UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS – UFR Sciences

École Doctorale en Sciences Fondamentales et Appliquées

THÈSE

Pour obtenir le titre de

Docteur ès Sciences

de l'UNIVERSITE de Nice Sophia Antipolis

Spécialité : Sciences de l'Environnement

Présentée et soutenue par

Brice CAMPREDON

Mécanismes et transferts de l'arsenic dans une confluence du Var et étude d'une méthode de remédiation dans les eaux potables.

Thèse dirigée par Nicolas MARMIER

Soutenue le 1er Juillet 2013

Président du Jury :

M. Patrice Francour, Professeur de l'Université de Nice Sophia Antipolis

Rapporteurs :

M. Cédric Garier, Maître de conférence HDR de l'Université Sud Toulon Var

M. Eric Gilli, Professeur de l'Université de Paris 8

Examinateurs :

Mme Bénédicte Prelot, Chargé de Recherche au CNRS, Université de Montpellier II

M. Nicolas Marmier, Professeur de l'Université de Nice Sophia Antipolis

Mme Charlotte Hurel, Maître de conférence de l'Université de Nice Sophia Antipolis

Invitée :

Mme Anne Moulin, Ingénieur de l'entreprise GALATEA

Résumé

Ce travail s'inscrit dans une problématique locale de teneur élevée en arsenic naturel dans le but d'améliorer la surveillance et la gestion de la qualité de la ressource en eau dans l'arrière-pays niçois. L'existence de grandes disparités géographiques des teneurs en arsenic font de la géologie la cause principale de cette contamination. L'intérêt de ce travail est d'appréhender les interactions solide/solution entre l'arsenic total dissous et les particules solides (matières en suspensions, sédiment de lit de rivière, solides naturels). Pour décrypter le comportement géochimique de l'arsenic, les trois objectifs principaux sont : de déterminer son état de conservativité dans le milieu naturel ; puis d'étudier les phénomènes d'adsorption en laboratoire sur des solides naturels (illite, oxydes de fer) ou de référence (kaolinite) ; puis enfin d'apporter une application directe au piégeage de l'arsenic par la création d'un pilote de traitement destiné à dépolluer une source d'eau destiné à la consommation humaine.

La concentration en particule est le facteur influençant la conservativité de l'arsenic dans le système de confluence Tinée/Var selon les données des compartiments dissous et particulaire. La fraction colloïdale semble avoir une implication de premier ordre lors de la période de crue étudiée. Le piégeage de l'arsenic est favorisé par les oxyhydroxydes de fer, les argiles puis en moindre quantité par les solides acido-solubles.

L'étude des mécanismes de sorption sur les phases argileuses démontre que l'adsorption d'arsenic est fortement dépendante du pH, de la quantité de sites réactifs de type aluminol et est soumis à l'influence d'anions compétiteurs tels que les carbonates ou les phosphates. Enfin l'association de la zéolithe (large surface spécifique) et d'un enrobage d'oxyde de fer amorphe (forte affinité pour l'arsenic) fait de ce solide la phase adsorbante la plus efficace qui ait été étudiée et retenue dans ce travail pour l'adsorption de l'arsenic.

Mots clefs : arsenic, argile, oxyde de fer, bassin versant, géochimie, conservatif, éléments traces, basse vallée du Var, Tinée, confluence, kaolinite, illite, traitement, eau potable, décontamination.

Abstract

This work aimed to solve a local problem of high water contamination with natural arsenic. In order to monitor and manage the water resource quality in French Riviera region. The different geographical repartition of arsenic content makes the consequences of this contamination to the geology.

The interest of this work is to understand the interaction at solid/liquid interfaces between total dissolved arsenic and the solid particles (suspended particles matter, bed sediments and natural solids). To elucidate the geochemical behavior of arsenic, the three main objectives are: to determine the conservative states in the natural environment, then to study the adsorption phenomena under laboratory conditions onto the natural solids (illite and iron oxides) or reference materials (kaolinite); thirdly to apply the outcome of this work to establish a processing pilot for arsenic removal to decontaminate drinking water.

The particle content is the main factor which influences the conservativity of arsenic in the confluence Tinée/Var. Colloids seem to have the main role in the arsenic removal in the studied flood period. Arsenic removal is favored by iron oxides, and clays, but less efficiently by acid-soluble compounds.

The study of sorption mechanisms onto clays showed that adsorption of arsenic is strongly dependent on pH, quantity of aluminol reactive sites, influence of competitive anions such as carbonates and phosphates. Finally, the association of zeolites (high specific surface area) with coating of amorphous iron oxides (high affinity for arsenic) makes this adsorbent the most efficient, hence was studied and used in this work for arsenic adsorption.

