le Si (coefficient de corrélation  $r=0,99$ ) et ces deux éléments sont, quand à eux, tous associés avec le carbone organique ( $C_{org}$ ), avec  $r=0,93$  entre le Si et le CO et  $r=0,94$  entre l'Al et le  $C_{org}$ . Cette observation serait une preuve de plus pour la présence des complexes organo-minéraux dans les solutions de sol. En plus, on constate également une intime relation entre le sulfate et le Fe ( $r=0,90$ ) et le Pb ( $r=0,85$ ).

La figure III.52 présente la mobilité de ces éléments en ordre décroissant (de gauche à droite) et en fonction de la profondeur.

Profondeur	Mobilité								
	O/A	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sb	CO	As	Si	Fe	Al	Pb
A	A	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO	Sb	As	Si	Fe	Al	Pb
A/C	A/C	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Si	CO	Sb	Pb	As	Al	Fe
C	C	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO	Pb	Si	Sb	Al	As	Fe

*Figure III.52. Différente mobilité des principaux composants et des métaux et métalloïdes du sol en fonction de la profondeur (mobilité réduite de gauche à droite).*

*CO:carbone organique.*

Dans figure III.52, on constate une forte mobilité du sulfate tout au long du profil de sol et du carbone organique dans l'horizon A et C. Le Sb est un élément qui présente une mobilité importante dans le premier Rhizon R(O/A) et cette mobilité diminue progressivement en allant vers la profondeur (couleur verte). L'arsenic est plus mobile dans l'horizon A (R(O/A et R(A)) et a une évolution de mobilité (couleur rouge) semblable à celle de Sb au long du profil de sol. Ensuite, on observe une forte mobilité de Pb dans l'horizon C, et cette mobilité va être réduite en remontant vers la surface (couleur bleue). Finalement, le Si est toujours plus mobile que l'Al et le Fe, et ce dernier est immobile dans l'horizon A/C et C.



**Chapitre IV.**

**Tests de Lixiviation en Laboratoire**



## ***Chapitre IV. Tests de lixiviation en laboratoire***

En parallèle de l'étude du transport des métaux et métalloïdes sous forme dissoute ou colloïdale lors de l'étude spatio-temporelle sur site, une étude a été menée pour comprendre le transport de ces éléments à l'aide d'un test de lixiviation en laboratoire. Ce test doit permettre de prédire l'impact des colloïdes organo-minéraux sur la mobilité des métaux et métalloïdes dans des conditions extrêmes, c'est-à-dire évaluer le potentiel de mobilisation de ces colloïdes lors de saturations successives du sol avec de l'eau (simulation de fortes précipitations successives). Afin de répondre à ces objectifs, une colonne de sol a été élaborée à partir du sol prélevé sur le site de La Petite Faye qui avait été l'objet de l'étude spatio-temporelle. Ce sol dans la colonne a été mis en contact avec des volumes d'eau plus importants que ceux observés sur site et à une fréquence plus rapprochée. Cette étude colonne permet de simuler le comportement d'un système à une échelle réduite à la fois dans l'espace et dans le temps et de prédire le comportement du système sur le long terme.

Avant même de débiter le test de lixiviation en colonne, il importe d'estimer la capacité du sol à mobiliser les métaux et métalloïdes. Pour cela, de premiers tests de lixiviation en batch ont été menés.

### ***I. Test de lixiviation en batch***

#### ***I.1. Analyse de la fraction soluble dans l'eau***

Le test de lixiviation en batch permet d'estimer le potentiel de mobilisation à l'échelle de l'horizon de sol. A partir de la figure V.1 (a), on observe que les trois métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) se comportent différemment dans le test de lixiviation en batch au long du profil de sol : (i) dans l'horizon de surface (OL), As est l'élément le plus mobile ( $0,45 \pm 0,01$  %) ; (ii) dès l'horizon organo-minéral (A), Sb devient l'élément le plus mobile jusqu'à l'horizon en profondeur (Ztc) et il a une mobilité maximale ( $0,31 \pm 0,02$  %) dans l'horizon d'altération (C) ; (iii) Pb reste peu mobile tout au long du profil de sol (fraction soluble variée de  $0,001 \pm 0,0001$  % à  $0,05 \pm 0,004$  %) ; (iv) ces trois métaux et métalloïdes ont tous une

mobilité minimale dans l'horizon Ztc, cette valeur est de  $0,001 \pm 0,0001$  % pour Pb, de  $0,002 \pm 0,00003$  % pour As et de  $0,04 \pm 0,001$  % pour Sb. Ces données sont en partie en accord avec celle observées lors de l'étude spatio-temporelle où il avait été conclu que le Sb et l'As sont des éléments plutôt mobiles et principalement dans les horizons supérieurs. Dans le cas du plomb, il est le plus mobilisé dans l'horizon C et pas dans les horizons de surface et dans le matériau parental ce qui va dans le même sens que le suivi spatio-temporel.

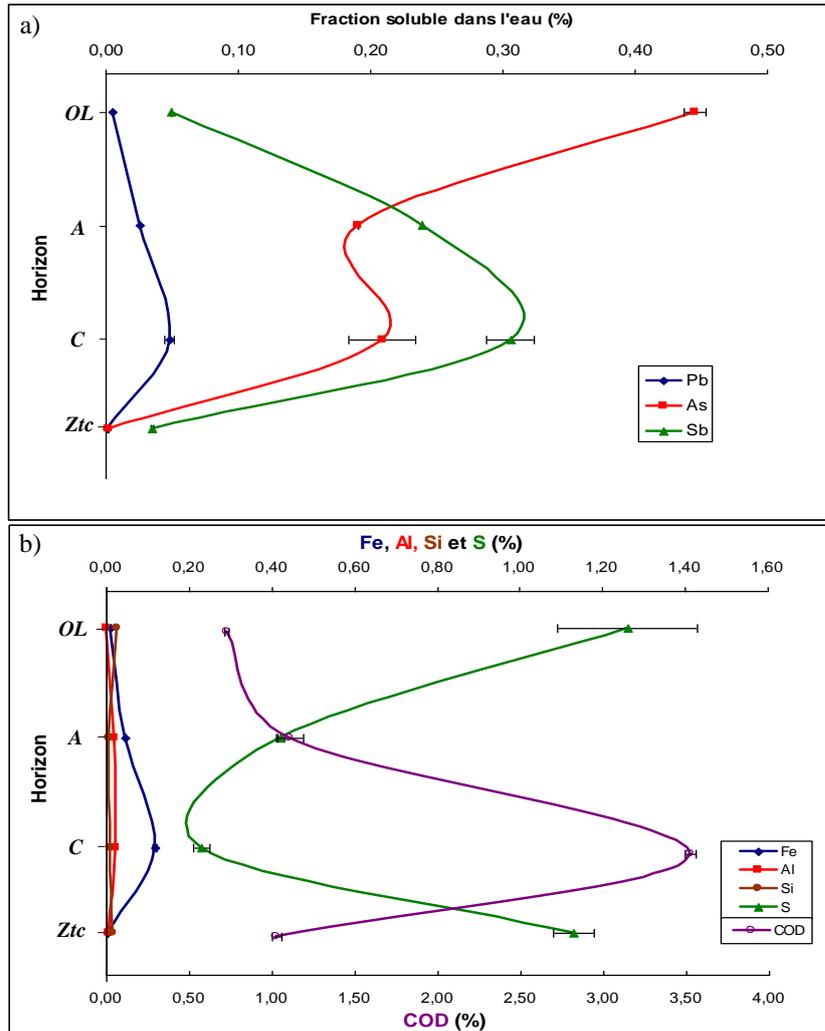


Figure IV.1. Fraction soluble dans l'eau des éléments et des matières organiques (COD) de chaque horizon de sol issu du test de lixiviation en batch (S mesuré sous forme de sulfate)

Dans la figure IV.1 (b), on peut constater que : (i) l'Al et le Si sont peu mobiles tout au long du profil de sol ; (ii) le fer a un comportement très similaire à celui du Pb ; (iii) le sulfate a un comportement inverse de celui de Sb; (iv) sauf dans l'horizon A, le carbone organique dissous (COD) réagit de façon très similaire par rapport au Sb. Les données précédentes ont montré que l'Al et le Si étaient peu mobilisés, les résultats des tests en batch sont donc en accord avec

l'analyse sur site. Par contre, le batch ne semble pas traduire convenablement le comportement du Fe alors qu'il exprime bien le comportement du COD.

Il est donc important de ne pas interpréter directement les données de mobilité des espèces mais de relier la masse solubilisée en batch à la quantité de sol initialement introduite dans les batch. Ces données sont présentées tableau III.1. La concentration des éléments solubilisés par le test de lixiviation est présentée dans le tableau IV.1.

*Tableau IV.1. Masse solubilisée des matières par kg de sol correspondante à chaque horizon*

Horizon	Masse solubilisée par kg de sol (mg/kg)							
	Pb	As	Sb	Fe	Al	Si	S*	COD
OL	0,35	143,35	0,21	4,88	0,32	47,45	62,80	1317,80
	±0,02	±2,61	±0,0004	±0,42	±0,002	±0,02	±8,47	±24,47
A	2,41	79,94	1,27	31,90	7,40	16,10	21,10	1072,83
							±0,43	±74,71
C	6,80	134,12	2,47	89,25	7,50	24,40	11,73	289,01
	±0,54	±16,42	±0,14	±4,03	±0,28	±0,42	±0,83	±2,81
Ztc	0,16	1,97	0,50	2,34	2,60	27,91	56,72	50,30
	±0,01	±0,03	±0,01	±0,32	±0,05	±0,38	±2,37	±1,41

\* S est dosé sous forme de sulfate dans la phase liquide

Les résultats dans le tableau IV.1 montrent que :

- (i) Le Pb est principalement mobilisé dans l'horizon C, données en accord avec le suivi in situ.
- (ii) L'As est plus mobilisé en surface qu'en profondeur ce qui avait été préalablement observé.
- (iii) Le Sb a une mobilité variable sur la profondeur du sol, cette observation avait été préalablement faite sans qu'une explication puisse être fournie.
- (iv) L'Al et le Si ont leur mobilité la plus élevée dans les horizons les plus profonds (C), à l'exception de Si qui présente un comportement particulier pour l'horizon OL.
- (v) La mobilité des sulfates s'exprime indifféremment sur toute la profondeur.
- (vi) Le COD est mobilisé principalement dans les horizons de surface, données en accord avec ce qui a été observé sur site.

Globalement, on peut conclure que l'interprétation des données à partir du ratio masse de matière solubilisée par kg de sol conforte les résultats observés in situ et que le test en batch permet de prédire fidèlement le comportement des espèces au cours du temps.

### I.2. Analyse de la fraction non soluble dans l'eau

L'étude des résidus solides issus du test de lixiviation en batch par la DRX ne montre pas de changement des phases minérales par rapport au sol, si l'on prend l'horizon OL et Ztc comme exemples (Figure IV.2).

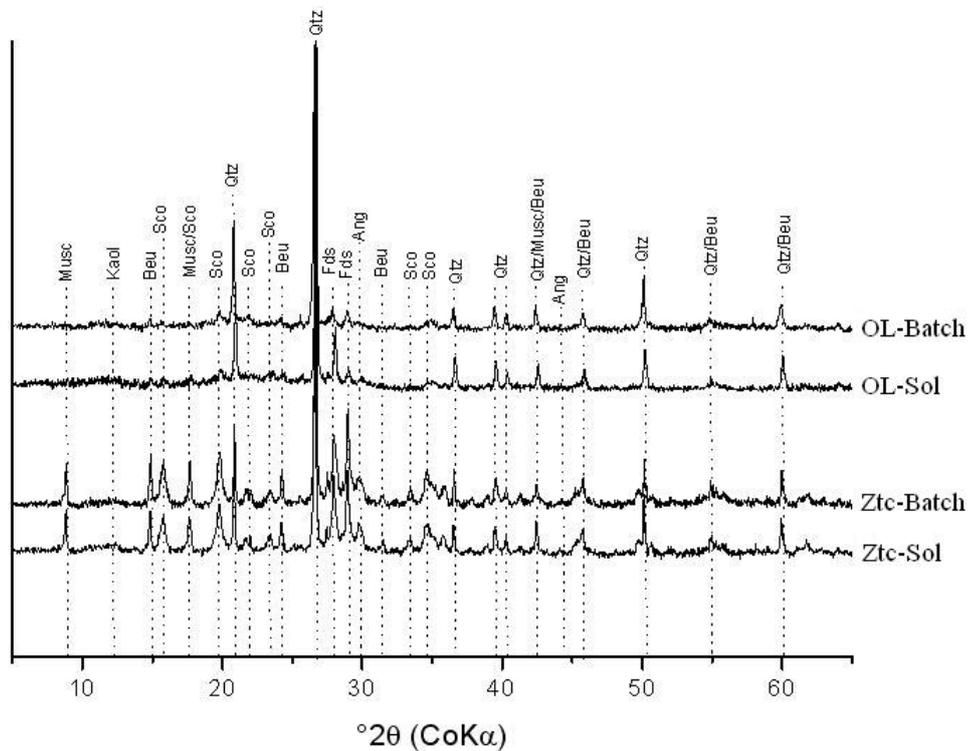


Figure IV.2. Comparaison par diffraction des rayons X de 2 échantillons Ztc et Ol avant et après le test de lixiviation en batch. Musc: Muscovite; Kaol: Kaolinite; Beu: Beudantite; Sco: Scorodite; Qtz: Quartz; Fds: Feldspath.

Cette observation est conforme : (i) à la faible action de l'eau, et (ii) au faible taux d'extraction des éléments métalliques et métalloïdes (Figure IV.1 et tableau IV.1).

## II. Test de lixiviation en colonne

Le test de lixiviation en colonne a été effectué en 27 jours, avec pour objectif de simuler durant ces 27 jours une année de précipitation. L'ajout d'eau s'est réparti en 12 injections, chaque injection correspondant à la simulation d'un mois de pluviométrie. En se basant sur un ratio liquide/solide de 10 (donc 10 fois plus de masse d'eau injectée que de masse de sol introduite dans la colonne), le volume de chaque injection a été défini de façon à respecter la proportion des précipitations observées chaque mois sur le site et ceci au cours d'une année. Le test de lixiviation est mené sans jamais saturer en eau la colonne de sol.

### II.1. Comportement du sol au cours du test de lixiviation

Dans le système dynamique de lixiviation en colonne, le volume de lixiviat récupéré suit parfaitement le volume injecté (Figure IV.3 (a)), avec un coefficient de corrélation  $r=0,95$  (Figure IV.3 (b)).

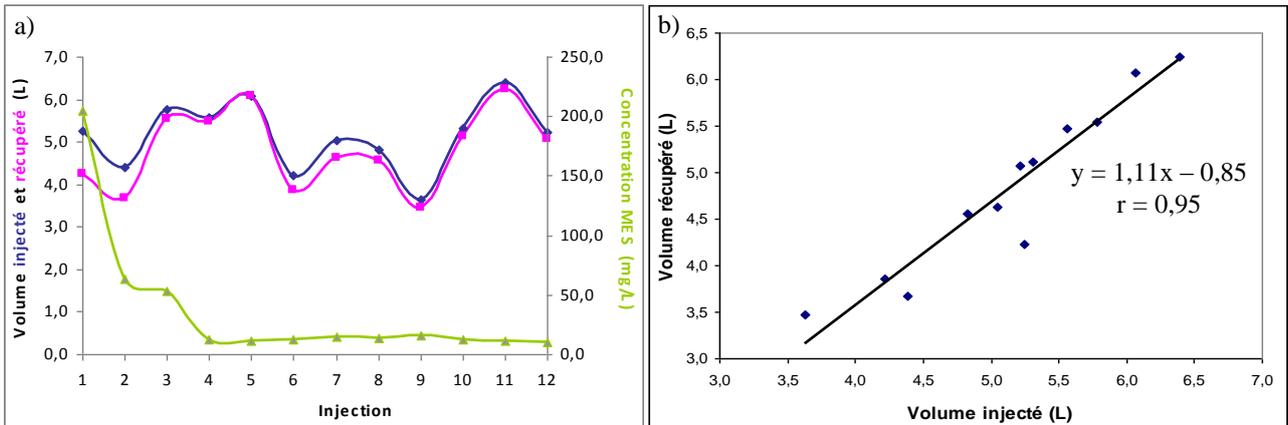


Figure IV.3. a).Variation du volume injecté et du volume récupéré et évolution de la concentration de matières en suspension au cours du test de lixiviation en colonne. b). Corrélation entre volume injecté et volume récupéré.

Le faible décalage entre les volumes entrants et sortants traduit le bon fonctionnement du dispositif et met en évidence un faible volume mort dans la colonne. L'évolution de la concentration en matières en suspension (Figure IV.3 (a)) révèle que le relargage des phases particulières de la colonne de sol atteint son équilibre à la 4<sup>ème</sup> injection. En se basant sur la loi de Darcy, la conductivité hydraulique moyenne de la colonne de sol a été estimée à  $8,6 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , avec un écart-type de  $1,4 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui traduit une bonne perméabilité du sol.

**II.2. Propriétés physico-chimiques et chimiques des lixiviats et des solutions de sol**

Afin d'étudier le comportement du système au cours du temps, des prélèvements réguliers à la fois de lixiviats en sortie de colonne et de solutions de sol obtenues à partir du Rhizon introduit dans la colonne de sol (cf. figure II.8) ont été réalisés.

**II.2.1 Propriétés physico-chimiques**

La figure IV.4 montre que, d'une part, le pH des lixiviats varie entre 4,27 à 5,26 au cours du temps et celui des solutions de sol prélevé à l'aide du Rhizon CR4 (situé à 4 cm de profondeur dans la colonne) se situe entre 4,23 et 4,60 ; d'autre part, le potentiel rédox (Eh) des lixiviats varie de 539 à 279 mV, le milieu devenant de plus en plus réducteur et celui des solutions de sol se situe entre 206 et 235 mV. On observe alors que les solutions de sol prélevées par le Rhizon (CR4) sont généralement un peu plus acides que les lixiviats avec une différence maximale d'une unité de pH à la cinquième injection, et que le potentiel redox des lixiviats ne tend vers la valeur des solutions de sols qu'à partir de la 4<sup>ème</sup> injection qui semble être le temps et le volume nécessaire pour que la colonne atteigne un état d'équilibre.

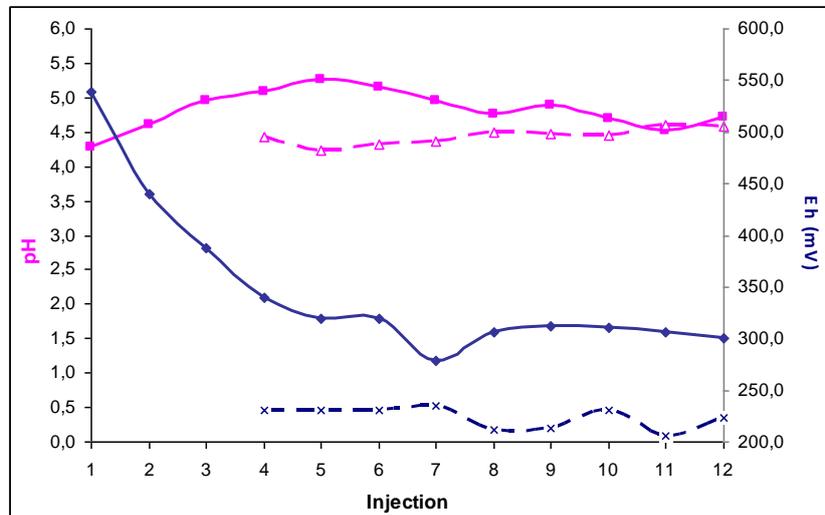


Figure IV.4. Évolution du pH et de l'Eh des lixiviats (ligne continue) et des solutions de sol (ligne discontinue)

La figure IV.5 révèle que la conductivité électrique des lixiviats fluctue entre 36,0 à 66,7  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , et celle des solutions de sol est comprise entre 71,0 et 125,7  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Elle augmente progressivement au cours du temps, traduisant la mise en solution progressive d'espèces ioniques. Le pH reste stable alors que la conductivité augmente, il n'est donc pas à l'origine

de cette évolution de conductivité qui est certainement corrélable à la mobilisation de cations métalliques et d'anions au sein de la solution.

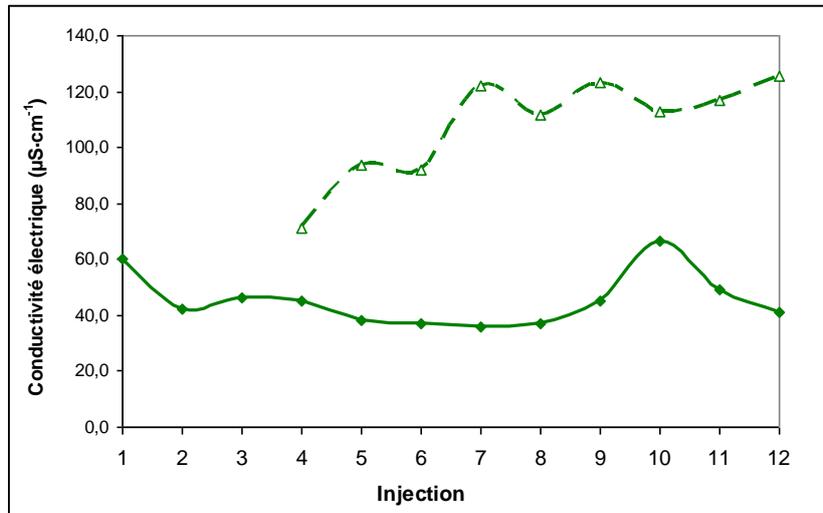


Figure IV.5. Évolution de la conductivité électrique des lixiviats (ligne continue) et des solutions de sol (ligne discontinue)

Les valeurs de pH mesurées dans les lixiviats et les solutions de sol sont du même ordre de grandeur que celle observées sur site. Le Eh est globalement plus faible que sur site (environ 100mV de moins) mais cette différence de valeur ne permet pas de traduire une différence de comportement du système, le potentiel redox restant positif et aux environs de 300 mV. La conductivité mesurée sur les solutions de sol du site variait entre 35 et 127  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , dans l'étude colonne elle se situe en moyenne entre 50 et 100  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour respectivement les lixiviats et solutions de sol de la colonne. La colonne traduit bien dans sa globalité le comportement du système si l'on se réfère à des paramètres très globaux tels que le pH, le Eh et la conductivité.

### II.2.2. Propriété chimique – indice SUVA

La spectrométrie UV-Visible a été utilisée pour comparer la nature des matières organiques de différents horizons lors de l'étude sur site. Elle est appliquée à de nombreux milieux pour interpréter l'évolution de la composition de la matière organique (Lagier, 2000). L'indice SUVA à 254 nm ( $\text{SUVA}_{254}$ ) est de nouveau utilisé pour comparer la nature (l'aromaticité) de matières organiques dissoutes (MOD) à la fois dans les lixiviats et les solutions de sol de la colonne. La figure IV.6 trace l'évolution de l'indice  $\text{SUVA}_{254}$  des lixiviats et des solutions de sol au cours du test de lixiviation.

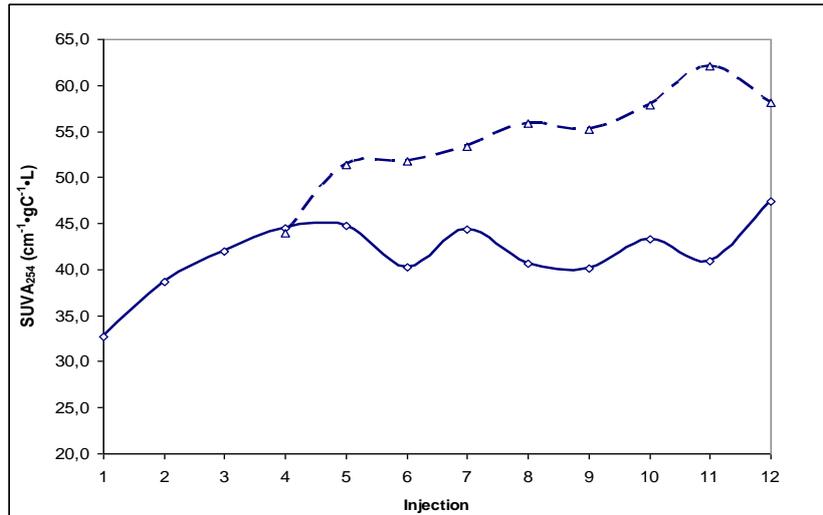


Figure IV.6. Indice SUVA<sub>254</sub> des lixiviats (ligne continue) et des solutions de sol (ligne discontinue).