Keywords : arsenic, clay, iron oxides, watershed, geochemistry, conservative, trace elements, low Var valley , Tinée, confluence, kaolinite, illite, treatment, drinking water, decontamination

Remerciements

Je tiens particulièrement à remercier Nicolas Marmier et Charlotte Hurel qui ont dirigé et encadré ma thèse, mais qui m'ont surtout agréablement accueilli au sein de leur équipe et fait partager l'ensemble de la vie du laboratoire. C'est avec eux, avec leurs connaissances et expériences transmises et partagées que ce travail de thèse a pu voir le jour.

Je remercie les partenaires financiers sans qui rien n'aurait été possible non plus. La région Provence Alpes Côte d'Azur qui m'a octroyé une bourse et le Conseil Général 06 qui a soutenu le projet VAR.

Mes remerciements vont également à messieurs Cédric Garnier, Éric Gilli, Patrice Francour, et mesdames Bénédicte Prelot et Anne Moulin d'avoir bien voulu juger ce travail et siéger à mon jury de thèse.

J'ai une pensée pour l'ensemble des secrétaires, agents techniques, chercheurs et collègues qui ont croisé ma route au sein des deux laboratoires qui m'ont accueilli. Le Laboratoire de Radiochimie, Sciences Analytiques et Environnement dans lequel j'ai commencé la thèse avant que l'équipe ne migre vers le Laboratoire ECOMERS.

Ma reconnaissance s'adresse également à Anne-Marie Chaze et Gabriel Monge qui m'ont permis d'accéder et de réaliser les expériences de diffractions par rayons X. Je remercie Johannes Lützenkirchen qui m'a initié à la modélisation géochimique avec UCODE et qui a patiemment corrigé chaque erreur de code.

Je dirais de la thèse que c'est un long fleuve ou se mélange pêle-mêle : des expériences, des réussites, des difficultés, des coups de pouce, des découvertes, la peur de l'inconnu, du stress, des soulagements, des joies, des rencontres, de l'expérience et des amis. Je remercie donc ceux qui ont partagé cette même aventure doctorale et sans qui rien n'aurait été pareil : Salomé, Inès, Andrea, Yassine, Yannick, Mehwich, Cécile, Jamal et tous les « stagiaires » qui ont partagé avec nous paillasses et soirées.

Je remercie ma famille, mes ami(e)s, mon père, mes frères pour le soutient constant d'ici ou du Pérou. Et enfin, Anna sans qui l'aventure n'aurait pas été si heureuse.

.

Sommaire

Listes des figures **9**

Listes des tableaux **13**

Introduction Générale **15**

Chapitre 1. Problématique environnementale de la contamination en arsenic. **18**

A - Approche générale sur l'arsenic 19
I - L'arsenic : occurrence et tolérance 19
1. Préoccupation mondiale et nationale 19
2. Origine des contaminations 20
3. Législation 21
II - Chimie de l'arsenic 22
1. Spéciation et composés arséniés 22
2. Toxicité de l'arsenic 23
3. L'arsenic dans les sols/sédiments 25
4. L'arsenic dans les eaux naturelles 26
III - Réhabilitation des milieux pollués 27
1. Traitements des eaux 27
2. Remédiation des sols ou sédiments. 29
IV - Transports de l'arsenic 30
1. Les phases adsorbantes. 30
a. Les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium 31
- Oxydes de fer 31
- Oxydes de manganèse 32
- Oxydes d'aluminium 33
b. Les carbonates 33
c. Silice 34
d. La matière organique 34
e. Les argiles 35
2. Compétitions 35
3. Description des argiles 36
4. Processus d'adsorption aux interfaces solide/liquide 38
a. Les mécanismes d'adsorption 38
b. Modélisation empirique. 39
c. Modélisation mécanistique 42

B - Contexte local de l'anomalie en arsenic 46

I - Le bassin versant du Var 46
1. Géographie 46
2. Géologie 47
II - La présence d'arsenic dans le département des Alpes Maritimes 48
III - Cas Particuliers des rivières 50
1. Suivi de l'arsenic dans le Haut Var et la Tinée 50
2. Anomalies et conservativité des éléments 51
IV - Cas particuliers des sources et captages. 52
V - Implications locales des concentrations en arsenic et présentation de la thèse. 54
1. Etude du transport de l'arsenic dans la zone atelier. 54
2. Etude du mécanisme de sorption par les argiles. 54
3. Essai de remédiation, pilote de traitement. 55

Chapitre 2. Approches expérimentales de l'adsorption de l'arsenic **56**

A - Campagnes d'échantillonnages et méthodologie d'analyses du milieu naturel. 57

I - Prélèvements. 57
1. Cartographie et période de prélèvements 57
a. Milieu fluviatile 58
b. Milieux marin et estuarien 59
2. Protocole d'échantillonnage, conditionnement et stockage. 60
a. Eaux 60
b. Matières en Suspension 61
c. Sédiments de rivière 62
d. Eaux et sédiments marins 63
II - Méthodes d'analyses et préparation des échantillons 64
1. Eaux 64
2. Sédiments 65
a. Lixiviation 65
b. Minéralisation par attaque acide 67
3. Matières en suspension 68
4. Dosage des métaux 69
a. Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) 69
b. Spectrométrie d'émission optique couplée à plasma inductif 70
c. Validité des résultats et limites de détection 71