On observe une augmentation de l'indice SUVA au cours du test de lixiviation à la fois pour les lixiviats et pour les solutions de sol. Cette augmentation indique qu'au cours du temps les molécules organiques mobilisées dans la solution évoluent en termes de caractère aromatique. Lors des premières injections, le sol mobilise prioritairement les espèces les plus facilement hydrosolubles, sachant qu'on est en condition simulée de pluie avec un excès d'eau par rapport au solide et qu'on favorise le transfert des espèces vers la phase liquide. Ces espèces les plus facilement et rapidement hydrosolubles lors d'un test de lixiviation sont généralement les composés les moins aromatiques (Parodi et al., 2011). Au cours du temps le processus de transfert entre le liquide et le solide s'équilibre et les espèces qui sont ensuite mobilisées sont celles ayant les indices SUVA les plus élevées. De plus, au cours du temps, un processus biologique peut s'instaurer au sein de la colonne de sol, favorisant la mobilisation de ces composés organiques. Les indices SUVA mesurés dans le lixiviat traduisent le comportement global de la colonne. Or, il a bien été observé, lors du suivi sur site, que les solutions de sol comportent des molécules organiques de caractéristiques variables, d'autant plus aromatiques que l'on se situe dans la zone du sol riche en matières organiques (surface). Le lixiviat est donc un mélange de molécules issues de chacun des horizons alors que la solution de sol traduit la présence de composés organiques propres à un horizon. La valeur plus importante du SUVA des solutions de sol signifie que ces composés sont prélevés dans une zone intermédiaire encore riche en matières organiques et ne traduit que l'évolution à ce niveau de la colonne. Le lixiviat donne une image globale de l'évolution du système. Les valeurs des indices SUVA du lixiviat se stabilisent vers 40-45  $\text{cm}^{-1}\cdot\text{gC}^{-1}\cdot\text{L}$ , alors qu'elle atteignent 60

$\text{cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{L}$  pour la solution de sol. Sur site, en fonction des horizons, les SUVA mesurés évoluaient entre 21 et  $47 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{L}$ . Les valeurs en colonne sont donc plus élevées et peuvent s'expliquer par une plus forte solubilisation de composés plus hydrophobes liée à l'accélération du phénomène induit par le test de lixiviation. Ce test permet donc d'évaluer les évolutions mais le transfert d'échelle ne peut pas se faire directement puisque le test favorise la mobilisation d'espèces plus hydrophobes que sur site. Il traduit certainement l'évolution qui se produirait sur le long terme. Les conditions mêmes de réalisation du test sont aussi favorable à une meilleure humification du système puisque la température est plus élevée que sur site et l'humidité, qui est l'élément clé pour favoriser la transformation et la dégradation des composés organiques, est optimisée. Le développement biologique est donc favorisé au sein de la colonne de sol et l'activité biologique doit jouer un rôle sur la transformation des composés organiques vers des espèces plus hydrophobes.

L'intérêt de l'utilisation du SUVA comme indicateur des évolutions d'un système est qu'il ne traduit pas des évolutions de concentrations (qui peuvent elles-mêmes être liées à des évolutions de volume d'eau injecté) mais une évolution d'un caractère propre aux composés organiques mobilisés. Il peut ainsi servir d'indicateur qualitatif simple des composés organiques.

### **II.3 Composition chimique des lixiviats et des solutions de sol**

La composition chimique des lixiviats et des solutions de sol issues du test de lixiviation en colonne a été déterminée par les mêmes méthodes que celles employées pour le suivi *spatio-temporel*.

#### **II.3.1. Composition chimique des lixiviats**

Si l'on regarde l'évolution en masse cumulative des espèces au cours du test de lixiviation, on trouve un ralentissement lors du relargage des éléments métalliques et des matières organiques (mesurées en COD) par la colonne de sol après la 5<sup>ème</sup> injection (Figure IV.7).

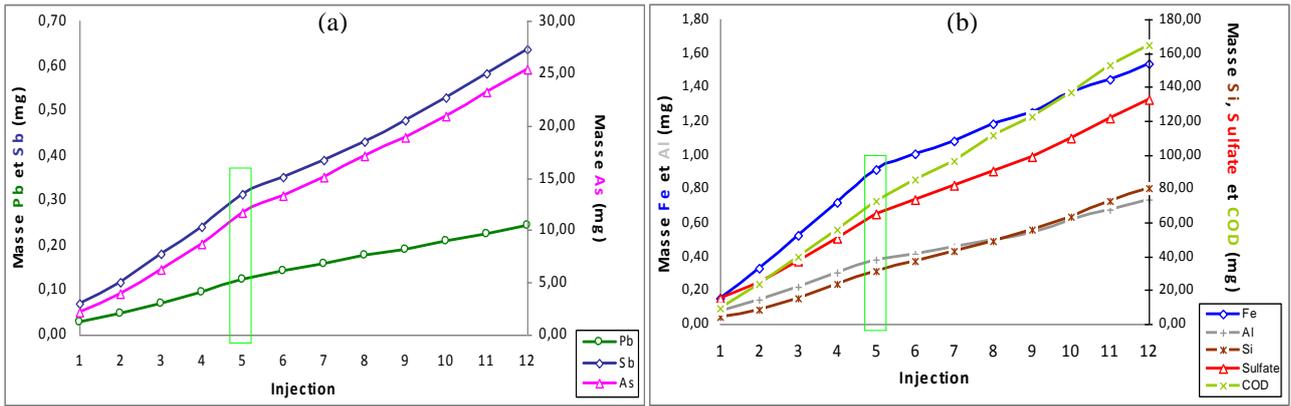


Figure IV.7. Masse cumulative des différentes espèces (Pb, As, Sb, Fe, Al, Si et S) et des matières organiques (COD) dans les lixiviats correspondant à chaque injection.

Le soufre est mesuré en sulfates.

Ce ralentissement est probablement dû à un nouvel équilibre thermodynamique de relargage qui s'installe dès lors. On constate aussi que même après 12 injections, la colonne de sol continue à mobiliser des espèces, signifiant que l'équilibre n'est toujours pas atteint. Cependant, même sur site, le sol va continuer à libérer lentement des espèces organiques et minérales dont la spéciation et les caractéristiques vont évoluer au cours du temps, à la fois en fonction des conditions chimiques et microbiologiques du milieu. Il est donc normal d'observer un maintien de l'évolution des espèces en fin d'expérimentation. .

L'évolution de la courbe de masse cumulative de l'As est quasi identique avec celle du Sb, avec un coefficient de corrélation  $r=1,00$  (Figure IV.7 (a)). Les masses cumulatives présentées dans la figure IV.7 (a) sont en bonne corrélation avec celles dans la figure IV.7 (b), quelques soit les éléments ( $r \geq 0,95$ ). Cette observation montre qu'au cours du test de lixiviation, ces éléments sont en équilibre dans la fraction  $< 0,45 \mu\text{m}$ , et les métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) sont intimement liés avec les éléments et les matières organiques dissoutes présentées dans la figure IV.7 (b). L'étude du lixiviat généré par la colonne traduit encore une fois le comportement global du système et moyenne les effets puisque les observations faites sur site avaient montrées des différences de comportement de chacune de ces espèces en fonction de la profondeur.

### II.3.2. Composition chimiques des solutions de sol

L'étude des solutions de sol prélevées par le Rhizon montre une mobilisation du carbone organique dissous (29,82 mg), de l'As (16,98 mg) et du Fe (5,13 mg) (Figure IV .8 et tableau

IV.3) dans l'horizon OL avec des masses mobilisées du même ordre de grandeur que les masses totales mobilisées dans les lixiviats.

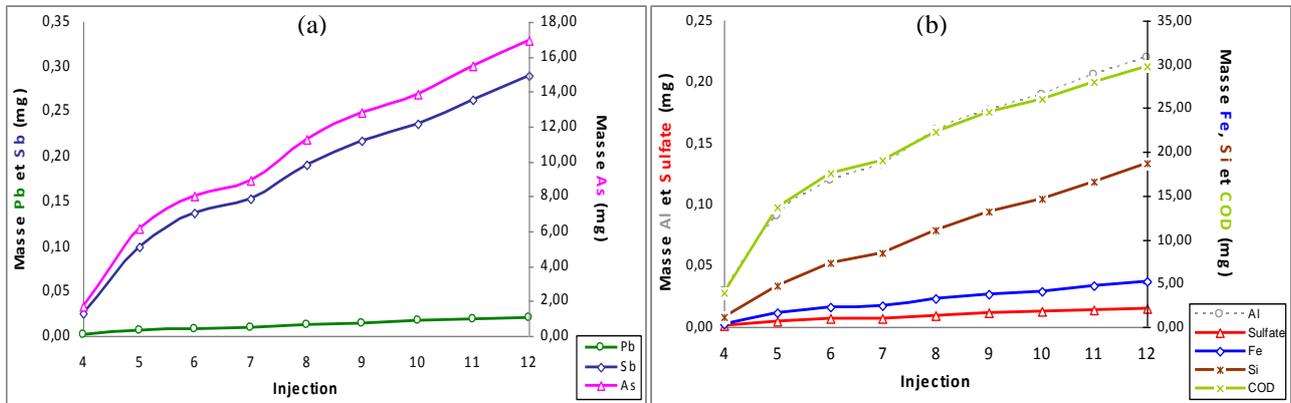


Figure IV.8. Masse accumulative des éléments des matières organiques (COD) dans les solutions de sol correspondant à chaque injection.

Les masses cumulatives sont corrélées entre elles (Figure IV.8), il est alors évident que dans les solutions de sol prélevées par le Rhizon CR4, les métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) sont aussi étroitement associés avec les éléments et les matières organiques tel qu'observé lors de l'analyse des données des lixiviats (Figure IV.7).

#### II.4. Différente mobilité des éléments et des matières organiques

Le test de lixiviation en colonne a mis en évidence une mobilisation plus ou moins importante des éléments et des matières organiques au sein de la colonne de sol. Les tableaux IV.2, IV.3 présentent la mobilité des différentes matières dans les lixiviats et dans les solutions de sol. Le bilan total (Tableau IV.4), permet de proposer la séquence de mobilité globale suivante:  $Pb < Al < Fe < Si < As < Sb < COD < Sulfates$ .

Tableau IV.2. Fraction mobilisée par la lixiviation dans les lixiviats

	Pb	As	Sb	Fe	Al	Si	S*	COD
Stock dans la colonne de sol (g):	44,44	201,80	2,56	282,83	140,34	1044 ,86	6,21	322,61
Masse lixiviée (mg):	0,24	25,39	0,64	1,54	0,74	80,51	44,38	164,69
Fraction lixiviée (%)	0,0005	0,01	0,02	0,0005	0,0005	0,008	0,71	0,05

*Tableau IV.3. Fraction prélevée par le Rhizon CR4 dans les solutions de sol*

	Pb	As	Sb	Fe	Al	Si	S*	COD
Stock dans la colonne de sol (g):	44,44	201,80	2,56	282,83	140,34	1044,86	6,21	322,61
Masse prélevée (mg):	0,02	16,98	0,29	5,13	0,22	18,80	0,005	29,82
Fraction prélevée (%)	0,00005	0,008	0,01	0,002	0,0002	0,002	0,00008	0,01

*Tableau IV.4. Fraction exportée de la colonne de sol (Bilan total)*

	Pb	As	Sb	Fe	Al	Si	S*	COD
Stock dans la colonne de sol (g):	44,44	201,80	2,56	282,83	140,34	1044,86	6,21	322,61
Masse exportée (mg):	0,26	42,37	0,93	6,67	0,96	99,31	44,39	194,51
Fraction mobilisée (%)	0,0006	0,02	0,04	0,002	0,0007	0,01	0,71	0,06

\* Le soufre est dosé sous forme de sulfate dans la phase liquide

L'ordre d'importance des stocks (St) qui avait été évalué précédemment pour les éléments métalliques et métalloïdes était :  $St_{As} > St_{Pb} > St_{Sb}$ . Cette importance de stocks ne peut pas être directement relié à la mobilisation des espèces.

En conclusion, quel que soit l'élément considéré, seules de très faibles quantités ont été mobilisées durant le test de lixiviation qui est sensé simuler une année de précipitation. Cependant les systèmes évoluent sur plusieurs dizaines d'années et la stabilisation des phases et des espèces dans les différents horizons de sols va dépendre de la réactivité du système dans sa globalité.

## **II.5. Caractérisation minéralogique de la colonne et des matières en suspension au cours du temps**

### **II.5.1. Caractérisation minéralogique du sol de la colonne**

Après avoir finalisé le test de lixiviation, la colonne a été coupée verticalement afin de prélever un échantillon de chaque horizon clairement identifié (horizon OL, horizon A et

horizon C) au centre de la colonne, ainsi que des résidus (particules fines) retenus par la couche drainante. Ensuite, ces échantillons ont été analysés par DRX (Figure IV.9).

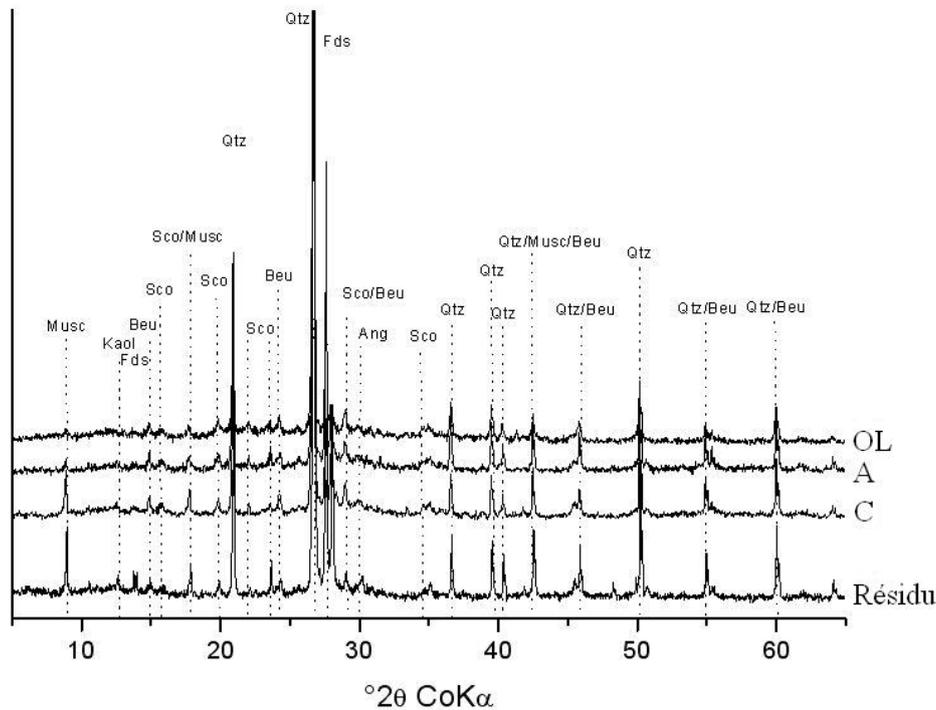


Figure IV.9. Diffractogrammes des rayons X des différents horizons de la colonne de sol ainsi que le résidu dans la couche drainante. Musc: Muscovite; Kaol: Kaolinite; Beu: Beudantite; Sco: Scorodite; Qtz: Quartz; Fds: Feldspath; Ang: Anglesite.

Comme l'on pouvait s'y attendre, les minéraux retrouvés (phases porteuses ou non) sont exactement les mêmes que ceux déterminés lors de la caractérisation du profil de sol de référence (cf Figure III.2). Au niveau du résidu, le DRX est composé de l'ensemble des minéraux des horizons supérieurs. Par conséquent, aucune modification minéralogique n'est présente ce qui confirme à la fois la bonne représentativité de la colonne de sol pour cette étude et une possible corrélation avec les tests spatio-temporel sur site.

### II.5.2. Caractérisation minéralogique des matières en suspension

Les matières en suspensions de 6 lixiviats recueillis après chaque injection ont été caractérisées par DRX et MEB-EDS. Les diffractogrammes obtenus pour les échantillons représentatifs I1, I2, I3, I4, I8 et I12 (I pour injection) sont reportés sur la Figure IV.10.

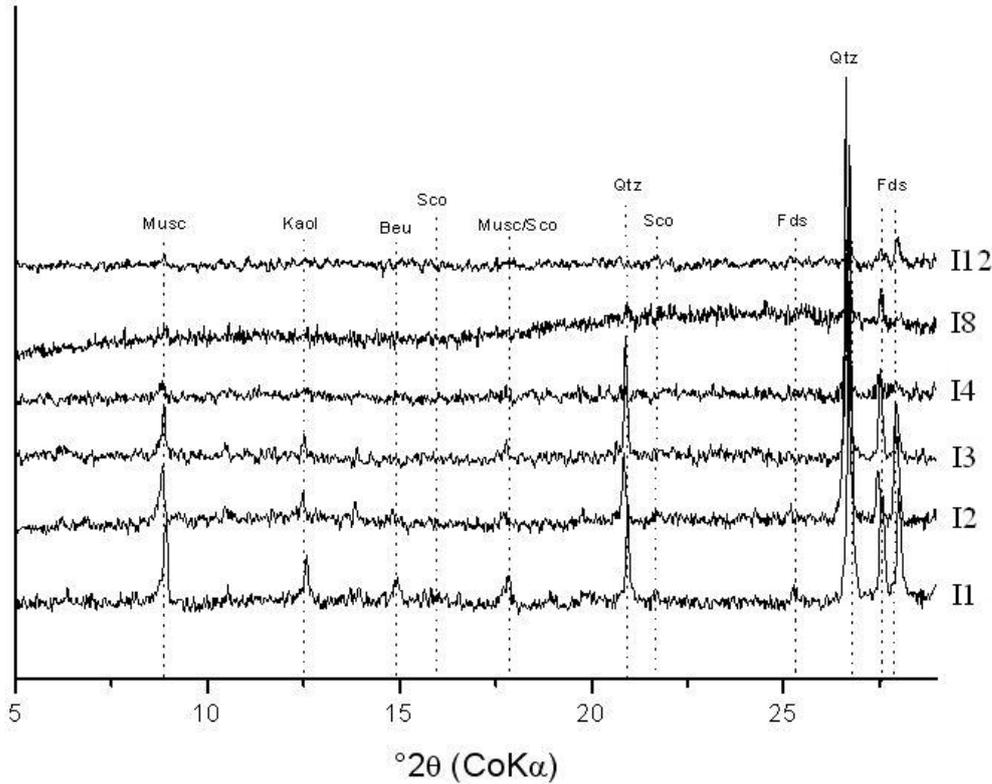


Figure IV.10. Diffractogrammes des rayons X des matières en suspensions des lixiviats issus du test de lixiviation en colonne. Musc : Muscovite; Kaol : Kaolinite; Beu : Beudantite; Sco : Scorodite; Qtz : Quartz; Fds : Feldspath.

Globalement le nombre de phases diminue avec le nombre d'injection : le diffractogramme présente de moins en moins de pics. Ceci traduit clairement que le nombre de particules mobilisées diminue au cours du temps. Du point de vue qualitatif, les résultats démontrent que les phases minérales lixiviées de la colonne de sol correspondent aux phases minérales principales du sol telles que le quartz, les feldspaths, les micas et les argiles, ainsi que les phases porteuses de métaux et métalloïdes, essentiellement la beudantite et la scorodite. Le MEB-EDS confirme que les phases porteuses infra micrométriques sont rarement des particules isolées, mais sont plutôt en « coating » sur les minéraux primaires comme le quartz, les micas et les felsphaths (Figure IV.11) en lien avec la matière organique (liant naturel).

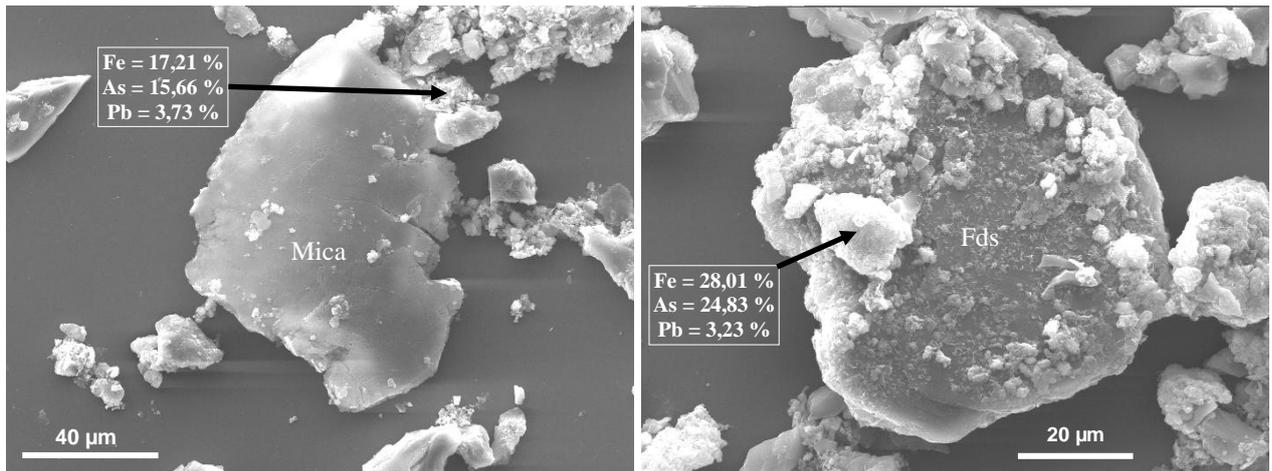


Figure IV.11. Association des phases porteuses des métaux et métalloïdes avec les minéraux primaire. Fds : Feldspath ; % : pourcentage pondéral.

La microanalyse X a mis en évidence comme précédemment sur le sol 5 groupes de phases porteuses qui ont été définies à partir de la teneur en métaux et métalloïdes et du rapport molaire Fe/As (Figures IV.12 et IV.13).

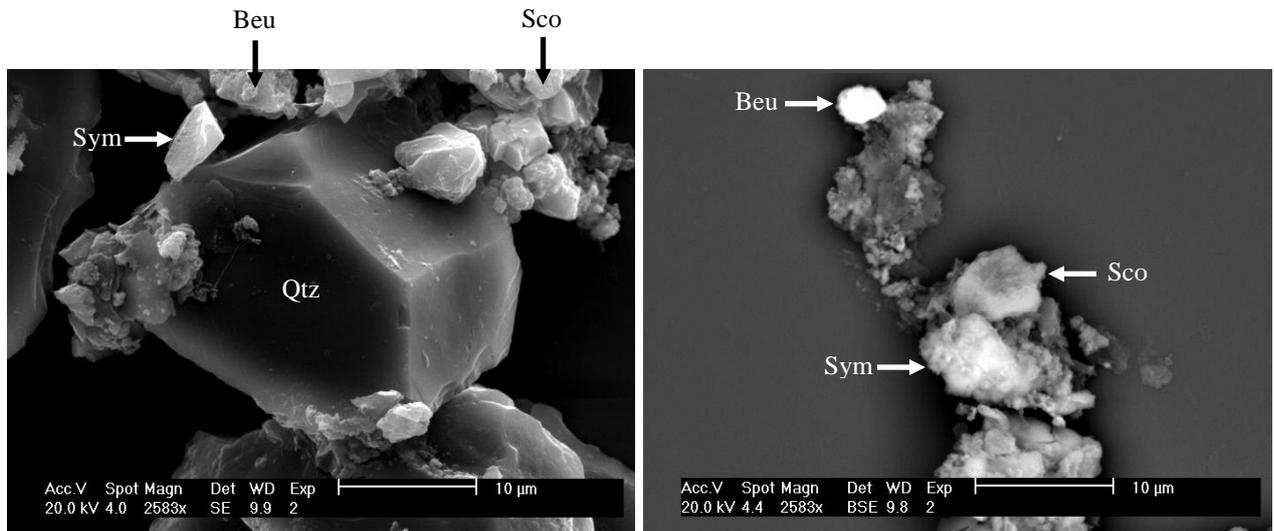


Figure IV.12. Exemples d'assemblage organo-minéral dans les matières en suspension issues des lixiviats. Beu: beudantite ; Sco: scorodite ; Sym: symplectite ; Qtz: quartz.