B - Matériels et méthodes utilisés pour décrire l'adsorption de l'arsenic sur des phases solides en réacteur fermé. 72
I - Protocole de sorption de l'arsenic total sur les phases solides. 72
1. Détermination du rapport solide/solution 74
2. Détermination du temps d'équilibre 75
3. Construction des isothermes d'adsorption. 75

4. Dépendance aux paramètres physico-chimiques : Force ionique et pH 76
II - Principe du coefficient de partage : le K_d 76
III - Titrages potentiométriques 78

Chapitre 3. Résultats **79**

A - L'adsorption de l'arsenic en milieu naturel, au niveau d'une confluence. 80
I - Compartiment « Eau » : caractérisation, résultats et discussion 81
1. Outil de modélisation graphique d'une zone de confluence. 82
2. Cas de la confluence Var - Tinée 84
3. Discussion 88
II - Compartiment « Sédiment » : caractérisation, résultats et discussion. 90
1. Composition minéralogique et chimique 90
a. Caractérisation par Diffraction de Rayons X 90
b. Caractérisation chimique par minéralisation 92
c. Lixiviation 95
2. Affinité minéralogique 102
3. Conclusions 104

B - L'adsorption de l'arsenic en milieu naturel, observation à l'embouchure. 106
1. Compartiment marin dissous 107
2. Compartiment marin particulaire 109

C - Les mécanismes de sorption par les argiles : approche expérimentale 113
I - Travail spécifique sur la kaolinite 114
1. Résultats de sorption 114
a. Rapport solide/solution 114
b. Détermination du temps d'équilibre 116
c. Dépendance aux paramètres physico-chimiques : pH et force ionique 117
d. Construction des isothermes d'adsorption 120
2. Discussion et Conclusion 122
II - Travail spécifique sur l'Illite 126
A. Illite naturelle du Puy-en-Velay 126
1. Description du solide 126
2. Résultats de sorption 127
a. Détermination du temps d'équilibre 128
b. Dépendance aux paramètres physico-chimiques : pH et force ionique 129
c. Impact de la calcite 130
d. Discussion sur l'enveloppe de sorption de l'illite naturelle. 131
e. Construction des isothermes d'adsorption 133
B. Illite purifiée 136
1. Description du solide : Processus de purification. 136
a. Protocole de purification 136

b. Caractérisation du solide : vérification du protocole de lavage 136
- Diffraction des Rayons X (DRX) 136
- Spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée (IR-ATR) 137
- Composition chimique 138

2. Résultats de sorption 139
a. Dépendance aux paramètres physico-chimiques : pH et force ionique 139
b. Construction des isothermes d'adsorption 141
3. Dissolution du solide. 142
III - Titrages potentiométriques 144
- Détermination du point de charge nulle 145
- Saturation des sites 146
- Densité de charge protonique de surface 149
- Constantes d'acidité de surface 150
- Application de modélisation 152

IV - Conclusions sur les argiles..... 154

Chapitre 4. Essai de remédiation d'une source d'eau pour la consommation : Pilote de Traitement. **158**

A - Etude préliminaire en laboratoire. 160
I - Solides étudiés..... 160
II - Test batch 163
1. Influence des rapports solide/solution 163
2. Influence du temps d'équilibre. 165
3. Isothermes d'adsorption 166
III - Tests en colonne..... 168
1. Méthodes 168
2. Résultats 169
3. Essais de régénération 173
IV - Bilan..... 173

B - Application environnementale concrète de l'adsorption d'arsenic par une argile enrobée d'oxyde de fer. 174
I - Exportation à taille réelle du système de traitement. 174
II - Suivi analytique 175
1. Résultats 175
2. Conclusions et perspectives 176

Annexes **182**

Bibliographie **198**

Listes des figures

Chapitre 1. Problématique environnementale de la contamination en arsenic.

Figure 1.1 : *Sources et cycle simplifié des flux d'arsenic.....21*

Figure 1.2 : *Diagramme d'équilibre (Eh, pH) pour les espèces aqueuses arséniées (Lombi et al., 1999) 23*

Figure 1.3 : *Schéma récapitulatif des différentes sources d'arsenic pouvant entrainer une intoxication (modifié de Brandstetter et al., 2000) 24*

Figure 1.4 : *Représentation schématique de l'interface solide/solution. Où Ψ représente le potentiel électrique qui diminue avec la distance par rapport à la surface et σ représente la densité de charges des différents plans représentés. (Selon Konan(2006).....45*

Figure 1.5 : *Carte du bassin versant du Var (d'après Géoportail).....47*

Figure 1.6 : *Carte géologique simplifiée du bassin versant du Var (d'après la carte géologique de la France à l'échelle 1/1000000, BRGM, 1968) 48*

Figure 1.7 : *Teneur en arsenic dans les roches du bassin versant du Var (issu de G. Feraud) 49*

Figure 1.8 : *Concentrations en arsenic (µg/L) dans le Var, la Tinée et quelques sources affluentes. (D'après G.Feraud, septembre 2008) 51*

Figure 1.9 : *Communes du bassin versant du var dont les eaux de consommation dépassent la norme fixé à 10 µg/L. Le trait violet représente le bassin versant du Var, le rouge le socle du massif du Mercantour et en orange la délimitation des affleurements de pélites rouges du permien.....53*

Chapitre 2. Approches expérimentales de l'adsorption de l'arsenic

Figure 2.1 : *Localisation des points de prélèvements sur le Var et ses affluents. Les points en violet et rouge représentent respectivement la Vésubie et l'Estéron. 59*

Figure 2.2 : *Localisation des points de prélèvements marins et estuariens. Echantillonnage du 29 Novembre 2010. .....60*

Figure 2.3 : *Prélèvement de sédiments de lit de rivière après une crue. En bord de Tinée (à gauche) puis du Var. 63*

Figure 2.4 : *Photo campagne de prélèvement en mer, premier essai avec bouteille Niskin .....64.*

Figure 2.5 : *Protocoles de minéralisation.....68*

Figure 2.6 : *Principe des expériences d'adsorption.....73*

Chapitre 3. Résultats

Figure 3.1 : *Concentration en arsenic dissous le long du Var et à la confluence avec chaque affluent de la Tinée jusqu'à l'embouchure, lors de la campagne du 2 Décembre 2009.....*

.....82

Figure 3.2 : *Graphique de mélange théorique. Les cadrans I et III, en bleu, représentent les domaines de non-conservativité. Les points noirs représentent des rapports de concentration théoriques s'alignant sur une droite qui définit les éléments conservatifs 84*

Figure 3.3 : *Graphique de mélange pour 3 campagnes de prélèvement. Les points de couleurs représentent les rapports de concentration des différents éléments analysés, les lignes pointillées représentent les rapports de débit en fonction du jour de prélèvement. Le quatrième graphique synthétise les données pour l'arsenic pour 4 campagnes de prélèvements ainsi que chaque rapport de débit.....85*

Figure 3.4 : *Photographie du lieu de prélèvement sur la Tinée. Échantillonnage de sédiments rose, jaune et brun.....93*

Figure 3.5 : *Diagramme de corrélation entre l'arsenic et les éléments majeurs (Ca+Mg, Si et K) pour fraction totale des sédiments de rivière, lixiviés par de l'eau ultra pure puis de l'H_3PO_4 (0,001 M ; 0,01 M ; 0,1 M) 100*

Figure 3.6 : *Diagramme de corrélation arsenic/majeurs de la fraction totale des sédiments de rivière, lixiviés par l'H_3PO_4 1 M.....101*

Figure 3.7 : *Schématisation finale du cycle de l'arsenic en milieu aqueux oxydant tel que la zone de mélange à la confluence de deux rivières 105*

Figure 3.8 : *Concentration d'arsenic dans les lixiviats de sédiments marins en fonction de leur localisation.....110*

Figure 3.9 : *Adsorption de l'arsenic par la kaolinite à 25°C, décrit par les équations de Langmuir et Freundlich. Les pH mesurés à l'équilibre pour les deux expériences sont de 4,0 à 5,5 pour (▲) et de 6,7 à 7,2 pour (●).....115*

Figure 3.10 : *Adsorption d'arsenic par une kaolinite en fonction du temps de contact ....*

.....117

Figure 3.11 : *Effet de la force ionique sur l'enveloppe d'adsorption de l'arsenic sur une kaolinite.....118*

Figure 3.12 : *Effet de la force ionique sur l'enveloppe d'adsorption de l'arsenic sur une kaolinite en fonction de deux concentrations initiales en arsenic.....120*

Figure 3.13 : *Isothermes d'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite, à 25°C, décrit par les isothermes de Langmuir et Freundlich pour les pH 3,5 et 8,5.....121*

Figure 3.14 : *Répartition des espèces d'arsenic(V) en fonction du pH (calculée avec le logiciel Medusa (Puigdomench, 2001)) pour une concentration initiale en arsenic de 1 mg/L et une force ionique de 0,1 M sous conditions atmosphériques.....123*

Figure 3.15 : *Concentration en Silicium (Si) et Aluminium (Al) dans le surnageant des expériences de sorption de kaolinite. m/V=40g/L, FI=0,1M et $[As]_0$=1mg/L.....125*