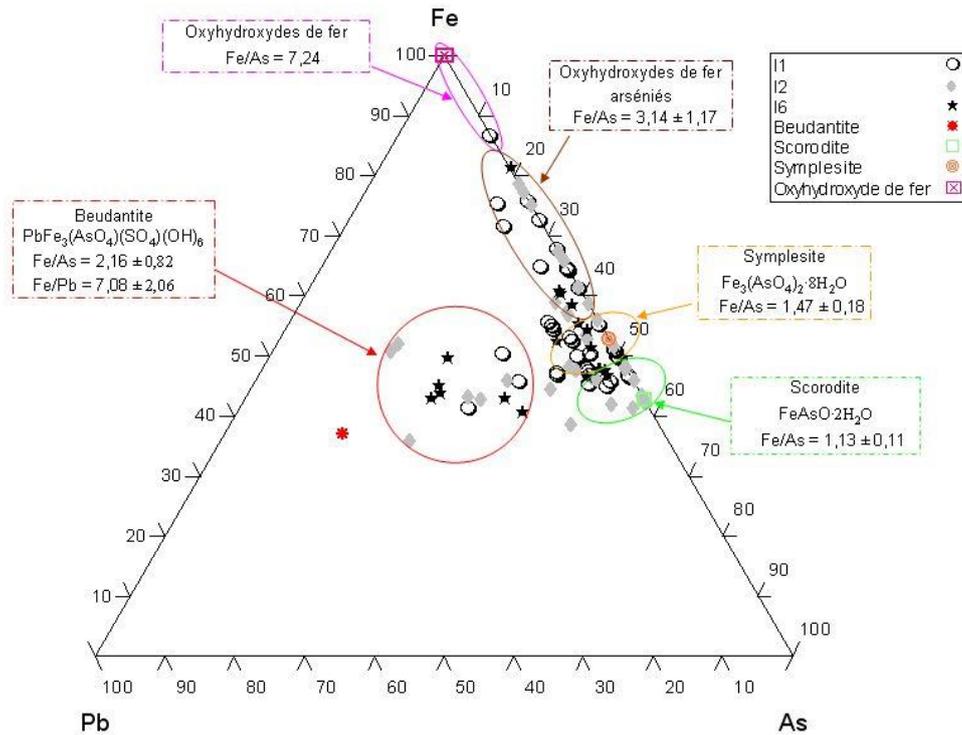
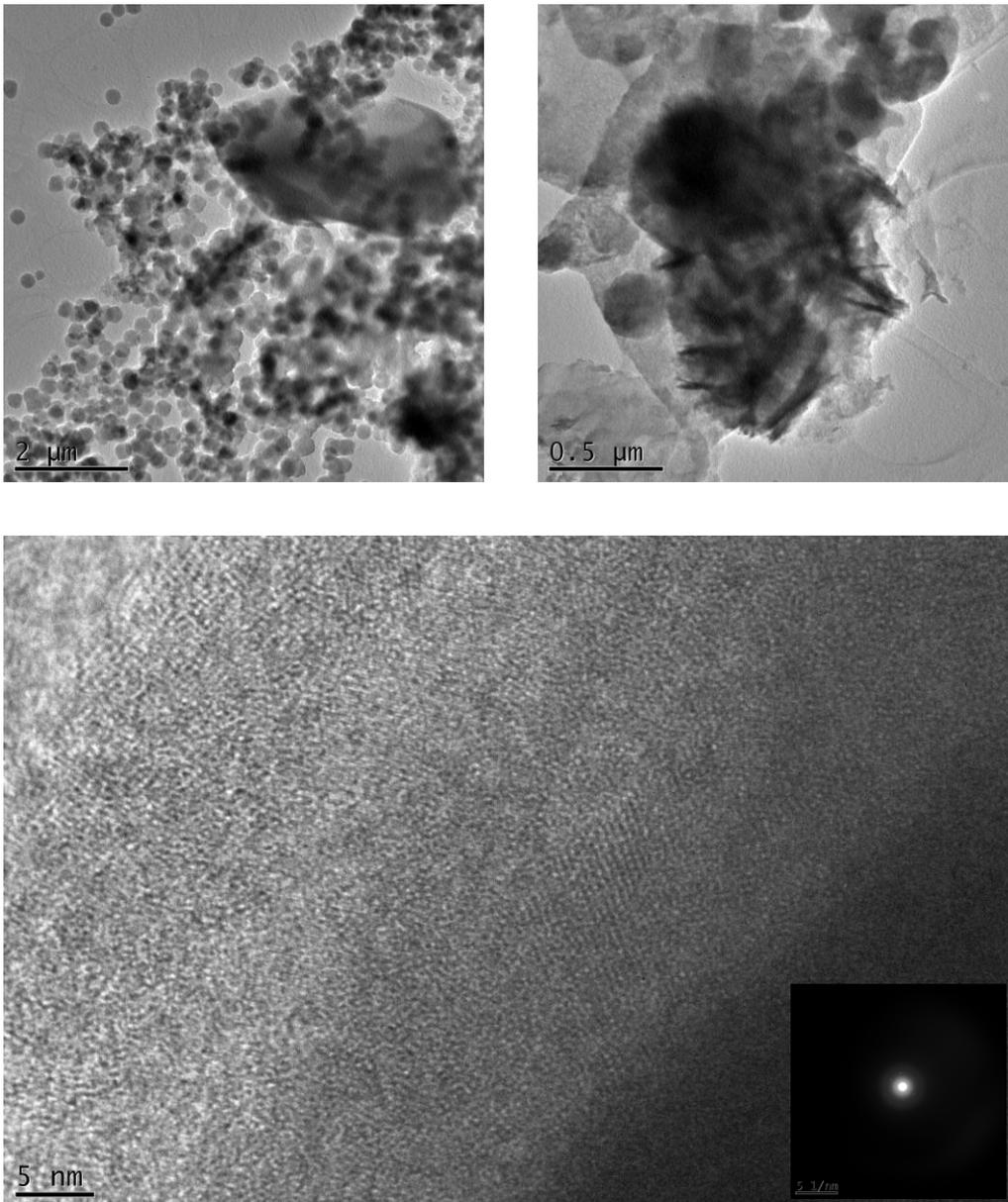


Figure IV.13. Diagramme ternaire dans le système As-Fe-Pb des analyses chimiques ponctuelles par EDS des matières en suspensions des lixiviats issues des injections 1 (I1), 2 (I2), et 6 (I6). Les pôles purs de scorodite, beudantite, symplésite et oxyhydroxydes ont été ajoutés.

- Les **scorodites** de petites tailles qui sont les phases porteuses les plus riches en As (en pondéral) avec un rapport molaire Fe/As moyen de 1,13 ( $\pm 0,11$  ; Figure IV.12). Cette valeur moyenne est légèrement supérieure à la valeur théorique de 1. Les scorodites ont été mobilisées dès la première injection et diminuent au cours du temps.
- Les **symplectites** sont les phases porteuses de l'As et semblent être les plus abondantes (Figure IV.12) dans les matières en suspension. Les analyses révèlent que les symplectites présentes dans les matières en suspension des lixiviats ont un rapport molaire Fe/As en moyenne de 1,47 ( $\pm 0,18$ ).
- Les **beudantites** de faible taille infra micrométriques présentent un rapport molaire Fe/As moyen de 2,16 ( $\pm 0,82$ ) légèrement inférieur au théorique (Figure IV.12).
- Les **oxyhydroxydes de fer arsénié** avec généralement une moindre quantité d'As par rapport aux trois premiers groupes de porteur et avec parfois du Pb, mais en faible quantité. Le rapport molaire de Fe/As des oxyhydroxydes de fer est en moyenne de 3,14 ( $\pm 1,17$ ).

- Les **oxyhydroxydes de fer** n'ont été observés que dans le lixiviat issu de la première injection avec un ratio molaire de Fe/As de 7,24.

Comme dans le cas de l'étude spatio-temporelle précédente, les différentes injections ont été également étudiées par microscopie électronique en transmission. Les résultats sont en adéquation directe avec (i) les données obtenues ci-dessus, et (ii) les données issues des analyses spatio-temporelles (Figure V.14 ; uniquement l'injection 1 est présentée).



*Figure V.14. Clichés MET de la solution de MES issues de l'injection 1 et le cliché de diffraction électronique associé.*

Ainsi, les mêmes phases solides et associations organo-minérales ont été mises en évidence avec des tailles d'agrégats et de particules sensiblement similaires à celles obtenues dans le suivi spatio-temporelle. De même la présence des nanoparticules de fer et d'arsenic est aussi effective dès la première injection et durant l'ensemble de l'étude.

### **II.6. Rôle des colloïdes sur la mobilité des métaux et métalloïdes pendant le test de lixiviation en colonne**

La fraction colloïdale des lixiviats et des solutions de sol prélevées par le Rhizon CR4 a été séparée par ultrafiltration en utilisant une membrane de 3000 Da comme seuil de coupure. Le protocole employé pour ultrafiltrer les lixiviats est différent de celui utilisé pour les solutions de sol prélevées pendant le suivi *in situ*. Compte tenu que le volume de solutions de sol de l'étude *in situ* était très faible, les essais ont été menés à l'aide d'une cellule de 50 mL. Le volume initial de la solution de sol était de 20 mL, seulement 10 mL de rétentat étaient récupérés pour analyser la fraction colloïdale. Tandis que pour l'étude des lixiviats de la colonne, le volume à disposition étant plus conséquent, une cellule de 400 mL a été utilisée et a permis de travailler avec un volume initial de 200 mL, permettant de disposer de 100 mL de fraction colloïdale. Avec un volume de 100 mL, on peut alors appliquer à la fraction colloïdale des lixiviats plus d'analyses que pour les solutions de sol prélevées *in situ*. Les analyses ont donc été complétées par la mesure du potentiel zêta et de l'absorbance UV-Visible des échantillons ultrafiltrés. Les méthodes dédiées à l'analyse de la composition chimique des solutions restent inchangées.

#### **II.6.1. Répartition dans les lixiviats des matières dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute**

Les proportions des différentes espèces dans la fraction colloïdale sont plus ou moins importantes par rapport à la fraction dissoute. La figure IV.15 présente la répartition des éléments chimiques suivants : (i) environ la moitié de Pb ( $51,83 \pm 6,84$  %) est sous forme colloïdale ; (ii) l'As et le Sb ont une proportion similaire dans la fraction colloïdale qui sont respectivement de  $24,31$  % ( $\pm 5,55$  %) et  $25,40$  % ( $\pm 4,96$  %) ; (iii) le Fe et l'Al sont essentiellement présents dans la fraction colloïdale avec une proportion moyenne de  $80,00$  % ( $\pm 14,81$  %) et de  $77,30$  % ( $\pm 14,58$  %). (iv) la plupart de Si est sous forme dissoute avec seulement  $4,59$  % ( $\pm 1,99$  %) en forme colloïdale. (v) presque tous les sulfates ( $97,91 \pm 4,53$

%) et plus de 80 % de matières organiques ( $80,16 \pm 9,04$  %) sont sous formes colloïdales. Ces observations permettent de conforter les résultats obtenus précédemment.

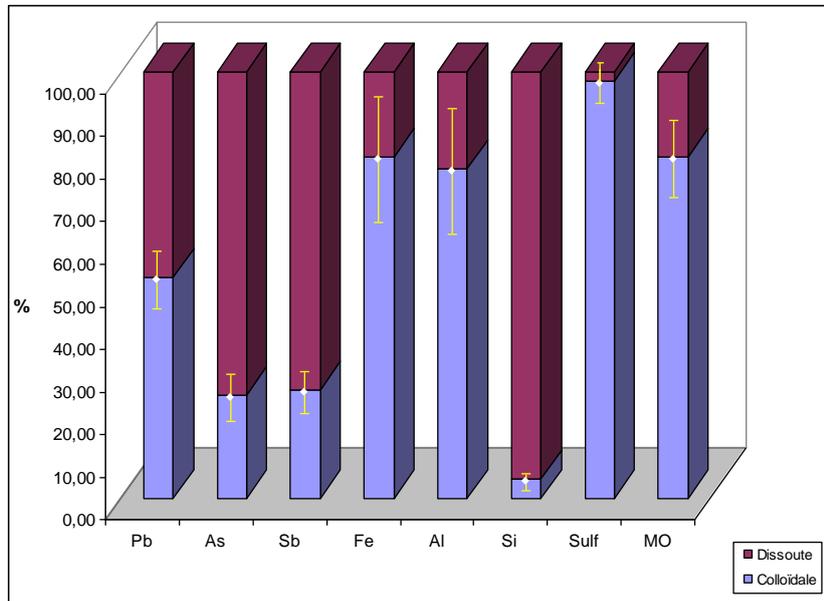


Figure IV.15. Répartition générale (valeur moyenne avec l'écart-type) des matières dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute des lixiviats. Sulf: Sulfate ; MO: Matière organique.

Au cours du test de lixiviation, la répartition des éléments chimiques entre la fraction colloïdale et la fraction dissoute varie aussi d'un lixiviat à un autre. La figure IV.16 montre la proportion des différents éléments dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute de 6 lixiviats (I1 ; I2 ; I3 ; I5 ; I8 ; I12).

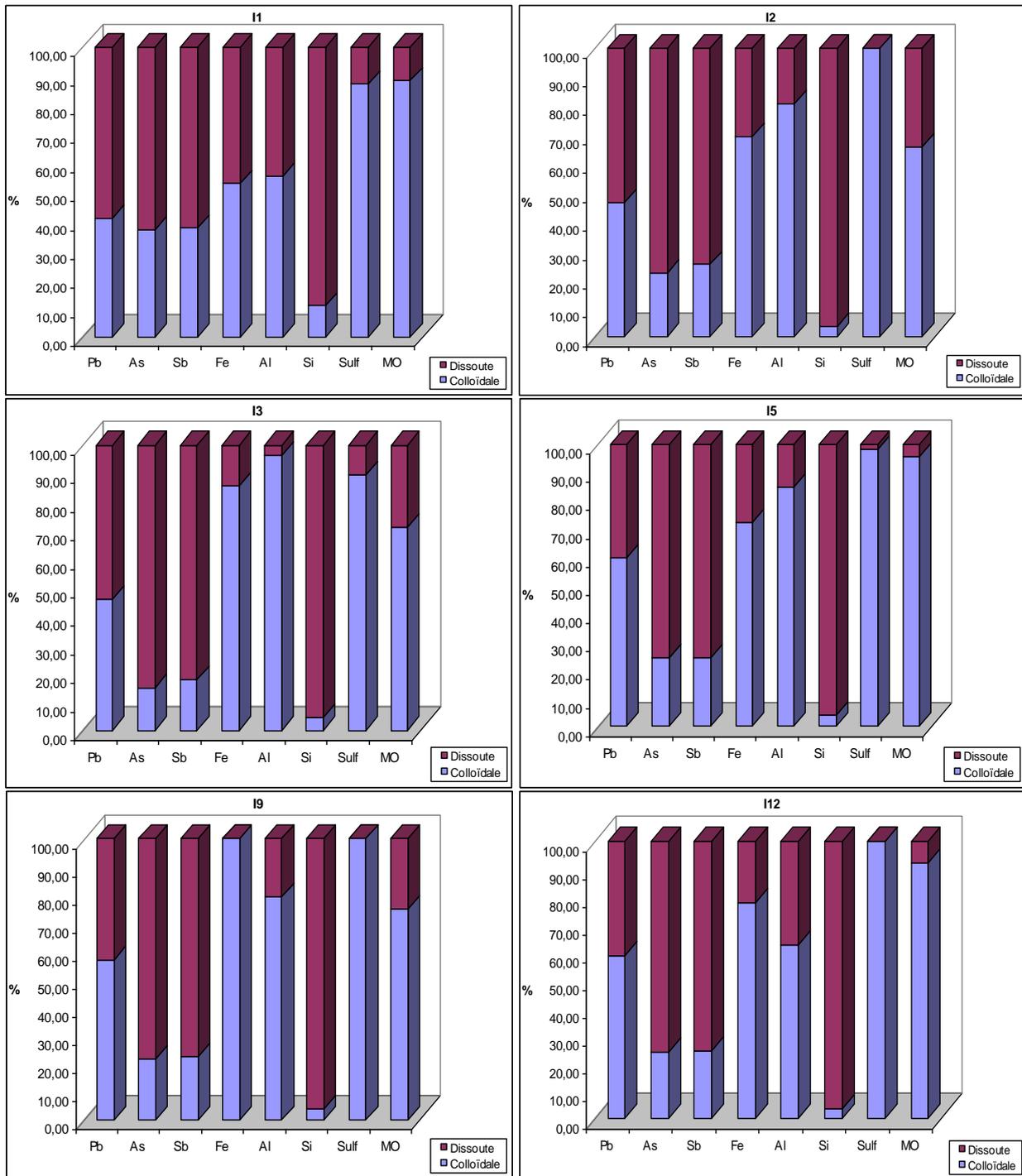


Figure IV.16. Répartition des matières dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute de différents lixiviats. Sulf: Sulfate ; MO: Matière organique.

Dans le premier lixiviat (I1), 37,05 % d'As et 37,60 % de Sb ont été lixiviés sous forme colloïdale, ce qui présente la proportion la plus importante de ces deux métalloïdes dans tous les lixiviats. En revanche, seulement 40,91 % de Pb est sous forme colloïdale dans le premier lixiviat, le taux le plus faible de tous les lixiviats. En effet, c'est la fraction dissoute qui contribue le plus à la mobilisation du Pb au début du test de lixiviation. Dans le deuxième

lixiviats (I2), les sulfates sont tous sous une forme colloïdale (100 %), alors que les matières organiques ne présentent plus que 65,78 % dans la même fraction avec le taux le plus faible. Dans le troisième lixiviat (I3), il ne reste plus que 14,95 % d'As et 17,78 % de Sb (proportion minimale) qui sont sous forme colloïdale, ces éléments sont donc essentiellement mobilisés sous forme dissoute. Le cinquième lixiviat (I5), présente une proportion maximale de sulfate (100 %) et de matière organique (95,36 %), sous forme colloïdale, de même pour Pb 59,57 % (proportion maximale)...

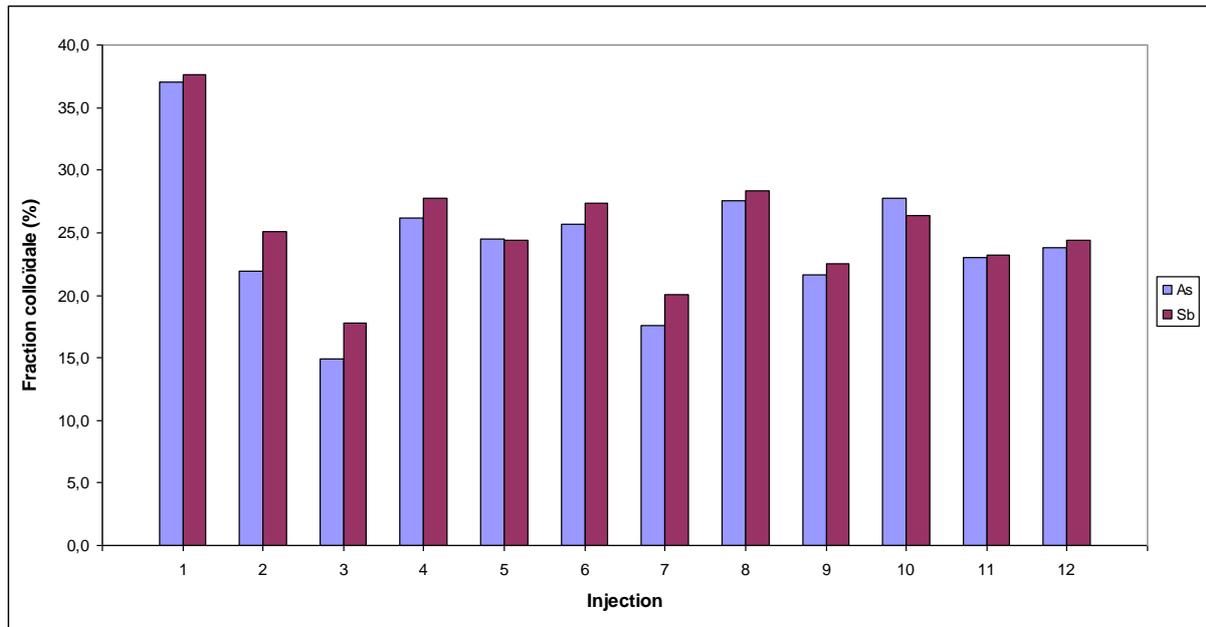


Figure IV.17. Evolution de la proportion de As et de Sb dans la fraction colloïdale des lixiviat correspondants à chaque injection

Après avoir étudié la répartition des matières dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute des lixiviat, on constate que, en général, plus de la moitié de Pb se retrouve dans la fraction colloïdale, alors qu'un quart de l'As et du Sb sont dans la fraction colloïdale. La fraction dissoute joue un rôle plus important sur la mobilité de l'As et du Sb par rapport à la fraction colloïdale. Ces deux métalloïdes présentent toujours un comportement semblable au cours du test de lixiviation en colonne. 80% du fer et de l'aluminium sont sous forme colloïdale contre 5% de Si qui se présente majoritairement sous forme dissoute. Les sulfates et le COD sont aussi majoritairement sous forme colloïdale (respectivement 98 et plus de 80%). Globalement on peut en déduire qu'exception faite de Si, Sb et As, les espèces existent majoritairement dans le lixiviat sous des formes colloïdales.

II.6.2. Répartition dans les solutions de sol des matières dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute

Le protocole employé pour ultrafiltrer les solutions de sol, puis analyser la fraction colloïdale est le même que celui utilisé pour les solutions de sol prélevées pendant le suivi *in situ*. L'étude est donc menée sur un petit volume de solution (10 mL maximum).

La figure IV.18 présente la répartition générale des différentes matières dans la fraction colloïdale et dans la fraction dissoute des solutions de sol récoltées dans le Rhizon positionné dans l'horizon OL.

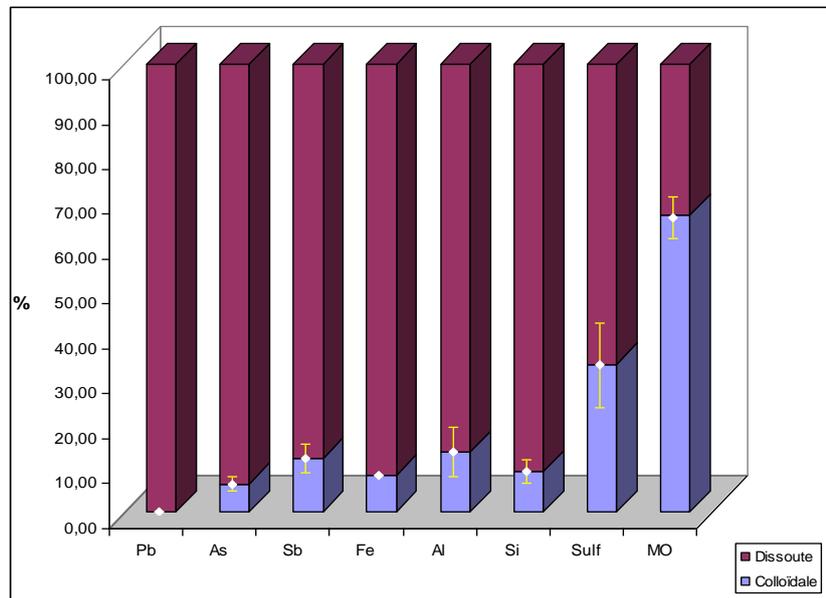


Figure IV.18. Répartition générale (valeur moyenne avec l'écart-type) des éléments dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute des solutions de sol.