Figure 3.16 *: Cinétiques d'adsorption de l'arsenic sur l'illite naturelle à pH libre durant 7 jours et à pH fixé à 2, 7 et 11 durant 10 jours. ratio m/V=40g/L, $[As]_0$ =1mg/L.....128*

Figure 3.17 : *L'adsorption de l'arsenic par l'illite naturelle dépendant du pH, de la force ionique et du temps d'équilibre.....129*

Figure 3.18: *Concentration en calcium dans le surnageant des expériences de sorption d'illite naturelle. m/V=40g/L, FI=0,1M et $[As]_0$=1mg/L. 130*

Figure 3.19 : *Concentration en Silicium (Si) et Aluminium (Al) dans le surnageant des expériences de sorption d'illite naturelle. m/V=40g/L, FI=0,1M et $[As]_0$=1mg/L. L'encadré présente les résultats de la même expérience pour la kaolinite.....132*

Figure 3.20 : *Isothermes d'adsorption de l'arsenic sur l'illite naturelle à 25°C, de 50 µg/L à 50mg/L, aux pH 3,5 et 8,3 et m/V = 40g/L.....133*

Figure 3.21 : *Comparaison des diffractogrammes X de l'illite naturelle et de l'illite purifiée. 137*

Figure 3.22 : *Comparaison des spectres IR de trois matériaux la calcite puis l'illite non traitée et l'illite purifiée. 138*

Figure 3.23 : *Effet de la force ionique sur l'enveloppe de sorption de l'arsenic sur l'illite purifiée. 140*

Figure 3.24 : *Isothermes d'adsorption de l'arsenic sur l'illite purifiée, à 25°C, décrites par les isothermes de Langmuir et Freundlich pour les pH 3,5 et 8,3. .....142*

Figure 3.25 : *Concentration en Silicium (Si), Aluminium (Al), Fer (Fe) et Potassium (K) (échelle log) et concentration d'Arsenic (As) adsorbé (échelle linéaire en mg/L) dans le surnageant des expériences de sorption d'illite purifiée. m/V=40g/L, FI=0,01M et $[As]_0$=1mg/L.....143*

Figure 3.26 : *Courbes de titrages des échantillons d'illite purifiée (paramètres des échantillons : Temps d'hydratation - Rapport solide/solution - Force ionique) et du blanc $NaNO_3$ seul. 146*

Figure 3.27 : *Courbe de saturation des sites dans la partie acide du titrage de l'illite purifiée (hydratation 8jours - m/V=10 g/L - FI=0,05M) 147*

Figure 3.28: *Evolution de la densité de charge de surface (σ_H) en fonction du pH pour les suspensions d'illite purifiée.....150*

Figure 3.29 : *Callage du modèle sur les données expérimentales du titrage potentiométrique pour la détermination des constantes acido-basiques du solide. Points expérimentaux obtenus à partir de m/V :10 g/L ; hydratation du solide : un jour ; Force ionique : 0,1 M.....153*

Figure 3.30 : *Modélisation de la distribution de l'arsenic à la surface d'une illite purifiée selon le modèle BSM. 154*

Chapitre 4. Essai de remédiation d'une source d'eau pour la consommation : Pilote de Traitement.

Figure 4.1 : *Evolution du pourcentage d'arsenic adsorbé par plusieurs solides, en fonction du rapport solide/solution ($[As(V)]_{initial}$=100µg/L; $[NaNO_3]$=0,1mol/L; pH=7±0,1 ; temps=24h). A = Granulométrie < 200µm ; B = Granulométrie > 1 mm. 164*

Figure 4.2 : *Comparaisons des cinétiques d'équilibre des différents oxydes de fer testés ([As(V)]initial=100µg/L; [NaNO3]=0,01mol/L; pH non fixé). 166*

Figure 4.3 *: Schéma de fonctionnement des expériences en colonne.....169*

Figure 4.4 : *Evolution de la concentration en arsenic en sortie de colonne en fonction du volume de lit (bed volume) traversé 170*

Figure 4.5 : *Unité pilote de traitement de l'arsenic par filtration sur zéolithe enrobée d'oxyde de fer à St Sauveur sur Tinée (A) et à Berthemont les bains (B). (C) Schéma de fonctionnement. 174*

Figure 4.6 : *Suivi analytique des installations pilotes de traitement de l'arsenic 176*

Listes des tableaux

Chapitre 2. Approches expérimentales de l'adsorption de l'arsenic

Tableau 2.1 : *Date et caractéristiques de campagnes de prélèvements sur le Var et ses affluents. 58*

Chapitre 3. Résultats

Tableau 3.1 : *Débit et charge en particules de chaque rivière lors des campagnes de prélèvement. - : absence de particules, + : charge particulaire faible, ++ : forte charge particulaire, +++ : crue, charge particulaire très importante..... 87*

Tableau 3.2 : *Budget d'arsenic issu des débits de chaque rivière et des concentrations mesurées pour chaque campagne de prélèvement. 87*

Tableau 3.3 : *Concentration en arsenic dissous dans plusieurs rivières du monde (µg/L). 88*

Tableau 3.4 : *Synthèses des phases minérales identifiées par DRX sur les échantillons de MES et sédiments du Var et de la Tinée. La marque « - » indique qu'il n'y a pas eu d'échantillonnage..... 91*

Tableau 3.5 : *Concentration multi élémentaire des sédiments de la confluence en Juillet 2010 et Novembre 2011 après minéralisation. 93*

Tableau 3.6 : *Composition en taux d'oxyde des minéralisats de sédiment de la confluence. 93*

Tableau 3.7 : *Concentration d'arsenic (mg/kg) dans des lixiviats de sédiments de rivière par de l'eau ultra pure et de l'acide phosphorique. « nd » : non déterminé..... 96*

Tableau 3.8 : *Arsenic dissous dans les eaux de mer. 109*

Tableau 3.9 : *Concentration multi-élémentaire des minéralisats de sédiment marin selon leur granulométrie. « B+C » : Fraction comprise entre 140 et 90 µm ; « G » : Fraction inférieure à 56µm ; « nd » : non déterminé..... 110*

Tableau 3.10 : *Synthèse des phases minérales cristallines identifiées par DRX sur les échantillons de sédiments marins. (Diffractogrammes en annexes 8 et 9)..... 111*

Tableau 3.11 : *Paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite en lien avec la figure 3.13.....121*

Tableau 3.12 : *Composition chimique moyenne de l'illite naturelle (données fournisseur) et de notre échantillon (minéralisation). nd = non déterminé.....127*

Tableau 3.13 : *Constantes et coefficients de corrélation calculés pour les modèles de Langmuir, Freundlich et Henry. 135*

Tableau 3.14 : *Attribution des principaux pics d'intérêt de la figure 3.21. .....137*

Tableau 3.15 : *Composition chimique moyenne des échantillons d'illite purifiée.....138*

Tableau 3.16 : *Paramètres des équations de Langmuir, Freundlich et Henry pour l'adsorption de l'arsenic sur l'illite purifiée en lien avec la figure 3.24. .....142*

Tableau 3.17 : *Estimations graphiques des différentes concentrations en sites de surfaces réactifs pour l'illite purifiée, préalablement hydratée pendant 8 jours. Les densités de sites (sites/nm²) sont également représentées ainsi que les valeurs pour la kaolinite (Marmier et al., 1995). 148*

Tableau 3.18 : *Constantes d'acidité intrinsèques et pH_{pzc} de l'illite purifiée obtenue par le calcul suite aux titrages potentiométriques.....151*

Tableau 3.19 : *Récapitulatif des réactions de complexation de surface et des constantes d'équilibre décrivant les titrages potentiométriques et l'adsorption de l'arsenic à la surface d'une illite naturelle purifiée.....153*

Tableau 3.20 : *Capacités maximales de rétention de l'arsenic calculées par le modèle de Langmuir pour les argiles et oxydes de fer étudiés dans cette étude, et différents minéraux de fer de qualité de laboratoire.....156*

Chapitre 4. Essai de remédiation d'une source d'eau pour la consommation : Pilote de Traitement.

Tableau 4.1 : *Liste et caractéristiques des solides employées.....162*

Tableau 4.2 *: Paramètres des équations de Langmuir, Freundlich et Henry pour l'adsorption de l'arsenic sur dix solides étudiés de granulométrie inférieure à 200 µm.....166*

Introduction Générale

L'arsenic est un métalloïde se rencontrant naturellement à l'état de traces dans les sols, les sources, les rivières jusqu'aux océans et dans les sédiments. Son accumulation peut être liée aux activités humaines (agriculture, extraction et exploitation minière, conservation de bois…) ainsi qu'à l'altération naturelle de roches et minerais riche en arsenic présent notamment dans les régions métamorphiques. Le massif du Mercantour est une formation géologique composée de roches métamorphiques, de granit, d'argilites permiennes et de roches sédimentaires. Il est au sein du bassin versant du Var et fait partie des préoccupations des acteurs territoriaux vis-à-vis de l'aléa en arsenic.

Les relevés d'arsenic mesurés dans les Alpes Maritimes indiquent une contamination, par l'arsenic, relativement importante dans certains villages de l'arrière-pays niçois situé au coeur des vallées de la Vésubie et de la Tinée. Les teneurs en arsenic dans les eaux potables sont encadrées par les normes de potabilité décrites dans la directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Les dispositions règlementaires du code de la santé publique qui transpose cette directive fixent des limites de qualité pour l'ensemble des métaux, et abaissent la limite de concentration de l'arsenic de 50 µg/L à 10 µg/L. Ce problème lié à l'arsenic est récurrent non seulement à l'échelle locale, mais également à l'échelle nationale et internationale dans des contextes liés aux régions de montagnes (Massif Central, Jura, Andes (Chili), Himalaya (Bangladesh)…). L'arsenic issu du sous-sol se retrouve en solution puis est exporté en aval ou dans les aquifères sous-terrains par le biais des sédiments et de l'activité microbienne. Ce qui créé, de fait, deux conséquences majeures. D'une part, l'eau desservie aux habitants des communes impactées peut s'avérer impropre à la consommation et d'autre part cet apport important d'arsenic par les cours d'eau contribue à son accumulation dans les sédiments des rivières, puis dans les sédiments marins qui s'accumulent à l'embouchure du fleuve.