Sulf: Sulfate ; MO: Matière organique.

Cette répartition ne ressemble pas à celle des lixiviats présentée par la figure IV.15, et elle a quelques originalités: (i) il n'y pas de Pb dans la fraction colloïdale, ils sont donc tous sous forme dissoute (< 3000 Da) ; (ii) L'As ( $6,30 \pm 7,73$  %) et le Sb ( $12,06 \pm 3,22$  %) présentent en moindre quantité sous forme colloïdale par rapport à ce qui avait été observé dans les lixiviats ; (iii) Le Fe et l'Al sont principalement présents dans la fraction dissoute ; (iv) dans les solutions de sol, seulement 33,04 % ( $\pm 9,56$  %) des sulfates sont dans la fraction colloïdale ; (v) Avec 66,34 % ( $\pm 4,66$  %), les matière organiques sont presque 15 % de moins sous forme colloïdale dans les solutions de sol par rapport au lixiviats.

On peut donc en conclure que l'horizon OL ne traduit pas le comportement global du sol sur toute sa profondeur (puisque les données ne sont pas corrélables et comparables à ce qui a été observé dans les lixiviats) mais qu'il est bien une image d'une partie spécifique du sol, un horizon riche matière organique dans lequel les transferts d'espèces (mobilisation de la phase solide vers la phase liquide) et la stabilisation des espèces ne sont pas encore aboutis. Globalement, dans cette horizon, de part la forte proportion de matière organique dans le sol, l'activité biologique y est certainement très dense, les composés organiques sont fortement mobilisés, avec une majorité sous forme colloïdale (environ 70%, correspondant au plus fort pourcentage d'espèces colloïdales dans les solutions de sol de cet horizon). Inversement, les autres espèces sont principalement sous forme dissoute car elles n'ont pas encore pu se stabiliser sous des formes minéralogiques variables, à la fois de part la « jeunesse » de cet horizon et de part les conditions physico-chimiques qui y règnent.

Cependant, comme dans les lixiviats, les répartitions de l'As et de Sb sous forme colloïdale dans les solutions de sol ont également une bonne corrélation ( $r=0,88$ ). En plus, ces deux métalloïdes sont étroitement liés avec les sulfates (Figure IV.19) dans la fraction colloïdale des solutions de sol ( $r=0,94$  pour As et sulfate et  $r=0,89$  pour Sb et sulfate).

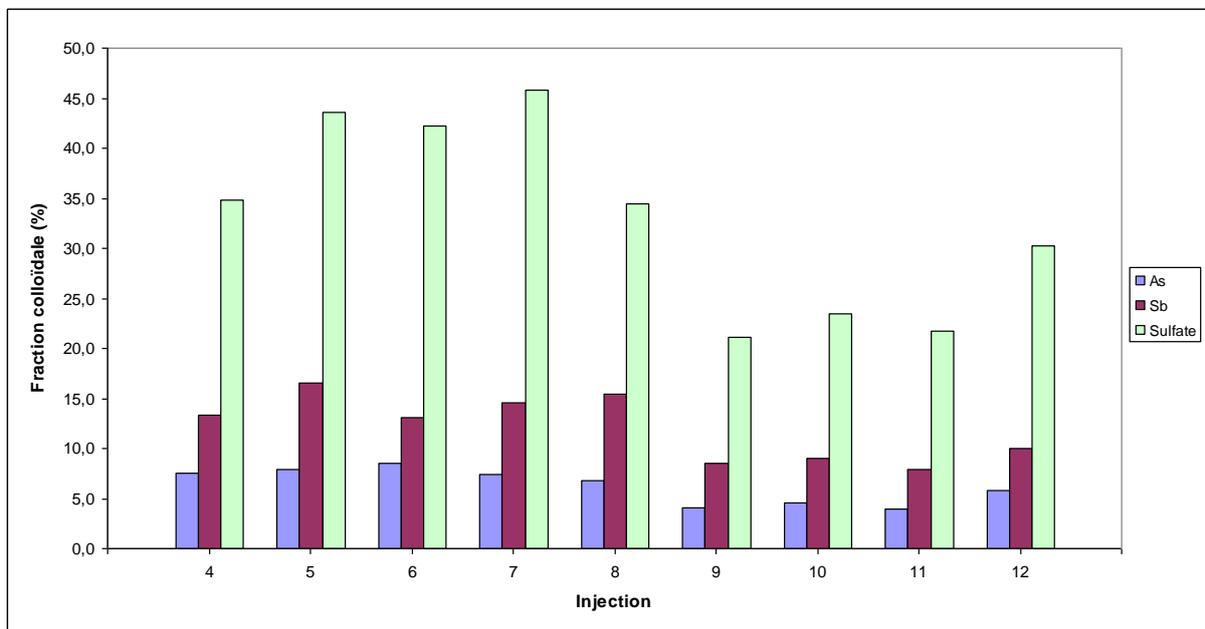


Figure IV.19. Evolution de proportion colloïdale de As, Sb et Sulfate dans les solutions de sol au cours de lixiviation correspondante à chaque injection.

Bien que les espèces n'aient pas la même spéciation et stabilité dans la solution de sol et dans le lixiviat, elles restent liées dans leur évolution et adoptent un comportement similaire dans l'évolution de leur mobilité.

### II.7. Évolution de l'indice SUVA des lixiviats en fonction du fractionnement de taille des solutions

L'indice SUVA à 254 nm des lixiviats a été mesuré après fractionnement sur 3000 Da. Trois solutions sont donc analysées : supérieur à 0,45  $\mu\text{m}$ , entre 0,45  $\mu\text{m}$  et 3000 Da et inférieur à 3000 Da.

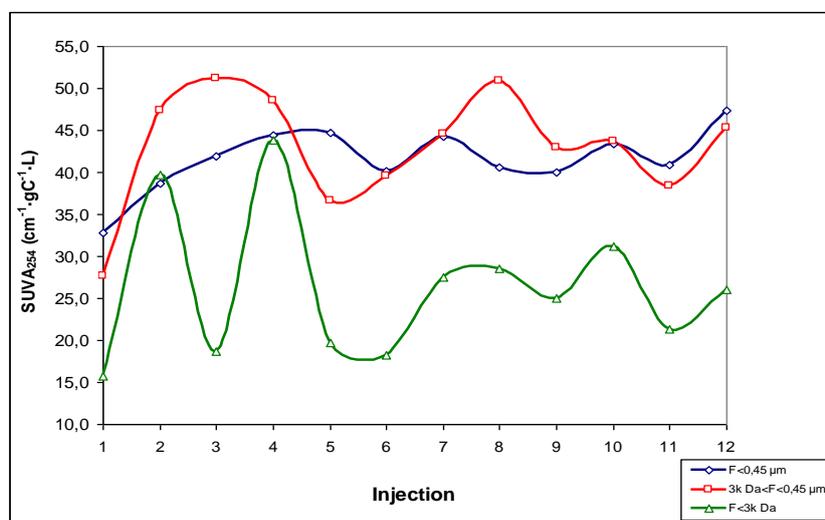


Figure IV.20. Evolution de l'indice  $SUVA_{254}$  de différentes fractions des lixiviats au cours de lixiviation correspondante à chaque injection.

On observe une évolution de l'indice SUVA au cours du temps (Figure IV.20). Cependant les fluctuations observées lors des 4 premières injections sont difficilement exploitables puisque le système n'avait pas atteint l'équilibre thermodynamique.

Les valeurs d'indice SUVA sont sensiblement les mêmes pour les fractions supérieures à 0,45  $\mu\text{m}$  et les fractions comprises entre 0,45  $\mu\text{m}$  et 3000 Da. Elles tendent vers une valeur de  $45 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1} \cdot \text{L}$  ce qui avait été au préalable observé dans l'analyse globale des lixiviats. Par contre, ces valeurs sont plus faibles pour la fraction inférieure à 3000 Da, signifiant que les composés organiques présents dans cette fraction sont moins aromatiques et certainement moins hydrophobes. Cette observation est en accord avec les données de la littérature (Lagier, 2000 ; Berthe et al., 2008). Plus les composés sont aromatiques et plus leur poids moléculaire

apparent (PMA) est élevé, donc pour les PMA les plus faibles on doit retrouver les composés les moins aromatiques. Le lixiviat est donc composé d'un mélange de molécules organiques ayant des PMA variables et correspondant à des composés organiques à des stades d'humification variables, les plus aromatiques et certainement les plus hydrophobes étant ceux ayant les PMA les plus élevés.

**II.8. Potentiel zêta**

Le potentiel zêta de 5 lixiviats (I1, I2, I5, I8 et I12) issus du test de lixiviation en colonne a été mesuré à l'aide d'un zétaphorémètre couplé à un microscope. Les mesures ont été effectuées sur 4 fractions de chaque lixiviat : fraction brute, fraction < 0,45 µm, 3000 Da < fraction < 0,45 µm, et fraction < 3000 Da (analyse réalisée sur le premier des 5 filtrats issu de l'ultrafiltration qui est aussi le plus concentré en particules). Si la quantité de particules est suffisante pour mesurer avec précision le potentiel zêta, alors la mesure est effectuée en triplicat.

La valeur moyenne du potentiel zêta des 4 fractions de chaque lixiviat mesuré est présentée dans le tableau IV.5.

*Tableau IV.5. Valeur moyenne du potentiel zêta (mV) avec écart-type (le nombre de particules détectées est précisé entre parenthèse).*

	I1	I2	I5	I8	I12
lixiviat brut	-40,37 ± 4,92 (358)	-44,31 ± 6,24 (70)	-50,72 ± 6,89 (44)	-49,80 ± 7,47 (53)	-39,81 ± 10,54 (35)
Fraction < 0,45 µm	-42,34 ± 7,44 (70)	nd	-48,18 ± 7,56 (43)	nd	nd
3k Da < Fraction < 0,45 µm	nd	nd	-60,25 ± 9,51 (47)	nd	nd
Fraction < 3k Da	-50,92 ± 6,12 (175)	-55,95 ± 3,07 (11)	-51,97 ± 26,98 (33)	-21,49 ± 23,35 (21)	18,43 ± 62,33 (26)

nd: non détectable

Ces valeurs montrent que les particules dans les lixiviats portent majoritairement des charges négatives quelle que soit leur taille, exceptées quelques particules dans la fraction < 3000 Da du lixiviat I5 (9,1 % du particules totales détectées), I8 (23 %) et I12 (53,8 %) qui sont positivement chargées. En conséquence, la lixiviation de la colonne entraîne tout d'abord les particules les plus négativement chargées, puis à partir de la cinquième lixiviation, les particules portant des charges positives commencent aussi à être lixiviées avec une proportion de plus en plus importante dans la fraction < 3000 Da au cours du test de lixiviation. Or, c'est dans cette fraction que se trouvent majoritairement les espèces dissoutes et les nano particules. On peut imaginer que cette fraction va contenir 50% du Pb, 75% de Sb et As, 20% de Al et Fe, la majorité de Si et environ 20% du COD (Figure IV.15 et IV.16). L'ensemble de ces éléments peuvent se retrouver dans la fraction inférieure à 3000 Da et chargée positivement. Le nombre de particules détectées dans le lixiviat brut est parfaitement en conformité avec l'évolution de la quantité de matières en suspension au cours du test de lixiviation (Figure IV.7 (a)).

Si l'on s'intéresse plus en détail à la distribution des charges de ces particules détectées, plusieurs phénomènes intéressants ont été observés.

i). L'évolution du carbone organique en fonction de la taille des particules (Figure IV.21) montre globalement que la fraction entre 3000 Da et 0,45  $\mu\text{m}$  est la plus riche en matières organiques ( $71,11 \pm 6,45$  %). Ce résultat était en partie attendu puisqu'on avait préalablement considéré que 20% du COD devait se retrouver dans la fraction inférieure à 3000 Da et que le reste était réparti dans les fractions supérieures à 3000 Da. On observe que seulement 10% des composés organiques se situeraient à des seuils de coupure supérieurs à 0,45  $\mu\text{m}$ . Les composés organiques ont donc des tailles plus proches des acides fulviques que des acides humiques (Lagier 2000) signifiant que le sol est encore « jeune » puisque les matières organiques qu'il mobilise ont majoritairement des tailles inférieures à 0,45  $\mu\text{m}$ . Il aurait été intéressant de compléter ces données en travaillant avec d'autres seuils de coupure (1, 30 et 100 kDa) mais ni le temps ni les volumes de solutions ne le permettaient.

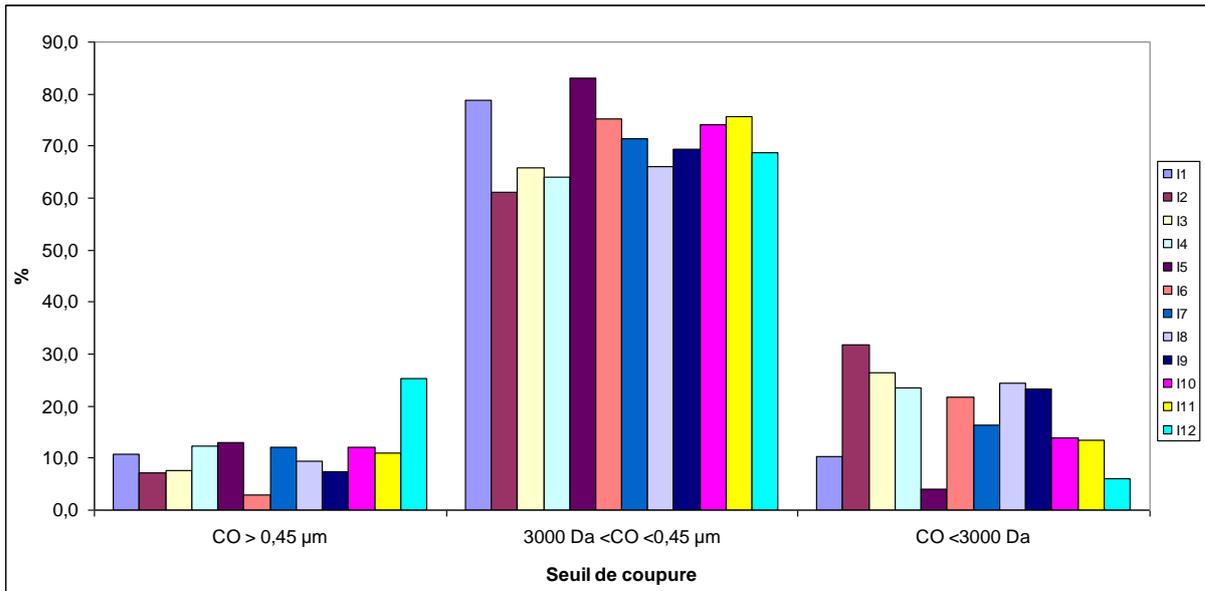


Figure IV.21. Distribution du carbone organique dans les différentes fractions de taille des lixiviats issus de la colonne. CO : carbone organique.

On observe aussi que la fraction 0,45 µm- 3000 Da est prédominante dans tous les lixiviats, ne traduisant pas une évolution au cours de la lixiviation.

ii). L'évolution de la répartition des particules en fonction du potentiel zêta (figure IV.22) est similaire pour le lixiviat brut et le lixiviat filtré à 0,45 µm. Par contre, on observe une différence de comportement pour la fraction < 3000 Da. Il s'est avéré que les particules dans la fraction < 0,45 µm conditionnaient l'évolution du système puisqu'elles se comportent comme l'ensemble des particules dans le lixiviat brut. Ces résultats sont validés pour le premier lixiviat (I1, figure IV.22 à gauche) et pour les lixiviats suivants (e.g. I5, figure IV.22 (b)).

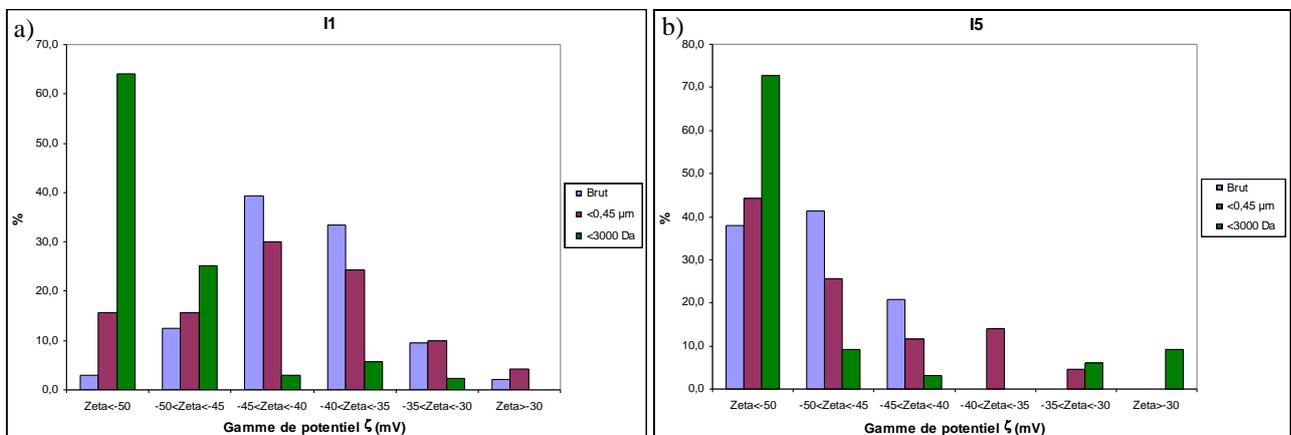


Figure IV.22. Contribution au potentiel zêta des différentes fractions de lixiviat I1 (à gauche) et de lixiviat I5 (à droite).

iii). L'évolution du potentiel zêta des particules présentes dans le lixiviat brut échantillonné au cours du test de lixiviation (I1, I2, ..., I12) est présenté dans le schéma suivant (Figure IV.23).

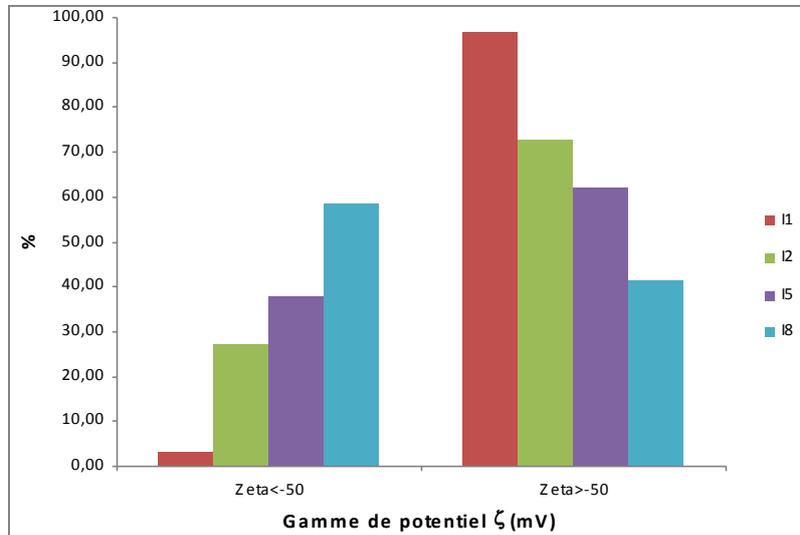


Figure IV.23. Répartition des particules des lixiviats bruts dans deux gammes de potentiel zêta :  $\zeta < -50$  (mV) et  $\zeta > -50$  (mV).

Le lixiviat I12 n'est pas pris en compte dans la figure IV.23 à cause de son incohérence avec les autres lixiviats. Dans le lixiviat brut et au cours du test de lixiviation, la proportion de particules dont le potentiel zêta est inférieur à -50 mV tend à augmenter au détriment des particules de  $\zeta > -50$  mV (l'observation est validée aussi pour les particules dans la fraction  $< 0,45 \mu\text{m}$  qui suivent la même évolution que le brut).

iv). L'évolution du potentiel zêta des particules dans la fraction  $< 3000$  Da au cours du test de lixiviation est présentée dans le schéma suivant (Figure IV.24).

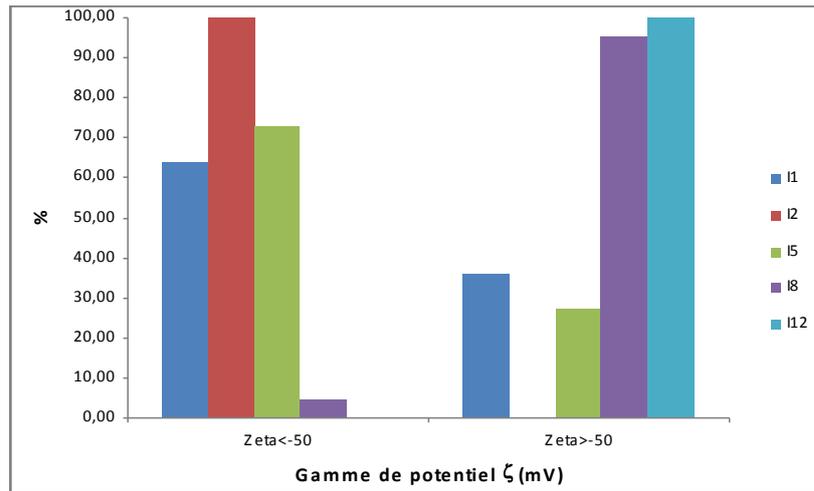


Figure IV.24 Répartition des particules des fractions < 3000 Da dans deux gammes de potentiel zêta :  $\zeta < -50$  (mV) et  $\zeta > -50$  (mV).

Globalement on observe une prédominance des particules de  $\zeta < -50$  mV dans les premières solutions lixiviées, alors que les particules ont majoritairement un  $\zeta > -50$  mV dans les solutions obtenues au-delà de cinquième lixiviation (I5). Cette évolution est inverse de celle observée pour le lixiviat brut et met en évidence que les particules présentes dans la fraction < 3000 Da ont une réactivité et des caractéristiques différentes de celles prédominantes dans la fraction < 0,45  $\mu\text{m}$ . On peut imaginer qu'au sein de la fraction comprise entre 0,45  $\mu\text{m}$  et 3000 Da se répartie majoritairement la matière organique qui évolue lentement au cours du temps. Inversement dans la fraction inférieure à 3000 Da et tel qu'on l'a précédemment expliqué, se répartissent majoritairement les espèces Si, Pb, Sb et As, et en partie Al et Fe, qui sont susceptibles d'évoluer fortement en terme de spéciation et de stabilité au cours du temps. De plus, les molécules organiques qui constituent les 20% du COD sont les moins aromatiques et certainement les moins hydrophobes, donc les plus aptes à la biodégradation et celles qui vont certainement le plus évoluer (et le plus rapidement) au cours du temps.

v). Si l'on tente de comparer la répartition de particules pondérée de la charge organique du lixiviat brut en fonction du potentiel zêta (en multipliant le pourcentage de particule présente dans différente gamme de potentiel zêta avec la concentration de carbone organique total du lixiviat brut), on observe une évolution (Figure IV.25) similaire à celle obtenue sur la figure IV.23. Par contre, il n'est pas possible d'observer cette même tendance pour la fraction < 3000 Da.

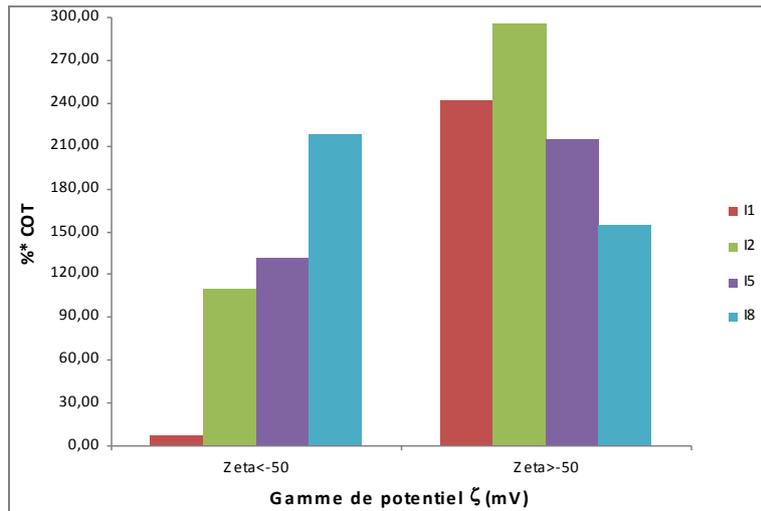


Figure IV.25. Répartition des particules des lixiviats bruts dans deux gammes de potentiel zêta :  $\zeta < -50$  (mV) et  $\zeta > -50$  (mV) en tenant compte de leur teneur en COT.