Les objectifs de ce travail s'intègrent dans le projet VAR supporté par le Conseil Général 06 et la région Provence Alpes Côte d'Azur. Ce projet, autour du bassin versant du Var, concerne le fonctionnement chimique de son système aquifère au moyen d'une étude géochimique des eaux et des sédiments. Il a pour but d'établir un bilan géochimique, dans le temps et dans l'espace, des eaux de surface et souterraines avec comme objectif de mieux comprendre le fonctionnement d'un système naturel sous influence anthropique, en intégrant

les phénomènes de transfert solide/liquide. Dans ce projet, notre étude fait suite à celle de Potot (2011) qui utilisa l'outil de l'hydrochimie pour déterminer le fond géochimique et améliorer les connaissances sur le fonctionnement du système complexe de nappes phréatiques de la basse vallée du Var, largement utilisées pour l'alimentation en eau de la population niçoise. Dans le cadre de ce projet, une première partie a permis d'identifier et cartographier les sources potentielles de contamination en arsenic. Il en résulte, l'existence de fortes concentrations en arsenic total dans certaines eaux potables et de grandes disparités dans les teneurs quant à leur répartition géographiques. Les analyses suivantes ont démontré que la géologie est la cause de ces disparités et que seulement certaines roches sont responsables de ces fortes contaminations naturelles. Par exemple, certaines roches métamorphiques (gneiss) du massif du Mercantour peuvent contenir 100 fois plus d'arsenic que les granites de ce même massif. Ces résultats font apparaître une logique de l'occurrence de fortes teneurs en arsenic dans les eaux, et laissent supposer que les interactions eaux-roches conditionnent fortement cette répartition.

Le projet de thèse s'inscrit dans cette problématique locale de contamination par l'arsenic. Dans les eaux, l'arsenic total peut être selon les paramètres physico-chimiques, retenu sur les matières en suspension et les sédiments ou relargué par l'altération de ces particules. Ce travail se focalisera alors sur les interactions entre la phase aqueuse et les phases solides telles que les matières en suspension et les sédiments de lit de rivière. La confluence entre la Tinée et le fleuve Var est alors choisie comme zone atelier pour étudier en détail ces transferts. Puis, l'exportation de l'arsenic en mer est étudiée par le biais de prélèvement aux alentours de l'embouchure. Dans un second temps, les échanges eaux/particules seront étudiés expérimentalement et modélisés à l'aide d'un code de calcul géochimique afin de comprendre comment l'arsenic est piégé sur deux phases solides argileuses distinctes. Suite à la caractérisation minéralogique des sédiments, nous avons choisi de travailler sur une argile pure : la kaolinite et une argile naturelle : l'illite.

Enfin, le contexte local de la contamination en arsenic impose aux communes impactées de remédier au problème. Trois alternatives sont possibles : le changement de source, la dilution par une source moins contaminée et le traitement. Lorsque les deux premières solutions n'ont pu être employées par fautes de ressource, de ressources suffisantes ou de moyen financier pour y accéder, la solution de traitement doit être envisagée. Pour cela, nous avons mis à profit nos recherches sur l'adsorption et le piégeage de l'arsenic pour identifier un solide naturel écocompatible efficace, afin de réduire, à une valeur compatible avec les normes en