En effet, il semblerait que le carbone organique présent dans les fractions  $< 3000$  Da ne soit pas corrélable à l'évolution de la répartition en fonction du potentiel zêta. Cette observation pourrait laisser penser que les particules prédominantes dans la fraction  $< 3000$  Da ne sont pas majoritairement organiques, mais plutôt minéral. A l'inverse, la part de particules organiques semble prédominer dans la  $3000$  Da  $<$  fraction  $< 0,45$   $\mu\text{m}$ , données en accord avec la répartition de carbone organique dans les différentes fractions (Figure IV.15).

**Chapitre V.**

**Conclusion générale**



***Chapitre V. Conclusion générale***

L'activité minière a généré sur le territoire de grandes quantités de déchets riches en métaux et métalloïdes. Le transfert et le devenir de ces éléments sont une problématique environnementale majeure. Dans ce contexte, les sols qui se développent sur ce type de substrat présentent par conséquent des teneurs importantes en éléments métalliques et métalloïdes. Cette étude visait à évaluer la contribution des colloïdes dans la mobilité des contaminants (arsenic, antimoine et plomb) dans un anthroposol développé sur des résidus miniers. Pour cela, deux méthodologies différentes mais complémentaires ont été menées en parallèle : l'étude *in situ* et les tests de lixiviation en laboratoire. Un suivi spatio-temporel a été mis en place à partir de Rhizons par horizon sur site afin d'être au plus près de la réalité. La démarche suivie a été de type multi – échelle (allant du profil de sol, à l'horizon et enfin à l'échelle du constituant) et multi – techniques. En effet, une étude *in situ* du suivi spatio-temporel des solutions de sols a permis de mettre en évidence le comportement global du système à l'échelle de l'horizon. En parallèle, des tests de lixiviation réalisés en batch et sur une colonne de sol non remanié et issue du site d'étude a permis d'appréhender les évolutions sur le long terme.

L'objet de l'étude, le sol de l'ancien bassin de décantation de la mine d'or de la Petite Faye (23), a été caractérisé par des méthodes pédologiques, physico-chimiques, géochimiques et minéralogiques. En effet, ce sol est un anthroposol artificiel acide, peu épais (12 cm), avec trois horizons bien distincts, qui sont : l'horizon organique OL, l'horizon organo-minéral A et l'horizon d'altération C. Ce sol est surtout marqué par de fortes concentrations en métaux et métalloïdes (Pb, As et Sb) qui restent largement supérieures au fond géochimique local. Les analyses minéralogiques des horizons de sol ont mis en évidence non seulement la présence de quartz, muscovite, feldspath et kaolinite dans le sol, mais aussi des phases porteuses des métaux et métalloïdes comme la beudantite  $[\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$ , la scorodite  $(\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , l'anglésite  $(\text{PbSO}_4)$  (uniquement dans le matériau parental), ainsi que les oxyhydroxydes de fer et la symplésite  $(\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ .

Même si le sol développé sur ces matériaux miniers est peu épais, le suivi spatio-temporel a clairement mis en évidence de nombreuses variations des paramètres du milieu et des

concentrations en solution des éléments métalliques et métalloïdes à la fois à l'échelle du profil et à celle de l'horizon.

Dans l'étude *in situ*, le suivi spatio-temporel des solutions de sol, réalisé à l'aide de 4 micro préleveurs Rhizons installés aux différentes profondeurs du sol, a permis d'évaluer le transfert des matières solide-solution. Les solutions de sol sont, comme le sol, acides et oxydantes, surtout dans les deux Rhizons qui sont installés les plus en profondeur R(A/C) et R(C). La conductivité électrique révèle une libération de cations et anions plus active en profondeur qu'en surface. Inversement, la turbidité indique la présence de particules colloïdales plus importante en surface qu'en profondeur. Une migration de la matière organique dissoute a été observée, de plus les mesures de l'indice SUVA à 254 nm des solutions de sol ont mis en évidence que les particules organiques les plus mobiles sont des particules moins aromatiques, et donc moins hydrophobes et ayant un poids moléculaire apparent moins élevé. L'évolution temporelle de ces paramètres physico-chimiques et chimiques démontre une plus grande variation dans les horizons de surface que les horizons en profondeur. Des variations saisonnières existent comme par exemple pour le COD, la turbidité, le Eh ainsi que pour les concentrations des éléments suivis. Par conséquent, la concentration des différents éléments en solution va varier de manière significative au cours des cycles annuels, ce qui met en avant l'importance du suivi spatio-temporel lors des études de détermination des potentiels contaminants à l'échelle du sol et plus généralement des sites et sols pollués. Il est ainsi très facile de commettre des erreurs de gestion ou de management de ces sites lors par exemple d'une sous-estimation des flux au cours des périodes d'étiage et inversement.

La composition chimique des solutions de sol obtenue grâce à l'ICP-ES/MS montre une forte concentration en As dans l'horizon de surface (R(O/A)) et en Pb dans l'horizon de profondeur (R(C)), celle en As étant de l'ordre de  $2400 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et celle en Pb de  $2800 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . La concentration limite autorisée en eau potable est seulement de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour ces deux éléments selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (WHO, 2011). La concentration en As diminue vers la profondeur, et inversement pour le Pb. La plus forte concentration en Sb se trouve aussi, comme As, dans l'horizon de surface (R(O/A)) et peut atteindre jusqu'à  $110 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , tandis que l'OMS a fixé pour l'eau potable la concentration limite de  $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ce sol peut donc apparaître comme un réservoir de contamination de la ressource en eaux puisqu'il est apte à mobiliser de fortes quantités en éléments métalliques et métalloïdes dans la solution de sol.

L'analyse minéralogique des solutions de sol extraites par les Rhizons, par microscopie électronique (MEB-EDS et MET-EDS), non seulement confirme la présence de cinq groupes de phases porteuses des métaux et métalloïdes comme dans le sol, mais aussi montre que leurs tailles sont infra micrométrique, voire nanométrique. La présence de complexes organo-minéraux en tant que phase porteuse a aussi été prouvée.

Après avoir isolé les particules colloïdales présentes dans des solutions de sol prélevées *in situ* aux différentes profondeurs et pendant une année, la distribution des matières dans les différentes fractions a été caractérisée. Cette distribution indique que généralement la proportion des matières dans la fraction colloïdale est plus importante lorsque ces dernières proviennent des horizons de surface (R(O/A) et R(A)). Pourtant, le Pb est l'une des exceptions, parce que sa proportion en forme colloïdale est la plus élevée dans le Rhizon installé le plus profond (R(C)), mais cette proportion en moyenne de 14 % est relativement faible par rapport à la littérature. Quand à l'arsenic et l'antimoine, ils ont un pourcentage qui ne dépasse pas 15 % dans les colloïdes. Cette faible proportion peut être expliquée par leur structure chimique en forme d'oxyanion qui limite l'accessibilité des groupes fonctionnels organiques aptes au piégeage de ces deux métalloïdes. Le silicium a également un taux très faible dans la fraction colloïdale, ce qui signifie que sa contribution aux particules colloïdales est minime. En revanche, plus de la moitié de sulfates et de matières organiques sont présentes sous forme colloïdale dans les horizons de surface et la proportion colloïdale de Fe et Al est aussi remarquablement importante, ce qui laisse penser que les sulfates associés avec les matières organiques, les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, ainsi que les complexes organo-minéraux sont potentiellement des phases colloïdales porteuses des métaux et métalloïdes.

Les flux annuels des métaux et métalloïdes contenus dans les solutions de sol sont présentés dans la figure V.1. Le comportement du plomb en solution est différent de celui de As et Sb avec une mobilisation du plomb importante en profondeur et immobilisation dans les horizons de surface. En effet, on voit que la plus grande quantité de plomb est mobilisée à la base de l'horizon C, alors que le flux le plus important de l'arsenic se trouve à la sortie de l'horizon OL, quand à l'antimoine, sa mobilisation est relativement constante durant la pédogenèse.

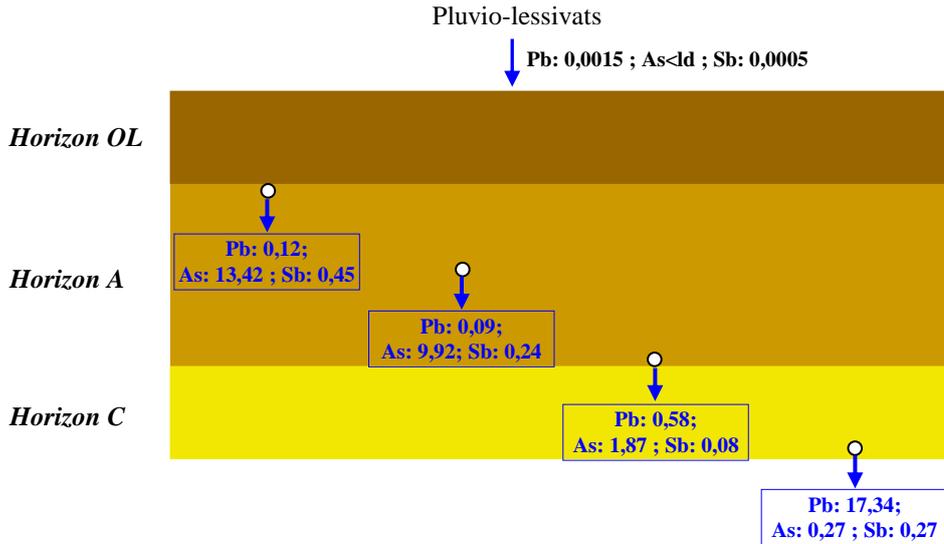


Figure V.1. Flux des métaux et métalloïdes dans l'anthroposol (valeur exprimée en  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ ). ld: limite de détection.

Ces évolutions ont été confirmées par les tests de lixiviation en batch qui ont montré des résultats similaires. Ces variations de comportement s'expliquent très bien par l'étude minéralogique des phases solides porteuses de Pb (principalement anglésite et beudantite) présentes dans les solutions de sol. En effet, la présence d'anglésite uniquement en profondeur (horizon C) qui s'altère rapidement entraîne le relargage de Pb en solution sous forme dissoute alors que la faible concentration en Pb dans la solution de sol des horizons de surface s'explique par une immobilisation par la matière organique et les phases secondaires de type oxyhydroxydes de fer. La beudantite, quant à elle, est globalement stable présentant ainsi une très faible solubilité au cours de la pédogenèse. Ceci est confirmé par sa présence dans la fraction résiduelle lors des extractions séquentielles confirmant sa stabilité à long terme (Frentiu et al., 2009 ; Wanat et al., 2012).

Du point de vue de l'arsenic, le comportement est inverse à celui du Pb avec une solubilité plus importante en surface. En effet, à l'échelle du profil du sol, une mobilisation de l'arsenic est observée au cours de la pédogenèse. L'approche par la minéralogie est plus complexe du fait du nombre plus important de phases porteuses (i.e. beudantite, scorodite, symplésite, oxyhydroxydes de fer arseniés et oxyhydroxydes de fer). Cependant, la scorodite semble jouer l'un des rôles prépondérants. En effet, si l'on replace les concentrations en arsenic dissous dans le diagramme de solubilité de la scorodite (Figure VI.2) en fonction du pH, la solubilité de la scorodite augmente de l'horizon C vers les horizons de surface. Cette hypothèse est confortée par l'augmentation de la mobilisation du fer dans les horizons A et OL lors de

l'altération/dissolution de la scorodite (relargage de Fe et As vers les solutions du sol). Cependant, la présence de nanoparticules riches en Fe et As probablement néoformées peut expliquer la faible proportion de ces éléments sous forme colloïdale.

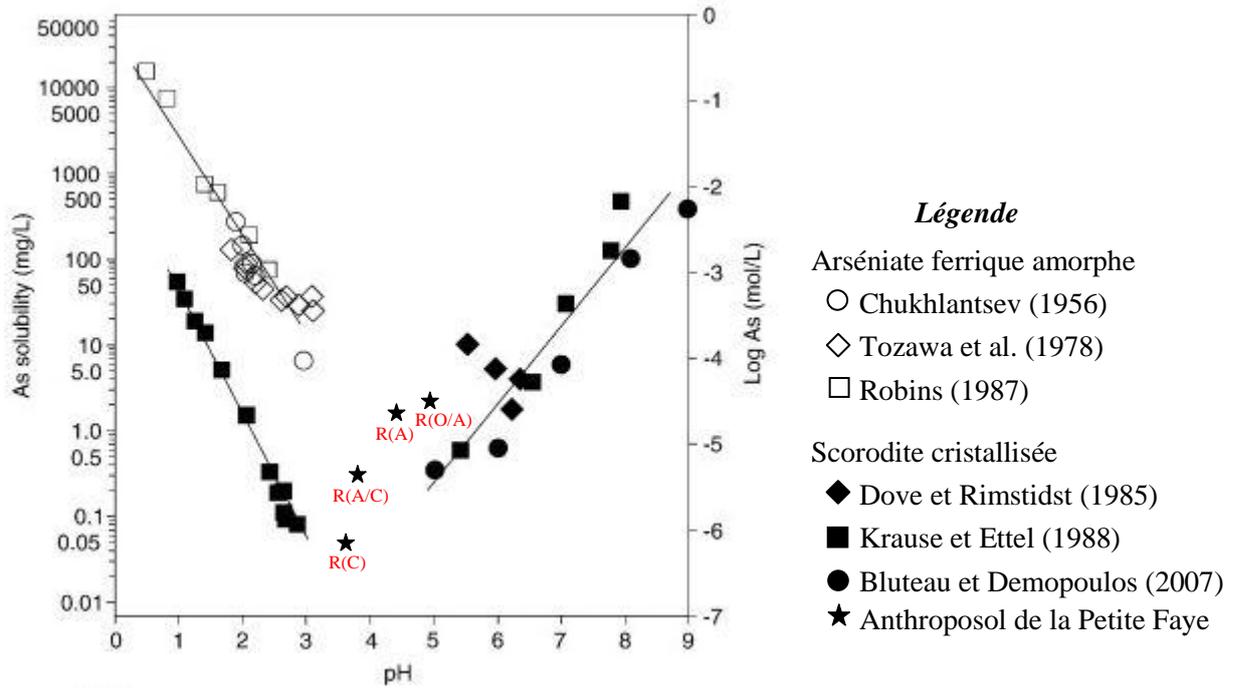


Figure V.2. Solubilité de scorodite en fonction du pH (adapté de Drahota et Filippi, 2009)

Une répartition diffuse de l'antimoine à l'échelle du profil de sol est remarquée. Contrairement à ce qui est classiquement rapporté dans la littérature, à savoir le comportement de Sb et de As sont sensiblement similaires, ce travail montre des différences de comportement à l'échelle du profil de sol. Ce résultat peut s'expliquer essentiellement par la nature des phases porteuses de l'antimoine (beudantite et simplésite) dans le sol qui sont relativement stables au cours de la pédogenèse ou bien potentiellement remobilisables. Cependant la recristallisation d'oxyhydroxydes de fer peut influencer directement sur la mobilité de cet élément par piégeage.

La figure V.3 présente les variations des paramètres physico-chimiques et les prédominances des phases porteuses, des éléments métalliques et métalloïdes et de la matière organique observées au long du profil de sol.

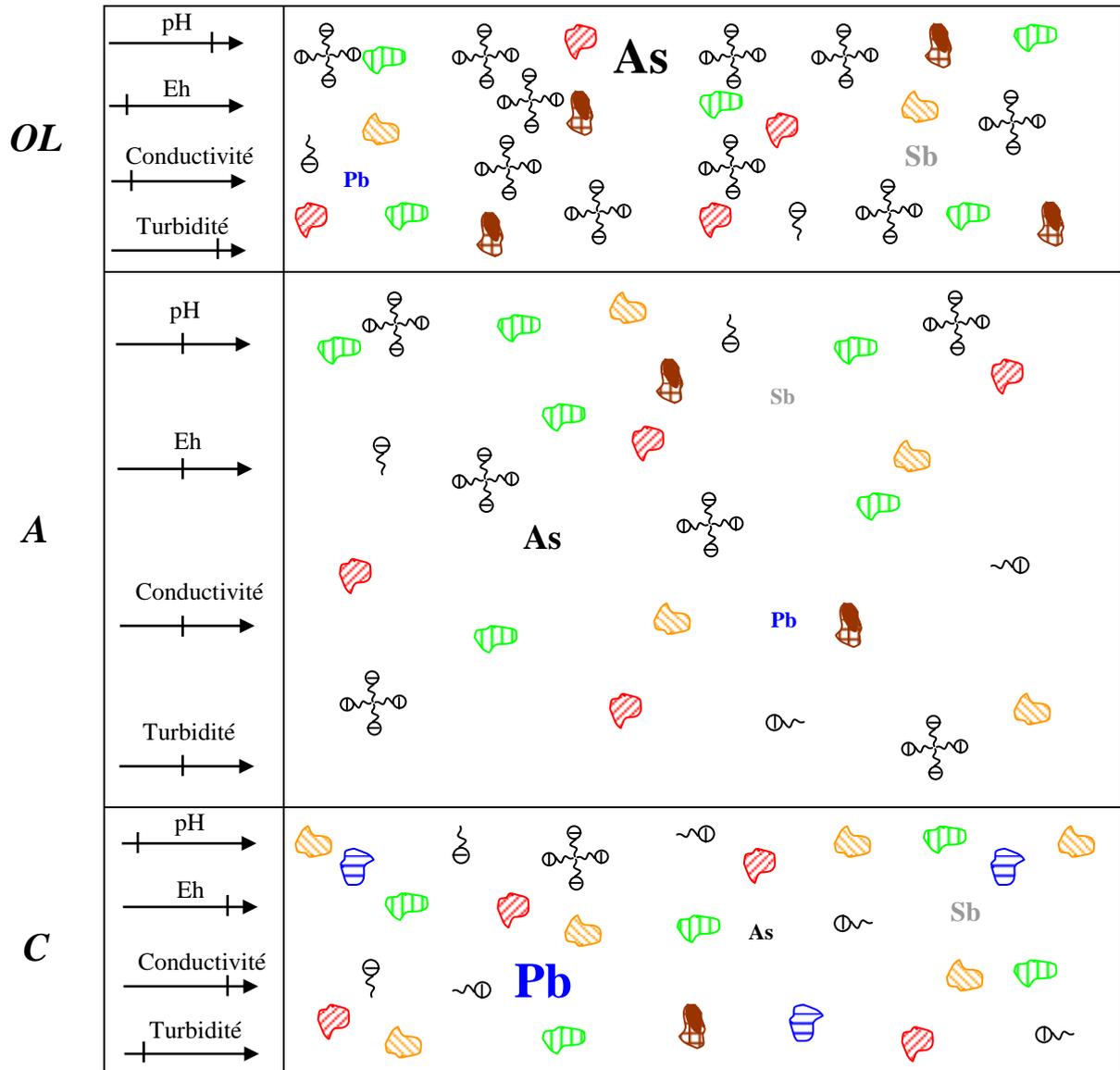


Figure V.3. Schéma de variations des paramètres physico-chimiques et de prédominances des phases porteuses, des éléments métalliques et métalloïdes et de la matière organique dans les solutions de sol au long du profil de sol.

 : Beudantite ;  : Scorodite ;  : Symplesite ;  
 : Oxyhydroxyde de fer ;  : Anglesite ;  
 : Matière organique à caractère aromatique et hydrophobe ;  
 : Matière organique à caractère peu aromatique et hydrophile.  
 Pb, As, Sb : taille proportionnelle à la quantité totale.

Le test de lixiviation en batch, utilisant l'eau ultrapure comme extractant, a un faible effet sur la mobilisation des métaux et métalloïdes qui génère alors un faible rendement. Cependant, ce test reproduit assez bien l'évolution de la mobilisation des espèces tout au long du profil de

sol, en particulier pour Pb et la matière organique. De plus, ce test reproduit la même séquence de mobilité des métaux et métalloïdes dans l'horizon A que l'étude *in situ*.

Bien que le test de lixiviation en colonne soit sensé simuler une année de précipitation *in situ*, il a finalement mobilisé peu de quantités d'éléments métalliques et métalloïdes. En fin d'expérimentation le système continuait à mobiliser des espèces avec une vitesse de relargage constante. Comme dans l'étude *in situ*, des trois métaux et métalloïdes étudiés, l'antimoine est le plus mobile dans le test en colonne. Mais la mobilité de Pb est sous-estimée par le test de lixiviation en colonne. Malgré la faible mobilisation des matières en général, le test a reproduit des paramètres globaux tout à fait comparables à ceux observés sur le site.

L'indice SUVA des lixiviats issus du test de lixiviation en colonne prévoit que le sol mobiliserait des espèces plus aromatiques et plus hydrophobes que ce qu'il mobilise actuellement *in situ* sur le long terme. Ainsi, les colloïdes du sol auraient plus de contribution à la mobilité des métaux et métalloïdes par rapport à ce qu'ils peuvent transporter actuellement sur le terrain.

Les colloïdes lixiviés de la colonne de sol, contenant plus de 70 % de la matière organique mobilisée, se compose vraisemblablement de macromolécules de type acides fulviques. En plus, la mesure du potentiel zêta montre que leur charge de surface évolue au cours du test. Les particules lixiviées au début du test sont les particules les plus négativement chargées, et à partir de la 5<sup>ème</sup> injection, les particules dans la fraction dissoute portant des charges positives commencent à être lixiviées et avec une proportion de plus en plus importante. Cela montre qu'au cours du test, la nature en terme de charge de surface des particules lixiviées a été changée en accord avec l'évolution de la composition de la solution.

La figure V.4 présente la synthèse des capacités à reproduire en batch et en colonne ce qui a été observé sur le site.

<i>in situ</i>	pH	Eh	Con	Tur	SUVA	Si	Al	Fe	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	COD	Pb	As	Sb
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
<i>Capacité à reproduire en Batch</i>	+	nd	-	+	nd	-	+	-	-	++	++	-	-
<i>Capacité à reproduire en Colonne</i>	+	+	+	nd	-	-	-	-	++	++	-	+	+

Figure V.4. Capacité des tests de lixiviation (Batch et Colonne) à reproduire les paramètres physico-chimiques et chimiques et les concentrations des matières *in situ* (Con :conductivité et Tur : Turbidité). -: mauvaise reproductibilité ; +: bonne reproductibilité ; ++ : très bonne reproductibilité ; nd : non déterminé.

Au cours de cette étude des mesures sur la rivière Peyroux (Figure II.2 (b) et (c)) des paramètres physico-chimiques et chimiques ont été faites, mais les données nécessitent d'être complétées. Les premiers résultats montrent qu'il n'y a pas de contamination de la rivière. Le sol étudié est positionné dans un bassin de décantation étanche et si la suite de l'étude confirme cette absence de contamination de la rivière, l'étanchéité latérale du bassin sera validée, protégeant ainsi le milieu environnement de tout risque de pollution liée au sol.

La dynamique du système en relation avec la microbiologie du sol n'a pas été abordée. Or, les microorganismes ont une influence sur la transformation de la matière organique et son humification au cours du temps. Les microorganismes interviennent aussi sur l'altération des phases porteuses. La biomasse qui se développe dans le système doit donc s'adapter aux conditions particulières du milieu riche en métaux et métalloïdes, milieu dont le caractère toxique vis-à-vis des microorganismes peut être avéré. C'est donc une biomasse spécifique qui devrait s'y développer et qu'il serait intéressant d'étudier.

Le comportement et l'évolution de la matière organique ont été principalement abordés dans ce travail au travers de la mesure de l'indice SUVA. L'approche qualitative est donc limitée à un nombre de paramètres restreints. Un fractionnement plus poussé des composés organiques en fonction du Poids Moléculaire Apparent et en fonction du caractère hydrophobe des molécules permettrait de compléter et confirmer les observations. Les essais menés sur l'ultrafiltration ont utilisé des seuils de coupures de 3000 Da minimum qui n'ont pas permis de séparer le nanométrique du dissous puisqu'il a été mis en évidence la présence de phases

solides colloïdales dans les filtrats inférieurs à 3 kDa. Les composés organiques présents dans ces filtrats peuvent donc être solubles ou associés à des phases colloïdales. Le fractionnement des molécules organiques sur résines XAD en fonction de leur caractère hydrophobe n'a pas été mené car l'étude a été confrontée à de faibles volumes récupérés dans les Rhizons ne permettant pas de faire une extraction sur colonne de ces composés. Ce travail de caractérisation des composés organiques devra être mené dans l'avenir. La meilleure connaissance de ces composés organiques permettra aussi d'améliorer le savoir en terme de lien entre les composés organiques et les espèces minérales. Pour cela, en raison de l'échelle d'investigation nécessaire, une étude en microscopie électronique en transmission plus poussée pourra permettre de mettre en évidence à la fois les phases solides présentes, le type de matière organique (à partir de marquage spécifique), ainsi que le type d'association organo-minérales.



## **Bibliographie**



***Bibliographie***

- ADEME, 2012, Glossaire sites pollués et sols. [En ligne] disponible sur:  
<http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=12843&p1=19&p2=10149>. Consulté le 1<sup>er</sup> septembre 2012.
- Adriano D. C., 2001, Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. 2<sup>nd</sup> Edition, Springer Verlag.
- AFES (Association française pour l'étude du sol), 1995, Référentiel Pédologique 1995. D. Baize et M.C. Girard, coordinateurs, Ed. INRA, Paris.
- AFES, 2009, Référentiel Pédologique 2008. D. Baize et M.C. Girard, coordinateur, Ed. Quae. pp. 88-98.
- Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., MacCarthy P., 1985, An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. Dans "Humic Substances in Soil, Sediment, and Water", Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., MacCarthy P. (Éditeurs). Wiley, New York, pp. 1-12.
- Ainsworth N., Cooke J. A., Johnson M. S., 1990, Distribution of antimony in contaminated grassland: 1—vegetation and soils. *Environmental Pollution*, vol. 65, pp. 65-77.
- Alberto M. C. R., Arah J. R. M., Neue U., Wassmann R., Lantin R. S., Aduna J. B., Bronson K. F., 2000, A sampling technique for the determination of dissolved methane in soil solution. *Chemosphere*, vol. 2, pp. 57-63
- Albinger O., Biesemeyer B. K., Arnold R. G., Logan B. E., 1994, Effect of bacterial heterogeneity on adhesion to uniform collectors by monoclonal populations. *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 124, pp. 321-326.
- Allred A. L., Hensley A. L. Jr., 1961, Electronegativities of nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony and bismuth. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, vol. 17, pp. 43-54.
- Al-Sibaai A. et Fogg A., 1973, Stability of dilute standard solutions of -antimony, arsenic, iron and rhenium used in colorimetry. *Analyst*, vol. 98, pp. 732-738.
- Amrhein C., Mosher P. A., Strong J. E., 1993, Colloid-assisted transport of trace metals in road-side soils receiving deicing salts. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 57, pp. 1212-1217.
- Amstaetter K., Borch T., Larese-Casanova P., Kappler A., 2009, Redox transformation of arsenic by Fe(II)-activated goethite (α-FeOOH). *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, pp. 102-108.
- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C., 1997, 2000 et 2003, *Handbook of Mineralogy*, vols. I-V. Mineral Data Publishing, Tucson.

- Arai Y., Sparks D.L., Davis J. A., 2005, Arsenate adsorption mechanisms at the allophane–water interface. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, pp. 2537-2544.
- Ashley P. M., Craw D., Graham B. P., Chappell D. A., 2003, Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *J. Geochem. Explor.*, vol. 77, pp. 1–14.
- ATSDR, 1999, Toxicological profile for lead. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services.
- ATSDR, 2007, Toxicological Profile for arsenic. Agence for Toxic Substances and Diseases Registry. Atlanta, GA.
- Baer, C. D., Edwards, J. O., Rieger, P.H., 1981, Kinetics of the Hydrolysis of Arsenate(V) Triesters. *Inorganic Chemistry*, vol. 20, pp. 905-907.
- Baize D., 1997, Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Ed. Quae.
- Baize D., 2007, Les Elément Traces Métalliques (ETM) dans les sols. Cours M2 à l'Université de Poitiers.
- Baize D., Jabiol B., 2011, Guide pour la description des sols - Nouvelle édition. Ed. Quae.
- Bargar J. R., Bernier-Latmani R., Giammar D. E., Tebo B. M., 2008, Biogenic uraninite nanoparticles and their importance for uranium remediation. *Elements*, vol. 4, pp. 407-412.
- Beaven, R. P., Walker, A. N., 1997, Evaluation of the total pollution load of MSW. *Proceedings Sardinia 97, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium*, pp. 57-72.
- Beckett R. et Le N. P., 1990, The role of organic matter and ionic composition in determining the surface charge of suspended particles in natural waters. *Colloid and Surf.*, vol. 44, pp. 35-49.
- Bednar A. J., Garbarino J. R., Burkhardt M. R., Ranville J. F., Wildeman T. R., 2004, Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis. *Water Res.*, vol. 38, pp. 355-364.
- Behrens S. H., Borkovec M., Schurtenberger P., 1998, Aggregation in charge-stabilized colloidal suspensions revisited. *Langmuir*, vol. 14, pp. 1951-1954.
- Behrens S. H., Christl D. I., Emmerzael R., Schurtenberger P., Borkovec M., 2000, Charging and aggregation properties of carboxyl latex particles: Experiments versus DLVO theory. *Langmuir*, vol. 16, pp. 2566-2575.
- Belzile N., Chen Y.-W., Wang Z., 2001, Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and

- manganese oxyhydroxides. *Chem. Geol.*, vol. 174, pp. 379–387.
- Bencze K., 1994, Antimony. In: *Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry*. Seiler H. G., Sigel A., Sigel H. (Éditeurs), Marcel Dekker, New York, pp. 227–236.
- Benner S. A., 2011, Comment on “A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic Instead of Phosphorus”. *Science*, vol. 332, pp. 1149-c.
- Berg J., Tymoczko J., Stryer L., 2007, *Biochemistry* (sixth edition). W. H. Freeman & Co., New York.
- Bergström, L., 2000, Leaching of agrochemicals in field lysimeters – a method to test mobility of chemicals in soil. In: Cornejo J., Jamet P., Lobnik F. (Editeurs), *Pesticide/Soil Interactions: Some Current Research Methods*. INRA, Paris, pp. 479.
- Berthe C., Redon E., Feuillade G., 2008, Fractionation of the organic matter contained in leachate resulting from two modes of landfilling: An indicator of waste degradation. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, pp. 262-271.
- Berthelot M., 1887, *Histoire de la Chimie. – Métaux et minéraux provenant de l’antique Chaldée. Sur les origines de l’étain dans le monde ancien*. C. R. Acad. Sci., vol. 104, pp. 265.
- Bertrand A. R., et Sor K., 1962, The effects of rainfall intensity on soil structure and migration of colloidal materials in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, vol. 26, pp. 297-300.
- Béziat P., Bornuat M., 1995, Carte minière de la France métropolitaine à 1/1 000 000. Notice explicative. Avec la collaboration de Gentilhomme P., Huijbregts C. et Thibaut P.M.. BRGM, Service Minier National.
- Dixon J. B. et Schulze D. G., 2002, *Soil Mineralogy with Environmental Application*, SSSA, Madison WI. pp. 323.
- Blacksmith Institute, 2011, Top Ten of the Toxic Twenty. The World’s Worst Toxic Pollution Problems Report 2011. *Blacksmith Institute, New York and Green Cross Switzerland*, Zurich.
- Blanchard C., 2000, Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de doctorat, INSA Lyon, pp.73, 150, 192.
- Blo G., Contado C., Grandi D., Fagioli F. and Dondi F. (2002). Dimensional and elemental characterization of suspended particulate matter in natural waters: quantitative aspects in the integrated ultrafiltration, splitt-flow thin cell and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry approach. *Analytica Chimica Acta*, vol.470(2), pp. 253-262.
- Blum W. E. H., Horak O., Mentler A., Puschenreiter M., 2004, Trace Elements. Dans: *Environmental and Ecological Chemistry*, Sabljic A. (Éditeur). *Encyclopedia of Life*

- Support Systems (EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO, Oxford, UK.
- Bluteau M.-C. et Demopoulos G. P., 2007, The incongruent dissolution of scorodite – Solubility, kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy*, vol. 87, pp. 163-177.
- Bolster C. H., Mills A. L., Hornberger G., Herman J., 2000, Effect of intra-population variability on the long-distance transport of bacteria. *Ground Water*, vol. 38, pp. 370-375.
- Bolt G.H., 1979, *Soil Chemistry: B. Physico-chemical models*. Elsevier, Amsterdam, 1979.
- Bonotto S., Bossus A., Nuyts G., Kirchmann R., Mathot P., Colard J., Cinelli F., 1983, Experimental uptake study of  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ , and  $^{65}\text{Zn}$  in four marine algae. In: Park, P.K. (Éditeur), *Wastes in the Ocean*, Wiley, New York, vol. 3, pp. 287–300.
- Borhani D. W., 2011, Comment on “A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic Instead of Phosphorus”. *Science*, vol. 332, pp. 1149-e.
- Borho M. et Wilderer P., 1997, A reliable method for preservation and determination of arsenate(III) concentrations in groundwater and water works samples. *J. Water Supply. Res. Technol.*, vol. 46, pp. 138–143.
- Bourrelier P.-H. et Berthelin J., 1998, Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion. Rapport n°42 à l'Académie des Sciences. Paris, France : Ed. Lavoisier Tec & Doc. pp. XVII, XXXVII, 33, 61-62, 351-354, 423, 430, 431.
- Bourzat J.-D., 2006, La saga de l'antimoine. *L'Act. Chim.*, N°293, pp. 40-44.
- Bowell R. J. et Parshley J., 2001, Arsenic cycling in the mining environment. Characterization Of waste, chemistry, and treatment and disposal, proceedings and summary report. Dans U.S. EPA workshop on managing arsenic risks to the environment, May 1–3, Denver, Colorado, USA.
- Boyle E. A. et Edmond J. M., 1977, The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochem. Cosmochim. Ac.*, vol. 41 (9), pp. 1313-1324.
- Bradford S. A., et Bettahar M., 2005, Straining, attachment, and detachment of *Cryptosporidium* oocysts in saturated porous media. *J. Environ. Qual.*, vol. 34, pp. 469-478.
- Bradford S. A., Šimůnek J., Bettahar M., van Genuchten M. Th., Yates S. R., 2003, Modeling colloid attachment, straining, and, exclusion in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, pp. 2242-2250.
- Bradford S. A., Šimůnek J., Walker S. L., 2006, Transport and straining of *E. coli* O157:H7 in saturated porous media. *Water Resour. Res.*, W12S12, doi:10.1029/2005WR004805.
- Bradford S. A., et Torkzaban S., 2008, Colloid transport and retention in unsaturated porous media : A review of interface-, collector-, and pore-scale processes and models. *Vadose*

- Zone J., vol. 7 (2), pp. 667-681.
- Bradl H. B., 2004, Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 277, pp. 1-18.
- Bril H. et Floch J. P., 2001, Le devenir des métaux provenant des anciennes mines : l'exemple du massif central français. *Géologues*, n° 130/131, pp. 233-241.
- Broadbent F.E., 1953, The soil organic fraction. *Adv. Agron.* 5:153-183.
- Brown G. E. Jr. et Parks G. A., 2001, Sorption of trace elements on mineral surfaces: Modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment. *Int. Geol. Rev.*, vol. 43, pp. 963-1073.
- Brown G. E. Jr. et Sturchio N. C., 2002, An overview of synchrotron radiation applications to low temperature geochemistry and environmental science. *Rev. Mineral. Geochem.*, vol. 49, pp. 1-155.
- BRGM (1986) - Inventaire du Territoire Métropolitain. La Petite-Faye (Creuse). Direction Locale des Activités Minières de Nantes.
- BRGM (1996) - Friche minière de la Petite Faye (23) Impact hydrogéologique et hydrochimique des activités minières sur l'environnement.
- BRGM, 2000, Glossaire sites et sols pollués (Annexe 18) - Guide gestion des sites (potentiellement) pollué.
- BRGM, 2002, Introduction à l'inventaire minier de la France métropolitaine (Application en CD ROM interactif).
- BRGM (2006) – Pollution des sols en contexte minier : démarche et choix des techniques d'évaluation du risque. Rapport final. pp. 24.
- BRGM, 2012, L'inventaire minier de la France – La Petite-Faye : Gîte d'or mésothermal. [En ligne] disponible sur :  
[http://sigminesfrance.brgm.fr/telechargement/gites\\_inventaire/La\\_Petite-Faye.pdf](http://sigminesfrance.brgm.fr/telechargement/gites_inventaire/La_Petite-Faye.pdf).  
Consulté le 12 septembre 2012.
- BRGM, 2012, L'or. [En ligne] disponible sur :  
<http://sigminesfrance.brgm.fr/telechargement/substances/Au.pdf>. Consulté le 2 septembre 2012.
- Buddemeier R. W. et Hunt J. R., 1988, Transport of colloidal contaminants in groundwater : radionuclide migration at the Nevada Test Site. *Appl. Geochem.*, vol. 3, pp. 535-548.
- Buffle J., Wilkinson K.J., Stoll S., Filella M., Zhang J., 1998, A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, pp. 2887-2899.

- Buffle J. et Van Leeuwen H. P., 1992, Environmental particles. London, Lewis Pub.
- Butt C.R.M. et Hough R.M., 2009, Why Gold is Valuable. Elements, vol. 5, pp. 277-280.
- Cappuyns V., 2012, A critical evaluation of single extractions from the SMT program to determine trace element mobility in sediments. Applied and Environmental Soil Science, vol. 2012, Article ID 672914.
- Cappuyns V. et Swennen R., 2008, The use of leaching tests to study the potential mobilization of heavy metals from soils and sediments : A comparison. Water Air Soil Pollut., vol. 191, pp. 95-111.
- Casiot C., Ujevic M., Munoz M., Seidel J. L., Elbaz-Poulichet F., 2007, Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). Appl. Geochem., vol. 22, pp. 788-798.
- Chatain V., 2004, Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituents inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère. Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, pp. 97.
- Chauvel A., 1977, Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. Evolution et réorganisation des sols rouges de moyenne Casamance. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg. pp.532.
- Chen G., Flury M., Harsh J. B., Lichtner P. C., 2005, Colloid-facilitated transport of cesium in variably saturated Hanford sediments. Environ. Sci. Technol., vol. 39, pp. 3435-3442.
- Cherry J. A., Shaikh A. U., Tallman D. E., Nicholson R. V., 1979, Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. J. Hydrol., vol. 43, pp. 373-392.
- Chiang H.-C., Wang M.-K., Hounk K.-H., White N., Dixon J., 1999, Mineralogy of B horizons in alpine forest soils of Taiwan. Soil Science, vol. 167(2), pp. 337-342.
- Chin Y.P., Aiken G., O'Loughlin E., 1994, Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. Environmental Science and Technology, Vol. 28, pp.1853-1858.
- Choe S.-Y., Kim S.-J., Kim H.-G., Lee J. H., Choi Y., Lee H., Kim Y., 2003, Evaluation of estrogenicity of major heavy metals. Sci. of the Total Environ., vol. 312, pp. 15-21.
- Chorover J. et Brusseau M. L., 2008, Kinetics of Sorption-Desorption. In : Kinetics of Water-Rock interaction, Brantley S. L., Kubicki J. D., White A. F. (ed.). Springer, pp. 109-150.
- Chorover J., Kretzschmar R., Garcia-Pichel F., Sparks D. L. (2007) Soil biogeochemical processes within the critical zone. Elements, vol. 3, pp. 321-326.
- Citeau L., 2004, Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd,

- Pb, Cu). Thèse de doctorat, l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon. pp. 5, 35, 49.
- Citeau L., Lamy I., Van Oort F., Elsass F., 2003, Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 217, pp. 11-19.
- Clemente R., Dickinson N. M., Lepp N. W., 2008, Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. *Environmental Pollution*, vol. 155, pp. 254-261.
- Cooper D. A., Pendergrass E. P., Vorwald A. J., Mayock R. L., Briger H., 1968, Pneumoconiosis among workers in an antimony industry. *Am. J. Roentgenol Radium Ther. Nucl. Med.*, vol. 103 (3), pp. 496-508.
- Cornell R. M. et Schwertmann U., 1996, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions Occurrences and Uses. VCH, Weinheim.*
- Cornu S., et Clozel B., 2000, Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels – Analyse critique. *Étude et Gestion des Sols*, vol. 7 (3), pp. 179-189.
- Courtin-Nomade A., Néel C., Bril H., Davranche M., 2002, Trapping and mobilisation of arsenic and lead in former mine tailings – Environmental conditions effects. *Bull. Sco. geol. France*, n° 173, pp. 479-485.
- Croué J.-P., Benedetti M. F., Violeau V., Leenheer J. A., 2003, Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science and Technology*, vol. 37, pp. 328-336.
- Csabai I. et Szathmáry E., 2011, Comment on “A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic Instead of Phosphorus”. *Science*, vol. 332, pp. 1149-b.
- Cullen W. R. et Reimer K. J., 1989, Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.*, vol. 89, pp. 713–764.
- Cummings D. E., Caccavo F., Fendorf S., Rosenzweig R. F., 1999, Arsenic mobilization by the dissimilatory Fe(III)-reducing bacterium *Shewanella alga* BrY. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 723–729.
- Cutter G. A., 1991, Dissolved arsenic and antimony in the Black Sea. *Deep-Sea Res.*, vol. 38, pp. S825–S843.
- Cutter G. A., 1992, Kinetic controls on metalloid speciation in seawater. *Mar. Chem.*, vol. 40, pp. 65–80.
- Cutter G. A., Cutter L. S., Featherstone A. M., Lohrenz S. E., 2001, Antimony and arsenic

- biogeochemistry in the western Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, Part II, vol. 48, pp. 2895–2915.
- Cutter L. S., Cutter, G. A., San Diego-McGlone M. L. C., 1991, Simultaneous determination of inorganic arsenic and antimony species in natural waters using selective hydride generation with gas chromatography-photoionization detection. *Anal. Chem.*, vol. 63, pp. 1138–1142.
- Czigany S., Flury M., Harsh J. B., 2005, Colloid stability in vadose zone Hanford sediments. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, pp. 1506-1512.
- Datta S. P. et Young S. D., 2004, Predicting Metal Uptake and Risk to the Human Food Chain from Leaf Vegetables Grown on Soils Amended by Long-Term Application of Sewage Sludge. *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 163, pp. 119-136.
- Delépine S., 1897, Note on a method used successfully for the separation of the bacillus typhosus from contaminated soil. *Public Health*, vol. 10 (C), pp. 154-155.
- Dépalle, J.-M., 2011, Approches géophysique et géochimique pour le déterminisme du devenir des contaminants sur sites et sols pollués. Rapport du master recherche, Université de Limoges pp. 11-12.
- Deschamps T., Benzaazoua M., Bussière B., Belem T., Mbonimpa M., 2006, Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo*, vol. 7 (2), section courante.
- Dewolf Y., Bourrié G., 2008, Les formations superficielles. Genèse, typologie, classifications, paysage et environnements, ressources et risques. *Ed. Ellipse, Paris*.
- Denaix L., Semlali R. M., Douay F., 2001, Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. *Environ. Pollut.*, vol. 114(1), pp. 29-38.
- DeNovio N. M., Saiers J. E., Ryan J. N., 2004, Colloid movement in unsaturated porous media: recent advances and future directions. *Vadose Zone J.*, vol. 3, pp. 338-351.
- Dokouchaev V.V., 1883, Le chernozem russe. *Thèse de doctorat*, Univ. Saint-Pétersbourg, Russie.
- Dove P. M. et Rimstidt J. D., 1985, The solubility and stability of scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Am. Mineral*, vol. 70, pp. 838–844.
- Dowd S. E., Widmer K. W., Pillai S. D., 1997, Thermotolerant clostridia as an airborne pathogen indicator during land application of biosolids. *J. Environ. Qua.*, vol. 26 (1), pp. 194-199.
- Drahota P. et Filippi M., 2009, Secondary arsenic minerals in the environment : A review.

- Environ. Int.*, vol. 35, pp. 1243-1255.
- Dupré B., Viers J., Dandurand J.-L., Polve M., Bénézech P., Vervier P., Braun J.-J., 1999, Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chem. Geol.*, vol. 160, pp. 63-80.
- Dutreuil, J.P., Bril, H., Roussel, C., Jarry, L., Petit, D., Minette, F., 1997. Grain size and mineralogical controls on vegetal colonisation of tailings in a former gold mine (La Petite Faye Massif central, France). In: Papunen, H. (Ed.), *Mineral Deposits*. Balkema, Rotterdam, pp. 895– 898.
- EC, 2006, Directive 2006/21/EC of the European Parliament and of the Council of 15 March 2006 on the management of waste from extractive industries. European Commission, Brussels.
- EEA, 2007, Progress in management of contaminated sites (CSI 015). European Environment Agency.
- EEA, 2010, The European Environment State and Outlook 2010 – Material resources and waste. pp. 22-23.
- EEA, 2012, The State of Soil in Europe – A contribution of the JRC to the European Environment Agency's State and Outlook Report – SOER 2010. pp.32-33.
- Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R. A., 1995, Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation. *Butterworth-Heinemann, New York*.
- Elimelech M. et O'Melia C. R., 1990, Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24 (10), pp. 1528-1536.
- Emett M. T. et Khoe, G. H., 2001, Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions. *Water Res.*, vol. 35, pp. 649–656.
- Emsley J., 1992, *The Elements*. *Oxford University Press*. Version française traduite et publiée par *Polytechnia* et intitulée "Les éléments chimiques".
- Erses, A. S., Onay, T. T., 2003, In situ heavy metal attenuation in landfills under methanogenic conditions. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 99, pp. 159-175.
- Feldman C., 1979, Improvements in the arsine accumulation-helium glow detector procedure for determining traces of arsenic. *Anal. Chem.*, vol. 51, pp. 664–669.
- Féraud J. et Bayle L. D., 2007, Le Plomb. Dans : *Géochronique*, N°102, *BRGM et SGF.*, pp.16-21.
- Fetter C., 1993, *Contaminant Hydrogeology*. *Macmillan*, New York.
- Fillela M., Belzile N., Chen Y.-W., 2002a, Antimony in the environment : a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, vol. 57, pp. 125-176.

- Fillela M., Belzile N., Chen Y.-W., 2002b, Antimony in the environment : a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews*, vol. 59, pp. 265-285.
- Fillela M., Williams P.A., Belzile N., 2009, Antimony in the environment: knowns and unknowns. *Environmental Chemistry*, vol. 6, pp. 95–105.
- Fillela M., 2011, Antimony interactions with heterogeneous complexants in waters, sediments and soils : A review of data obtained in bulk samples. *Earth-Science Reviews*, vol. 107, pp. 325-341.
- Flury M. et Qiu H. X., 2008, Modeling colloid-facilitated contaminant transport in the vadose zone. *Vadose Zone J.*, vol. 7, pp. 682-697.
- Flynn H. C., Meharg A. A., Bowyer P. K., Paton G. I., 2003, Antimony bioavailability in mine soils. *Environmental Pollution*, vol. 124, pp. 93–100.
- Fox W.E. et Teakle L.J.H., 1963, What is sol structure? *Nature*, vol. 198, pp. 1329-1330.
- Frau F. et Ardaù C., 2004, Mineralogical controls on arsenic mobility in the Bacca Locci stream catchment Sardinia, Italy affected by past mining. *Mineral Mag*, vol. 68, pp. 15–30.
- Frentiu T., Ponta M., Levei E., Cordos E. A., 2009, Study of partitioning and dynamics of metals in contaminated soil using modified four-step BCR sequential extraction procedure. *Chemical Papers*, vol. 63 (2), pp. 239-248.
- Gaboreau S. et Vieillard P., 2004, Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, vol. 68, pp. 3307–3316.
- Girard M.-C., Walter C., Rémy J.-C., Berthelin J., Morel, J.-L., 2005, Sols et environnement. Ed. Dunod, Paris.
- Gis Sol, 2011, L'état des sols de France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols, pp. 139.
- Gjettermann, B. Petersen, C. T., Koch, C. B., Spliid, N. H., Gron, C. Baun, D. L., Styczen, M., 2009, Particle-facilitated pesticide leaching from differently structured soil monoliths. *J. Environ. Qual.*, vol. 38, pp. 2382-2393.
- Gobat J.-M., Aragno M., Matthey W., 2010, Le sol vivant: Bases de pédologie - Biologie des sols (3<sup>e</sup> édition revue et augmentée). Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. pp. 9, 10, 16-18, 19, 29, 51, 79, 81, 163-217.
- Glorennec P., Laperche V., Guyonnet D., 2007, Plomb et santé : importance de la spéciation. Dans Revue Géosciences, N° 5-Géosciences et santé, BRGM, pp. 40-45.
- Graham M. C., Oliver I. W., MacKenzie A. B., Ellam R. M., Farmer J. G., 2008, An integrated colloid fractionation approach applied to the characterisation of porewater

- uranium-humic interactions at a depleted uranium contaminated site. *Sci. Total Environ.*, vol. 404, pp. 207-217.
- Graham T., 1861, Liquid diffusion applied to analysis. *Trans. Roy. Soc. (London)*, vol. 151, pp. 183-224.
- Grasso D., Subramaniam K., Butkus M., Strevett K., Bergendahl J., 2002, A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* vol. 1, pp. 17–38.
- Gregory J., 1981, Approximate expression for retarded van der Waals interaction. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 83, pp. 138-145.
- Grolimund D. et Borkovec M., 1999, Long-term release kinetics of colloidal particles from natural porous media. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 4054-4060.
- Grolimund, D., Borkovec, M., Barmettler, K. Sticher, H., 1996, Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A laboratory column study. *Environ. Sci. Technol.*, vol.30, pp. 3118-3123.
- Guërleyuëk H., Van Fleet-Stalder V., Chasteen T. G., 1997, Confirmation of the Biomethylation of Antimony Compounds. *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 11, pp. 471-483.
- Hahn M.W., Abadzic D., O'Melia C. R., 2004, Aquasols: On the role of secondary minima. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39 (22), pp. 5915-5924.
- Hale M., 1981, Pathfinder applications of arsenic, antimony and bismuth in geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.*, vol. 15, pp. 307–323.
- Hall G. E. M., Pelchat J. C., Gauthier G., 1999, Stability of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) in water samples. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, vol, 14, pp. 205–213.
- Hamdoun H., Baraud F., Leleyter L., Basset B., Lemoine M., 2011, Etude de la mobilité des éléments métalliques par extractions simples et séquentielle à partir de sédiments de dragage portuaire. Colloque National de la Recherche en IUT 2011 (CNRIUT 2011).
- Handy R. D., Owen R., Valsami-Jones E., 2008a, The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Ecotoxicology*, vol.17, pp. 315-325.
- Handy R. D., von der Kammer F., Lead J. R., Hassellöv M., Owen R., Crane M., 2008b, The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology*, vol.17, pp. 287-314.
- Harvey M. C., Schreiber M. E., Rimstidt J. D., Griffith M. M., 2006, Scorodite dissolution kinetics: implications for arsenic release. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, pp. 6709–6714.
- Harvey R. W. et Garabedian S. P., 1991, Use of colloid filtration theory in modelling

- movement of bacteria through a contaminated sandy aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, pp. 178-185.
- Hawkes H. E. et Webb J. S., 1962, *Geochemistry in Mineral Exploration*. Harper and Row, New York.
- He M. C., 2007. Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China. *Environ. Geochem. Health*, vol. 29, pp. 209–219.
- Henin S., Monnier G. Gras R., 1969, *Le profil cultural*. Ed. Masson, Paris, 2<sup>e</sup> éditions, pp. 332.
- Herzig J. P., Leclerc D. M., LeGoff P., 1970, Flow of suspension through porous media: Application to deep filtration. *Ind. Eng. Chem.*, vol. 62, pp. 129-157.
- Hiller E., Lalinská B., Chovan M., Jurkovič Č., Klimko T., Jankulár M., Hovorič R., Šottník P., Fláková R., Ženišová Z., Ondrejková I., 2012, Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Appl. Geochem.*, vol. 27, pp. 598-614.
- Hlavackova P., 2005, *Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies*. Thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, pp. 35.
- Hochella M. F. Jr., Lower S. K., Maurice P. A., Pen R. L., Sashi N., Sparks D. L., Twining B. S., 2008, Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems. *Science*, vol. 319, pp. 1631-1635.
- Holthoff H., Eglhaaf S. U., Borkovec M, Schurtenberger P., Sticher H., 1996, Coagulation rate measurement of colloidal particles by simultaneous static and dynamic light scattering. *Langmuir*, vol. 12, pp. 5541-5549.
- Huang P. M. et Schnitzer M., 1986, *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*. Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI.
- Hug S. J., Canonica L., Wegelin M., Gechter D., von Gunten U., 2001, Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, pp. 2114–2121.
- IARC, 1989, Antimony trioxide and antimony trisulfide. In: *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, vol. 47, pp. 291-305.
- IMA, 2012, IMA list of Minerals. [En ligne] disponible sur le site d'internet de l'International Mineralogical Association : <http://pubsites.uws.edu.au/ima-cnmnc/>, consulté le 7 juin 2012.
- INERIS, 2005, *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France* :

- Plomb. pp. 20.
- INERIS, 2007, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Antimoine et ses dérivés. pp. 14-15.
- INERIS, 2010, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Arsenic et ses composés inorganiques. : Panorama des principaux émetteurs.
- INRA, 2009, Le Sol. Ed. Quae, sous la direction de Stengel P., Brukler L., et Balesdent J., pp. 6.
- INRS, 1992, Trihydrure d'antimoine. Fiche toxicologique N° 202.
- INRS, 1998, Plomb et composés minéraux, Fiche Toxicologique FT59, INRS, pp.1-8.
- ISO 11074-4, Qualité du sol – Vocabulaire – Partie 4 : termes et définitions relatifs à la réhabilitation des sols et sites, décembre 1999.
- Israelachvili J. N., 1992, Intermolecular and surface forces. 2<sup>nd</sup> ed. Academic Press, London.
- IUSS Working Group WRB, 2006, World reference base for soil resources 2006 (2nd ed). World Soil Resources Report No. 103. FAO, Rome. pp. 95-96.
- Jambor J. L., 1999, Nomenclature of the alunite supergroup. Can. Mineral., vol. 37, pp. 1323-1341.
- Jamagne M., 2011, Grands paysages pédologiques de France. Ed. Quae, pp.12.
- Jansen M., 1978, Darstellung und Kristallstruktur von  $Sb_2O_5 \cdot (3/5)H_2O = Sb_5O_{12}(OH) \cdot H_2O$ . Revue de Chimie Minérale, vol. 15, pp. 242–247.
- Jansen M., 1979, Die Kristallstruktur von Antimon(V)-oxid. Acta Crystallographica, vol. B 35, pp. 539–542.
- Johnson W. P., Li X., Tong M., 2005, Colloid retention behaviour in environmental porous media challenges existing theory. Eos, Tran. Am. Geophys. Union, vol. 86, pp. 179-180.
- Johnston R. B. et Singer P. C., 2007, Redox reactions in the Fe–As–O<sub>2</sub> system. Chemosphere vol. 69, pp. 517–525.
- Joussein E., Soubrand M., Caner L., 2012, 45 ans pour former de la smectite dans des Anthrosols minier. Actes du Colloque : Le sol face aux changement globaux, 11<sup>èmes</sup> Journées d'Etude des Sols, 19-23 mars 2012, Versailles, France, pp. 266-267.
- Kämpf N., Scheinost A.C., Schulze D. G., 2000, Oxide minerals. In: Sumner ME (Éditeur) Handbook of Soil Science. CRC Press, Boca Raton, FL, pp F125-F168.
- Kabata-Pendias A., 2000, Trace Elements in Soil & Plants. CPC Press, Boca Raton, USA.
- Kabata-Pendias A., 2011, Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition. CRC Press.
- Kabata-Pendias A. et Sadurski W., 2004, Trace elements and compounds in soil. Dans: Elements and their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological

- Relevance, 2<sup>nd</sup> Edition., Merian E., Anke M., Ihnat M., Stoeppler M. (Éditeur). Wiley-VCH, pp.79-97.
- Kaplan D. I., Bertsch P. M., Adriano D. C., Miller W. P., 1993, Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, pp. 1193-1200.
- Kaplan D.I., Sumner M.E., Bertsch P.M., Adriano D.C., 1996, Chemical conditions conducive to the release of mobile colloids from Ultisol profiles, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 60, pp.269-274.
- Khaokaew S., Landrot G., Chaney R.L., Pandya K., Sparks D.L., 2012, Speciation and release kinetics of zinc in contaminated paddy soils. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46(7), pp. 3957-3963.
- Knight B. P., Chaudri A. M., McGrath S. P., Giller K. E., 1998, Determination of chemical availability of cadmium and zinc in soils using inert soil moisture samplers. *Environ. Pollut.*, vol. 99, pp. 293–298.
- Kolitsch U. et Pring A., 2001, Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. *J. Miner. Petrol. Sci.*, vol. 96, pp. 67–78.
- Kononova, M. M., 1961, Soil organic matter. Its Nature, Its Role in Soil Formation and in Soil Fertility. Pergamon Press, New York.
- Kosson, D.S, Van Der Sloot, H.A., Eighmy, T.T., 1996, An approach for estimation of Contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *J. Hazard. Mater.*, Vol. 47, pp. 43-75.
- Krause E., Ettl V. A., 1988, Solubility and stability of scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : new data and further discussion. *Am. Mineral.*, vol. 73, pp. 850–854.
- Krause E., Ettl V. A., 1989, Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds. *Hydrometallurgy*, vol. 22, pp. 311–337.
- Kretzschmar R., Borkovec M., Grolimund D., Elimelech M., 1999, Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Advances in Agronomy*, vol. 66, pp. 121-193.
- Kretzschmar R. et Schäfer T., 2005, Metal retention and transport on colloidal particles in the environment. *Elements*, vol. 1, pp. 205-210.
- Kretzschmar R. et Sticher H., 1997, Transport of Humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil : Influence of  $\text{Ca}^{2+}$  and trace metals. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, pp. 3497-3504.
- Krupp E. M., Grümping R., Furchtbar U. R. R., Hirner A. V., 1996, Speciation of metals and

- metalloids in sediments with LTG/ICP-MS. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, vol. 354, pp.546–549.
- Kuehnelt D., Goessler W., Irgolic K., 1997, The oxidation of arsenite in aqueous solution. In: Abernathy, C., Calderon, R., Chappell, W.R. (Editeurs.), *Arsenic Exposure and Health Effects*. Chapman & Hall, London, pp. 45–54.
- Kumpulainen S., von der Kammer F., Hofmann T., 2008, Humic acid adsorption and surface charge effects on schwertmannite and goethite in acid sulphate waters. *Water Res.*, vol. 42, pp. 2051-2060.
- Kulik D. A., 2009, Thermodynamic concepts in modelling sorption at the mineral-water interface. *Review of Mineralogy & Geochemistry*, vol. 70, pp. 125-180.
- Lahman E., Munari S., Amicarelli V., Abbaticchio P. Gabellieri R., 1986, *Environment, Quality of Life. Heavy Metals: Identification of air quality problems, environmental problems in the European Community. Volumes 1, 2.* Commission of the European Communities Report Number EUR 10678, CEC, 1987.
- Lagier T., 2000, *Etude des macromolécules de lixiviat : caractérisation et comportement vis-à-vis des métaux.* Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- Lal R., Kimble J. M., Follett R. F., 1997, Pedospheric processes and the carbon cycle. In: *Soil Processes and the Carbon Cycle.* Lal R., Kimble J. M., Follett R. F., Stewart B. A. (Editeurs). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Langmuir D., Mahoney J., Rowson J., 2006, Solubility products of amorphous ferric arsenate And crystalline scorodite  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 70, pp. 2942–2956.
- Labanowski J., Feuillade G., 2009, Combination of biodegradable organic matter quantification and XAD-fractionation as effective working parameter for the study of biodegradability in environmental and anthropic samples. *Chemosphere*, vol. 74, pp. 605-611.
- Labanowski J., Feuillade G., 2011, Dissolved organic matter: Precautions for the study of hydrophilic substances using XAD resin. *Water Research*, vol. 45, pp. 315-327.
- Laperche V., Logan T.J., Gaddam P., Traina S.J., 1997, Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31(10), pp. 2745-2753.
- Laperche V., Bodéan F., Dictor M. C., Baranger P., 2003, *Guide méthodologique de l'arsenic appliqué à la gestion des sites et sols pollués.* BRGM/RP-52066-FR.
- Laperche V., Dictor M. C., Clozel-Leloup B., Baranger P., 2004, *Guide méthodologique du*

- plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués. BRGM/RP-52881-FR.
- Lead J. R. and Wilkinson K. J. (2006). Aquatic Colloids and Nanoparticles: Current Knowledge and Future Trends. *Environmental Chemistry*, vol. 3(3), pp.159-171.
- Lee J. S., Nriagu J. O., 2007, Stability constants for metal arsenates. *Environ. Chem.*, vol. 4, pp. 123–33.
- Lémery N., 1756, Cours de Chymie.
- Lespagnol G., 2003, Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l' Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse de doctorat, Univ. Jean Monnet et Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. pp.88, 93.
- Lewis J. et Sjöstrom J., 2010, Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *J. Contam. Hydrol.*, vol. 115, pp. 1-13.
- Li, X. et Thornton, I., 1993, Arsenic, antimony and bismuth in soil and pasture herbage in some old metalliferous mining areas in England. *Environ. Geochem. Health*, vol. 15, pp. 135–144.
- Liang B., Lehmann J., Solomon D., Kinyangi J., Grossman J., O'Neill B., Skjemstad J.O., Thies J., Luizão F.J., Petersen J., Neves E.G., 2006, Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* vol. 70(5), pp. 1708-1718.
- Logan B. E., Jewett D. G., Arnold E. J., Bouwer E. J., O'Melia C. R., 1995, Clarification of clean-bed filtration models. *J. Environ. Eng.*, vol. 121, pp. 869-873.
- Lozet J. et Mathieu C., 2002, Dictionnaire de science du sol. Coll. Tec & Doc, Ed. Lavoisier, Paris.
- Lu H. L., Zhang W. H., Yang Y. X., Huang X. F., Wang S. Z., Qiu R. L., 2012, Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Res.*, vol. 46, pp. 854-862.
- Lyklema J., 1991, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Elsevier, pp. 736.
- Madrid L., 2010, Letter to the Editor – “Heavy metals”: Reminding a long-standing and sometimes forgotten controversy. *Geoderma*, vol. 155, pp. 128-129.
- Maertens C., 1964, La résistance mécanique des sols à la pénétration : ses facteurs et son influence sur l'enracinement. *Ann. Agron.*, Vol. 15,5, pp. 539-554.
- Mascherpa G., 1982, La querelle de l'antimoine et la victoire de la chimie. Parties I et II. *L'Act. Chim.*, avril 1982, p. 45 et mai 1982, p. 45.
- Malcolm R., MacCarthy P., 1992, Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. *Environment International*, vol. 18, pp. 597-607.

- Mann H. et Fyfe W. S., 1988, Biogeochemical cycling of the elements in some fresh water algae from gold and uranium mining districts. *Biorecovery*, vol. 1, pp. 3–26.
- Mann H., Fyfe W. S., Kerrich R., 1988, The chemical content of algae and waters: bioconcentration. *Toxic. Assess.*, vol. 3, pp.1–16.
- Masson M., Schafer J., Blanc G., Dabrin A., Castelle S., Lavaux G., 2009, Behavior of arsenic and antimony in the surface freshwater reaches of a highly turbid estuary, the Gironde Estuary, France. *Appl. Geochem.*, vol. 24, pp. 1747–1756.
- McBride M. B., 1994, Environmental Chemistry of Soils. *Oxford University Press*, New York,
- McCarthy J. F. et Zachara J. M., 1989, Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science & Technology*, vol. 23, pp. 496-502.
- McCleskey R. B., Nordstrom D. K., Maest A. S., 2004, Preservation of water samples for arsenic(III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Appl. Geochem.*, vol. 19, pp. 995–1009.
- McDonogh R. M., Welsch K., Fane A. G., Fell C. J. D., 1988, Flux and rejection in the ultrafiltration of colloids. *Desalination*, vol. 70, pp. 251-264.
- McDowell-Boyer L. M., 1992, Chelical mobilization of micro-sized particles in saturated porous media under steady flow conditions. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 586-593.
- McKenzie R. M., 1989, Manganese oxides and hydroxides. In: Dixon J. B., Weed S. B. (Éditeurs) Minerals in Soil Environments, second edition. *Soil Science Society of America*, Madison, WI, pp 439-465
- McNear Jr. D. H., Tappero R., Sparks D. L., 2005, Shining light on metals in the environment. *Elements*, vol. 1, pp. 211-216.
- Météo Massif Central, 2012, [En ligne] disponible sur : <http://www.meteo-mc.fr/climat-Creuse.html>, consulté le 1<sup>er</sup> mars 2012.
- Milham L. et Craw D., 2009, Antimony mobilization through two contrasting gold ore processing systems, New Zealand. *Mine Water Environ.*, vol. 28, pp. 136–145.
- Miller W. H., Schipper H. M., Lee J. S., Singer J., Waxman S., 2002, Mechanisms of action of arsenic trioxide. *Cancer Research*, vol. 62, pp. 3893-3903.
- Miller W. P., Frenkel H., Newman K. D., 1990, Flocculation concentration and sodium/calcium exchange of kaolinitic soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 54, pp. 346-351.
- Mishurov, M., Yakirevich, A., Weisbrod, N., 2008, Colloid transport in a heterogeneous partially saturated sand column. *Environ. Sci. Technol.*, vol.42, pp. 1066-1071.

- Moldovan B. J. et Hendry M. J., 2005, Characterizing and quantifying controls on arsenic solubility over a pH range of 1–11 in a uranium mill-scale experiment. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, pp. 873–879.
- Moore J. N., Ficklin W. H., Johns C., 1988, Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, pp. 432–437.
- Mosaddeghi, M. R., Mahboubi, A. A., Zandsalimi, S., Unc, A., 2009, Influence of organic waste type and soil structure on the bacterial filtration rates in unsaturated intact soil columns. *J. of Environ. Manage.*, vol. 90, pp. 730-739.
- Mosselmans J. F. W., Helz G. R., Patrick R. A. D., Charnock J. M., Vaughan D. J., 2000, A study of speciation of Sb in bisulfide solutions by X-ray absorption spectroscopy. *Appl. Geochem.*, vol. 15, pp. 879–889.
- Natsch A., Keel C., Troxler J. Zala M., von Albertini N. Defago G., 1996, Importance of preferential flow soil management in vertical transport of a biocontrol strain of *Pseudomonas fluorescens* in structured field soil. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 62, pp. 33-40.
- Neck V., Altmaier M., Seibert A., Yun J. I., Marquardt C. M., Franghanel T., 2007, Solubility and redox reactions of Pu (IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of PuO<sub>2+x</sub>(s, hyd). *Radiochimica Acta*, vol. 95 (4), pp. 193-207.
- Néel, C., Bril, H., Courtin-Nomade, A., Dutreuil, J.-P., 2003, Factors affecting natural development of soil on 35-year-old sulphide-rich mine tailings. *Geoderma*, vol. 111, pp. 1-20.
- Negi B. S., Sadasivan S., Mishra U. C., 1967, Aerosol composition and sources in Urban areas in India. *Atmos Environ.*, vol. 21 (3), pp. 1259-1266.
- Nelson D.W. et Sommers L.E., 1996, Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: *Methods of Soil Analysis, Part 2, 2nd ed.*, Page A.L. et al., Ed. Agronomy. 9:961-1010. Am. Soc. of Agron., Inc. Madison, WI.
- Newland L. W., Daum K. A., 1986, *Handbook of environmental chemistry. Anthropogenic compounds.* Springer-Verlag.
- Nichols H., 1967, Central Canadian palynology and its relevance to northwestern Europe in the late quaternary period. *Rev. Palaeobot. Palyno.*, vol. 2 (1-4), pp. 231-243.
- Nordstrom D. K., 2011, Mine waters: acidic to circumneutral. *Elements*, vol. 7, pp. 393-398.
- Nowack B. et Bucheli T. D., 2007, Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environement Pollution*, vol. 150, pp. 5-12.
- NRC, 1999, Arsenic in drinking water. Subcommittee on arsenic in drinking water, committee

- on toxicology, Board on environmental studies and toxicology commission on life science. *U.S. National Research Council*. Washington DC.
- Nriagu J.O., 1974, Lead orthophosphates-IV: formation and stability in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 38, pp. 887-898.
- Nriagu J. O., Pacyna J. M., 1988, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature*, vol. 333, pp. 134–139.
- Nriagu J. O., 1989, A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, vol. 338, pp. 47–49.
- Oades J. M., 1989, An introduction to organic matter in mineral soils. In: Dixon JB, Weed SB (Editeurs), *Minerals in Soil Environments*, second edition. *Soil Science Society of America*, Adison, WI, pp 89-159.
- O'Day P.A., 2006, Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements*, vol. 2, pp. 77–83.
- Oehler S., 2011, Comment on “A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic Instead of Phosphorus”. *Science*, vol. 332, pp. 1149-g.
- O'Neill P., 1995, Arsenic, Chapitre 5 dans *Heavy Metals in Soils*, 2<sup>nd</sup> Ed., Alloway B.J. (Editeur), *Blackie Academic, Professional*, Glasgow, pp. 105-121.
- Oygard J. K., Gjengedal E., Royset O., 2007, Size charge fractionation of metals in municipal solid waste landfill leachate. *Water Research*, vol. 41(1), pp. 47-54.
- Pallier V., 2008, Elimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation d'eaux faiblement minéralisées. Thèse de doctorat, Université de Limoges. pp. 106-107.
- Papassiopi N., Vaxevanidou K., Paspaliaris I., 2003, Investigating the use of iron reducing bacteria for the removal of arsenic from contaminated soils. *Water Air Soil Poll.*, vol. 3, pp. 81–90.
- Parekh P. P., Ghauri B., Siddiqi Z. R., Husain L., 1967, The use of chemical and statistical methods to identify sources of selected elements in ambient air aerosols in Karachi, Pakistan. *Atmos. Environ.*, vol. 21 (6), pp. 1267-1274.
- Parks G. A., 1967, Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals- Isoelectric point and zero point of charge. Dans “Equilibrium Concepts in Natural Water Systems”, Stumm W. (Éditeur), *Adv. Chem. Ser. No. 67*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, pp. 121–160.
- Parodi A., Feuillade-Cathalifaud G., Pallier V., Mansour A. A., 2011, Optimization of Municipal Solid Waste Leaching Test procedure: Assessment of the part of hydrosoluble organic compounds. *Journal of Hazardous Material*, vol. 186, pp. 991-998.
- Particle Sciences, 2012, An overview of zeta potential. *Technical Brief 2012*, vol.2. [En ligne]

- disponible sur : [http://particulesciences.com/docs/technical\\_briefs/TB\\_2012\\_2-Overview-of-Zeta-Potential.pdf](http://particulesciences.com/docs/technical_briefs/TB_2012_2-Overview-of-Zeta-Potential.pdf). Consulté le 7 septembre 2012.
- Pauling, L., 1933, The formulas of antimononic acid and the antimonates. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 55, pp. 1895–1900.
- Pearce G., 2007, Introduction to membranes: Filtration for water and wastewater treatment. *Filtr. Separat.*, vol. 44 (2), pp. 24-27.
- Pédro G., 2007, Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux. Rapport sur la science et la technologie N°27. Académie des Sciences.
- Pédrot, M., Dia, A., Davranche, M., Bouhnik-Le Coz, M., Henin, O., Gruau, G., 2008, Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 325 (1), pp. 187-197.
- Pickering I.J., Brown G.E., Tokunaga T.K., 1995, Quantitative speciation of selenium in soils using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* vol. 29(9), pp. 2456-2459.
- Picot A., 2006, L'Antimoine, un vieux toxique toujours méconnu. [En ligne] disponible sur le site d'internet de l'Association Toxicologie-Chimie : <http://atctoxicologie.free.fr/archi/bibli/antimoine.pdf>, Consulté le 5 juin 2012.
- Picot A. et Narbonne J. F., 2011, L'antimoine, un toxique mythique toujours méconnu. *L'Act. Chim.*, N°351, pp. 53-58.
- Pilpoul P., 1928, La querelle de l'antimoine. *Thèse de doctorat*, Paris.
- Pokrovski G. S., Gout R., Schott J., Zotov A., Harrichoury J. C., 1996, Thermodynamic properties and stoichiometry of As(III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 60, pp. 737–49.
- Potkonjak V. et Pavlovich M., 1983, Antimoniosis : a particular form of pneumoconiosis. I. Etiology, clinical and X-ray findings. *Int. Arch. Occup Environ. Health*, vol. 51 (3), pp. 199-207.
- Poulsen, T. G., Moldrup, P., de Jonge, L. W., Komatsu, T., 2006, Colloid and bromide transport in undisturbed soil columns: application of two-region model. *Vadose Zone Journal*, vol. 5, pp. 649-656.
- Powelson D. K., Gerba C. P., Yahya M. T., 1993, Virus transport and removal in wastewater during aquifer recharge. *Water Res.*, vol. 27, pp. 583-590.
- Powelson D. K., Simpson J. R., Gerba C. P., 1991, Effects of organic matter on virus transport in unsaturated flow. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 57, pp. 2192- 2196.
- Pribyl D. W., 2010, A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. *Geoderma*, vol. 156, pp. 75-83.

- Ragaini R. C., Ralston H. R., Roberts N., 1977, Environmental trace metal contamination in Kellogg, Idaho, near a lead smelting complex. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 11, pp. 773–781.
- Rajagopalan R. et Tien C., 1976, Trajectory analysis of deep-bed filtration with the sphere-in-cell porous media model. *AIChE J.*, vol. 22 (3), pp. 523-533.
- Ramirez-Solis A., Mukopadhyay R., Rosen B. P., Stemmler T. L., 2004, Experimental and theoretical characterization of arsenite in water: Insights into the coordination environment of As-O. *Inorganic Chemistry*, vol. 43, pp. 2954-2959.
- Redfield R. J., 2011, Comment on “A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic Instead of Phosphorus”. *Science*, vol. 332, pp. 1149-h.
- Redman J. A., Estes M. K., Grant S. B., 2001, Resolving macroscale and microscale heterogeneity in pathogen filtration. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 191 (1-2), pp. 57-70.
- Robert M. et Cheverry C., 2009, Le sol : une contrainte pour la sécurité alimentaire mondiale. Dans : *Le Sol*. sous la direction de Stengel P., Brukler L., et Balesdent J., Ed. Quae. pp.122-125.
- 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.*, vol. 62, pp. 1530–1537.
- Roper A. J., Williams P. A., Filella M., 2012, Secondary antimony minerals: Phases that control the dispersion of antimony in the supergene zone. *Chemie der Erde – Geochemistry*, vol. 72 (s4), pp. 9-14.
- Rosen B. P., 2002, Biochemistry of arsenic detoxification. *FEBS Letters*, vol. 529 (1), pp. 86-92.
- Rossiter D.G., 2007, Classification of urban and industrial soils in the World Reference Base for Soil Resources. *J. Soils Sediments*, vol. 7 (2), pp. 96-100.
- Rousseau M., 2003, Transport préférentiel de particules dans un sol non saturé : de l'expérimentation en colonne lysimétrique à l'élaboration d'un modèle à base physique. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- Roussel C., Néel C., Bril H., 2000, Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci Total Environ*, vol. 263, pp. 209–219.
- Rubel, N., Jenny P.C., Plunkett M.K., 1981, Soil survey of Belmont County, Ohio. *USDA-SCS*. U.S. Govt. Print. Office. Washington, DC.
- Ryan J. N., et Elimelech M., 1996, Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 107, pp.1-56.

- Ryan J. N., et Gschwend P. M., 1994, Effect of ionic strength and flow rate on colloid release: Relating kinetics to intersurface potential energy. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 164, pp. 21-34.
- Saiers J. E. et Hornberger G. M., 1996, The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns. *Water Resources Res.*, vol. 32, pp. 33-41.
- Saltelli A., Avogadro A., Bidoglio G., 1984, Americium filtration in glauconitic sand columns. *Nucl. Technol.*, vol. 67, pp. 245-254.
- Scheinost A. C., Rossberg A., Vantelon D., Xifra I., Kretzschmar R., Leuz A.-K., Funke H., Johnson C.A., 2006, Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 70, pp. 3299–3312.
- Schwertmann U., 2008, Iron oxides. In: Chesworth W. (Editeur) *Encyclopedia of Soil Science*. Springer, Dordrecht, pp 363-369.
- Schnitzer, M. et Khan S.U., 1972, *Humic Substances in the Environment*. Marcel Dekker, New York.
- SDEC France, 2012, Micro-préleveur de solution du sol (polymère poreux) – Rhizon. [En ligne] disponible sur : <http://www.sdec-france.com/micro-lysimetres-rhizon-pour-prelevement-solution-du-sol.html>. Consulté le 12 septembre 2012.
- Seeberg-Elverfeldt J., Schlüter M., Feseker T., Kölling M., 2005, Rhizon sampling of porewaters near the sediment-water interface of aquatic systems. *Limnology and Oceanography: Methods* 3, pp. 261-371.
- Sencindiver, J.C., Ammons J.T., Delp C.H., 1978, Classification of minesoils - a proposed suborder. In: Abstract of the 11th Int. Congr. Soil Sci. (Edmonton, Canada).
- Sencindiver, J.C. et Ammons J.T., 2000, Minesoil Genesis and Classification. Ch. 23. In: Reclamation of Drastically Disturbed Lands. R.I. Barnhisel, W.L. Daniels, and R.G. Darmody (Eds.) *Agronomy Series No. 41*. American Soc. Agronomy. Madison, WI.
- Séré G., 2007, Fonctionnement et evolution pédogénétique de Technosols issus d'un procédé de construction de sol. *Thèse de doctorat*, INPL, Nancy. pp.33.
- Seta A. K., et Karathanasis A. D., 1996, Water dispersible colloids and factors influencing their dispersibility from soil aggregates. *Geoderma*, vol. 74, pp. 255-266.
- Sherman D. M., Ragnarsdottir K. V., Oelkers E. H., 2000, Antimony transport in hydrothermal solutions: and EXAFS study of antimony(V) complexation in alkaline sulfide and sulfide chloride brines at temperatures from 25 °C to 300 °C at P<sub>sat</sub>. *Chem. Geol.*, vol. 167, pp. 161– 167.
- Shotbolt L., 2010, Pore water sampling from lake and estuary sediments using Rhizon

- samplers. *J. Paleolimnol.*, vol. 44, pp. 695-700.
- Shotyk W., Cheburkin A. K., Appleby P. J., Fankhauser A., Kramers J. D., 1996, Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, vol. 145, pp. E1–E7.
- Shotyk W., Krachler M., Chen B., 2005, Antimony: global environmental contaminant. *J. Environ. Monit.*, vol. 7, pp. 1135-1136.
- Shotyk W., Krachler M., Chen B., 2006, Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. *J. Environ. Monit.*, vol. 8, pp. 288-292.
- Shtangeeva I., Bali R., Haris A., 2011, Bioavailability and toxicity of antimony. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 110, pp. 40-45.
- Sigfusson B., Paton G. I., Gislason S. R., 2006, The impact of sampling techniques on soil pore water carbon measurements of an Icelandic Histic Andosol. *Sci. Total Environ.*, vol. 369, pp. 203–219.
- SIG Mines France, BRGM, 2012, [En ligne] disponible sur : [http://sigminesfrance.brgm.fr/res\\_bdd.asp](http://sigminesfrance.brgm.fr/res_bdd.asp). Consulté le 2 septembre 2012.
- Šimůnek J., He C. M., Pang L. P., Bradford S. A., 2006, Colloid-facilitated solute transport in variably saturated porous media: numerical model and experimental verification. *Vadose Zone J.*, vol. 5, pp. 1035-1047.
- Singh B. et Gräfe M., 2010, *Synchrotron-based techniques in soils and sediments*. Ed. Elsevier.
- Smart P. Et Tovey N.K., 1982, *Electron Microscopy of Soils and Sediments: Techniques*. Volume 2. Ed. Clarendon Press.
- Smedley P.L. et Kinniburgh D.G., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, vol. 17, pp. 517-568.
- Smith A. H., Lingas E. O., Rahman M. 2000, Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization*, vol. 78, pp. 1093-1103.
- Smith P. A. et Degueudre C., 1993, Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media. *J. Contam. Hydrol.*, vol. 13, pp. 143-166.
- Soil Survey Staff, 1975, *Soil Taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. Agric. Handbook No. 436. USDA-SCS. U.S. Govt. Print. Office. Washington, DC.
- Soil Survey Staff, 1999, *Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and*

- interpreting soil surveys. 2<sup>nd</sup> edition. Natural Resources Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 436.
- Spangenberg A., Cecchini G., Lamersdorf N., 1997, Analysing the performance of a micro soil solution sampling device in a laboratory examination and a field experiment. *Plant Soil*, vol. 196, pp. 59–70.
- Sparks D. L., 2003, *Environmental Soil Chemistry* (2<sup>nd</sup> edition). Academic Press, pp. 51-59, 75-113 et 183-185.
- Sparks D. L., 2005a, *Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces*. Elements, vol. 1, pp. 193-197.
- Sparks D. L., 2005b, Metal and oxyanion sorption on naturally occurring oxide and clay mineral surfaces. In: *Environmental Catalysts*, Grassian V (ed.), Taylor and Francis Books Inc, Boca Raton, FL.
- Sposito G. et Schindler P. W., 1986, Reactions at the soil colloid-soil solution interface. In: *Speciation of Metals in Water, Sediment and Soil Systems*, Landner L. (ed.). Springer Verlag, Berlin, pp. 683–699.
- Sposito G., 2008, *The Chemistry of Soils* (2<sup>nd</sup> edition). Oxford University Press, pp. 41-49, 70-72, 179-181, et 244-271.
- Stevenson, F. J., 1994, *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, 2nd Edition. Wiley, New York.
- Stumm W., 1993, Aquatic colloids as chemical reactants: surface structure and reactivity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 73, pp. 1-18.
- Stumm W. et Morgan J. J., 1981, *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Stumm W. et Morgan J. J., 1996, *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Suarez D. L., Rhoades J. D., Lavado R., Grieve C. M., 1984, Effect of pH on saturated hydraulic conductivity and soil dispersion. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 48, pp. 50-55.
- Suess E., Wallschläger D. Planer-Friedrich B., 2011, Stabilization of thioarsenates in iron-rich waters. *Chemosphere*, vol. 83, pp. 1524-1531.
- Sun H.-W., Shan X.-Q., Ni Z.-M., 1982, Selective separation and differential determination of antimony(III) and antimony(V) by solvent extraction with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine and graphite-furnace atomic-absorption spectrometry using a matrix-modification technique. *Talanta*, vol. 29, pp. 589–593.
- Sunyer A. et Viñals J., 2011, Arsenate substitution in natroalunite : A potential medium for arsenic immobilisation. Part 1: Synthesis and compositions. *Hydrometallurgy*, vol. 109, pp. 54-64.

- Sutton R. et Sposito G., 2005, Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environmental Science & Technology*, vol. 39, pp. 9009-9015.
- Szymański J.T., 1988, The crystal structure of beudantite,  $Pb(Fe,Al)_3[(As,S)O_4]_2(OH)_6$ . *Can. Mineral.*, vol. 26, pp. 923–932.
- Tack F. M. G., 2010, Trace elements: General soil chemistry, principles and processes. In: *Trace Elements in Soils*. Hooda P. S. (ed.). Wiley. pp. 9-37.
- Takayanagi K., Cossa D., 1997, Vertical distributions of Sb(III) and Sb(V) in Pavin Lake, France. *Water Res.*, vol. 31, pp. 671–674.
- Tang Y.Q., Zhou J., Hong J., Yang P., Wang J., 2012, Quantitative analysis of the microstructure of Shanghai muddy clay before and after freezing. *Bull. Eng. Geol. Environ.*, vol. 71(2), pp. 309-316.
- Tanizaki Y., Yamazaki M., Nagatsuka S., 1985, Physicochemical speciation of trace elements in river water by means of ultrafiltration. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 58, pp. 2995– 3002.
- Tanizaki Y., Shimokawa T., Nakamura M., 1992a, Physicochemical speciation of trace elements in river waters by size fractionation. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 1433–1444.
- Tanizaki Y., Shimokawa T., Yamazaki M., 1992b, Physico-chemical speciation of trace elements in urban streams by size fractionation. *Water Res.*, vol. 26, pp. 55– 63.
- Tebo B. M., Bargar J. R., Clement B. G., Dick G. J., Murray K. J., Parker D., Verity R., Webb S. M., 2004, Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 32, pp. 287-328.
- Terashima S., Taniguchi M., 1998, Mineralogical associations of arsenic and antimony in thirty five geochemical reference materials by sequential extraction with hydride generation and atomic absorption spectrometry. *Geostandards Newsletter*, vol. 22, pp. 103–112.
- Tessier, D., Bigorre F., Bruand A., 1999, La capacité d'échange : outil de prévision des propriétés physiques des sols. *Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France*, vol. 85, pp. 37-46.
- Theng B.K.G. et Yuan G. D., 2008, Nanoparticles in the Soil Environment. *Elements*, vol.4, pp. 395-399.
- Thompson M. L., Scharf R. L., 1994, An improved zero-tension lysimeter to monitor colloid transport in soils. *Journal of Environmental Quality*, vol. 23, pp. 378-383.
- Thornton G., 2003, Watching nanoparticles grow. *Science*, vol. 300, pp. 1378-1379.
- Tiensing T., Preston S., Strachan N., Paton G. I., 2001, Soil solution extraction techniques for

- microbial ecotoxicity testing: a comparative evaluation. *J. Environ. Monit.*, vol. 3, pp. 91–96.
- Tong M., Li X., Brow C. N., Johnson W. P., 2005, Detachment-influenced transport of an adhesion-deficient bacterial strain within water-reactive porous media. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, pp. 2500-2508.
- Tufenkji N., et Elimelech M., 2005, Breakdown of colloid filtration theory: Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities. *Langmuir*, vol. 21, pp. 841-852.
- Tye A. M., Young S. D., Crout N. M. J., Zhang H., Preston S., Barbosa-Jefferson V. L., Davison W., McGrath S. P., Paton G. I., Kilham K., Resende L., 2003, Predicting the activity of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in soil pore water from the radio-labile metal fraction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 67, pp. 375–385.
- Tyner, E.H. et Smith R.M., 1945, The reclamation of strip-mined coal lands in West Virginia with forage species. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 10, pp. 429-436.
- Ure A. M., 1996, Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Sci. Total Environ.*, vol. 178, pp. 3-10.
- USGS, 2012, Mineral Commodity Summaries 2012. pp. 18-21.
- van der Sloot H.A., Comans R.N., Quevauvillier P., 1997, Harmonization of leaching/extraction tests. *Studies in environmental studies 70*, Ed. Elsevier, pp. 283.
- van den Berg L. J. L., Shotbolt L., Ashmore M. R., 2012, Dissolved organic carbon (DOC) concentrations in UK soils and the influence of soil, vegetation type and seasonality. *Sci. Total Environ.*, vol. 427-428, pp. 269-276.
- Vaughan D. J., 2006, Arsenic. *Elements*, vol. 2, pp. 71-75.
- Vignati, D., 2004, Trace metal partitioning in freshwater as a function of environmental variables and its implications for metal bioavailability. Thèse de doctorat, Univ. Genève,
- Villholth K. G., 1999, Colloid characterization and colloidal phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two creosote-contaminated aquifers in Denmark. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, pp. 691-699.
- Violante A., Pigna M., 2002, Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 66, pp. 1788-1796.
- Vitousek P.M., Mooney H.A., Lubchenco J., Melillo J.M., 1997, Human Domination of Earth's Ecosystems. *Science*, vol. 277, pp. 494-499.
- Wanat N., 2011, Etude de l'adaptation de *Miscanthus x giganteus* pour la revalorisation d'un ancien site minier fortement contaminé. Thèse de doctorat, Univ. Limoges. pp.10, 18-38.

- Washington State Department of Ecology, 2003, An assessment of laboratory leaching tests for predicting the impacts of fill material on ground water and surface water quality – A report to the legislature. Publication No. 03-09-107, pp. 6.
- Watteau F., Villemin G., Bartoli F. Schwartz C., Morel J.L., 2012, 0-20 µm aggregate typology based on the nature of aggregative organic materials in a cultivated silty topsoil. *Soil Biol. Biochem.*, vol. 46, pp. 103-114.
- Waychunas G. A., kim C. S., Banfield J. F., 2005, Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *J. Nanopart. Res.*, vol. 7, pp. 409-433.
- Waychunas G. A. and Zhang H. Z., 2008, Structure, chemistry and properties of mineral nanoparticles. *Elements*, vol. 4, pp. 381-387.
- Weihermüller L., Siemens J., Deurer M., Knoblauch S., Rupp H., Göttlein A., Pütz T., 2007, In situ soil water extraction: A review. *J. Environ. Qual.*, vol. 36, pp. 1735-1748.
- Weiss D., Shotyk W., Kempt O., 1999, Archives of Atmospheric Lead Pollution. *Naturwissenschaften*, vol. 86, pp. 262-275.
- Whitesides G. M., 2005, Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry. *Small*, vol. 1 (2), pp. 172-179.
- WHO, 2011, Guidelines for drinking-water quality (4<sup>th</sup> Edition). World Health Organization.
- Wieder M. et Yaalon D.H., 1974, Effect of matrix composition on carbonate nodule crystallization. *Geoderma*, vol. 11(2), pp. 95-121.
- Wilson S. C., Peter V., Lockwood P. V., Ashley P. M., Tighe M., The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environm. Pollut.*, vol. 158, pp. 1169-1181.
- Wilson M. J., 1999, The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Miner.*, vol. 34, pp. 7-25.
- Wolfe-Simon F., Blum J. S., Kulp T. R., Gordon G. W., Hoefft S. E., Pett-Ridge J., Stolz J. F., Webb S. M., Weber P. K., Davies P. C. W., Anbar A. D., Orenland R. S., 2010, A bacterium that can grow by using arsenic instead of phosphorus. *Science*, vol. 332, pp. 1163-1166.
- Wolfe-Simon F., Davies P. C. W., Anbar A. D., 2009, Do nature also choose arsenic? *Int. J. Astrobiol.*, vol. 8 (2), pp. 69-74.
- Yuan G., Wu L. H., 2007, Allophane nanoclay for the removal of phosphorus in water and wastewater. *Sci. Technol. Adv. Mat.*, vol. 8, pp. 60-62.
- Yong I. M. et Crawford J. W., 2004, Interactions and self-organisation in the soil-microbe

- complex. *Science*, vol. 304, pp. 1634-1637.
- Yong R. N., Mohamed A., Warkentin B., 1992, Principles of contaminant transport in soils. *Amsterdam, Netherlands : Elsevier Sciences* (Developments in geotechnical engineering, Vol. 73).
- Yoro G., Assa A., 1986, Modifications structurales de deux sols ferrallitiques du nord-ouest de la Côte-d'Ivoire sous l'effet du piétinement par l'homme. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. XXII, n°1, pp. 31-44.
- Zalasiewicz J., Williams M., Smith A., Barry T.L., Coe A.L., Bown P.R., Brenchley P., Cantrill D., Gale A., Gibbard P., Gregory F.J., Hounslow M.W., Kerr A.C., Pearson P., Knox R., Powell J., Waters C., Marshall J., Oates M., Rawson P., Stone P., 2008, Are we now living in the Anthropocene? *GSA Today*, vol. 18(2), pp. 4-8.
- Zhang H. et Selim H. M., 2007, Colloid mobilization and arsenite transport in soil columns: Effect of ionic strength. *J. Environ. Qual.*, vol. 36, pp. 1273-1280.
- Zheng Y., Wu J., Ng J. C., Wang G., Lian W., 2002, The absorption and excretion of fluoride and arsenic in humans. *Toxicol. Lett.*, vol. 133, pp. 77-82.
- Zhuang, J., Tyner, J. S., Perfect, E., 2009, Colloid transport and remobilization in porous media during infiltration and drainage. *Journal of Hydrology*, vol.377, pp. 112-119.



## ***Résumé***

La problématique de l'évolution des anthroposols développés sur résidus miniers revêt un intérêt majeur pour évaluer les risques de transfert de pollution métallique et métalloïde et de contamination de l'environnement. Cette étude a pour objectif de caractériser la contribution des colloïdes à la mobilité du plomb, de l'arsenic et de l'antimoine dans un anthroposol développé en région Limousin (France) sur des résidus miniers issus d'une ancienne mine d'or. Pour cela, deux méthodologies différentes mais complémentaires ont été appliquées : une étude spatio-temporelle *in situ* et des tests de lixiviation en laboratoire. L'étude *in situ* a révélé des fluctuations des paramètres physico-chimiques et chimiques des solutions de sol en fonction de la profondeur et au cours du temps. Il a été observé un comportement différent à l'échelle du profil de sol de Pb par rapport à As et Sb, malgré la ressemblance géochimique entre As et Sb. Ces comportements peuvent être expliqués par la nature différente de leurs phases porteuses, ainsi que par les différences de réactivité au cours de la pédogenèse. Dans les solutions de sol, ces phases sont infra micrométriques et/ou nanométriques et leur mobilité est dépendante des conditions physico-chimiques du milieu ainsi que des caractéristiques de la matière organique du sol. Ces résultats montrent l'importance de comprendre, à l'aide d'un suivi *in situ*, la mobilité des métaux et métalloïdes dans des milieux complexes et riches en matière organique afin d'évaluer le risque de pollution lié aux sites et sols pollués. Les tests de lixiviations ont non seulement partiellement reproduit l'étude *in situ*, mais ils ont pu aussi prévoir sur le long terme à la fois la nature des matières organiques lixiviées et une contribution plus importante des colloïdes sur la mobilité des métaux et métalloïdes dans le sol. La complémentarité des tests de lixiviation en laboratoire vis-à-vis de l'étude *in situ* a été avérée.

**Mots clé :** anthroposol minier, colloïdes, métaux et métalloïdes, mobilité, matière organique, suivi spatio-temporel, lixiviation

## ***Abstract***

The problem of the evolution of technosols developed upon mine tailings is of major interest for risk assessment related to metal and metalloid transfer, and then, to the environment pollution. In this study, we aimed to investigate the contribution of colloids to the mobility of lead, arsenic and antimony in a technosol developed on mine tailings from a French former gold mine. For that, two different, but complementary methodologies were carried out: *in situ* spatio-temporal study and in laboratory leaching tests. In the former study, the fluctuations of physico-chemical and chemical parameters of soil solutions were observed according to the depth and over time. The behavior of these elements is different from each other through the soil profile, despite of great geochemical similarity between As and Sb over time. These can be explained by the different nature of their bearing phases and the fact that the reactivities of the latter are not the same during the pedogenesis. However, these phases are infra-micrometric and/or nanometric particles and their mobility is dependent on physical and chemical medium conditions, as well as soil organic matter characteristics. These results highlight the importance of understanding the mobility of metals and metalloids in complex and high organic matter content mediums, with the help of *in situ* monitoring, in order to evaluate pollution risks associated with contaminated sites and soils. The leaching tests not only partially reproduced *in situ* study, but also could predict both the nature of leached organic matters and the more important contribution of colloids on the mobility of metal and metalloids in the long term. The complementarity of laboratory leaching tests vis-à-vis *in situ* study has been proven.

**Key words:** mining technosol, colloids, metals and metalloids, mobility, spatio-temporal monitoring, leaching, organic matter