vigueur, les teneurs en arsenic dissous dans les eaux de consommation humaine. La famille des oxyhydroxydes de fer représente les matériaux naturels qui possèdent la plus grande capacité d'adsorption de l'arsenic. En plus de cette efficacité, l'intérêt de ces matériaux naturels (*a contrario* de solides de qualité de laboratoire) est lié à leur faible coût, qui fait d'eux des phases adsorbantes d'intérêt pour le traitement de cette contamination. Le meilleur candidat, issu des expérimentations effectuées au laboratoire en système fermé puis en colonne pour limiter la concentration d'arsenic dans un effluent contaminé, sera ensuite exporté sur le terrain dans un pilote de traitement à échelle réelle.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres. Le premier chapitre décrit dans une synthèse bibliographique la problématique environnementale de la contamination en arsenic par une description de cet élément et de sa chimie, puis en précisant ses vecteurs et les solutions de remédiation des milieux pollués. La seconde partie de ce chapitre décrit le contexte local de l'anomalie en arsenic qui a mené à cette étude. La cartographie, les protocoles d'échantillonnage et de conservation, les préparations d'échantillons et les méthodes d'analyses sont regroupés dans le deuxième chapitre. Le chapitre 3, séparé en trois parties, aborde l'adsorption de l'arsenic dans le milieu naturel. En premier lieu au niveau d'une confluence, puis en milieu marin en distinguant les compartiments dissous et particulaire. La troisième partie de ce chapitre de résultats intègre l'approche expérimentale des mécanismes de sorption de l'arsenic par les argiles. L'étude se focalise sur la kaolinite, une illite naturelle puis sur l'utilisation de cette illite après traitement de purification. Enfin, les résultats cumulés des expériences de sorption et des titrages permettront une modélisation chimique du comportement de sorption de l'arsenic sur l'illite purifiée. Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit est une application directe du principe de piégeage de l'arsenic sur un solide naturel. Il a pour but de déterminer quel est le meilleur solide composé d'oxyhydroxydes de fer capable, dans un pilote de traitement (type filtre à sable), d'abaisser les concentrations d'arsenic dans l'eau de consommation humaine à une valeur inférieure à la norme règlementaire de 10 µg/L.

Chapitre 1.

Problématique environnementale de la contamination en arsenic.

A - Approche générale sur l'arsenic

I - L'arsenic : occurrence et tolérance

1. Préoccupation mondiale et nationale

L'arsenic est un élément naturel qui représente la 20ème abondance dans la croûte terrestre c'est donc un élément cosmopolite. On le retrouve dans toute la croûte continentale variant de 1 à 5 mg/kg. Toutefois il est réparti sur l'ensemble des compartiments terrestres de manière hétérogène mais se trouve naturellement concentré au niveau de certaines zones géologiques constituants des anomalies géochimiques (Wedepohl, 1995; Matschullat, 2000; Smedley and Kinniburgh, 2002). L'arsenic est un élément de préoccupation mondiale et nationale car sa toxicité peut-être très importante. La toxicité de l'arsenic dépend de sa concentration et de sa spéciation. L'exposition aigüe à de fortes concentrations d'arsenic est connue pour ses propriétés de poison. L'exposition chronique même à de faibles doses, notamment, présentes dans les eaux est à l'origine de graves problèmes de santé publique tout autour du monde.

Depuis les années 1980 où les premiers cas de lésion de la peau causés par l'arsenic furent identifiés au Bengladesh l'ampleur du problème n'a pas cessé d'augmenter (Laperche et al., 2003). Au Bengladesh, les dangers de l'ingestion d'arsenic liés à la contamination des forages destinés à la fourniture d'eau propre engendrent, d'après un rapport de l'Organisation Mondiale de la Santé, le plus grand empoisonnement de l'histoire. Mais il n'y a pas que dans les pays en voie de développement que la contamination en arsenic porte atteinte à la santé de la population. Des activités minières entrainent de fortes pollutions à l'arsenic aux États-Unis, Canada, Mexique, Ghana, Afrique du Sud, Grèce, Angleterre, Espagne et même France. Des pollutions associées aux sources hydrothermales sont aussi référencées en Australie, Nouvelle-Zélande, Taiwan, Russie, États-Unis, Brésil, Chili, Argentine et France (Mandal and Suzuki, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002).

En France, en 1998, le réseau national de santé publique a établi un bilan de contamination de l'eau à l'arsenic indiquant que 13 unités de distribution réparties sur quatre départements (Vosges, Puy-de-Dôme, Hautes-Pyrénées, Moselle) avaient des teneurs d'arsenic supérieur à 50 µg/l, empêchant ainsi la consommation d'eau. La poussée des massifs montagneux (Pyrénées, Alpes, Massif Central, Vosges) a favorisé la formation de roches volcaniques riches en arsenic. Selon un rapport du BRGM (Bertin et al., 2006) étudiant la qualité des ressources en eau souterraine destinée à la consommation humaine vis-à-vis de l'arsenic, le

Massif central est une région ou l'aléa est localement fort (fractures tectoniques associées à l'arsenic, remontées d'eau minérale riche en arsenic, concessions minières) ce qui signifie que les concentrations en arsenic dans les eaux de consommation peuvent être localement fortes et dépendantes de contaminations naturelles. Par ailleurs, des pollutions minières sont également surveillées, l'exemple le plus connu est la mine de Salsigne (Aude) mais d'autres mines fermées depuis de nombreuses décennies continuent de polluer (Matra, Corse ; Duranus, Alpes Maritimes ; mines du Haut-Rhin).

2. Origine des contaminations

Les fortes concentrations en arsenic retrouvées dans certains milieux peuvent être de sources naturelles ou anthropiques. L'origine géologique de la formation de roche riche en arsenic est une raison prépondérante des contaminations des sols et des eaux en arsenic. Par ailleurs, d'autres sources naturelles de cet élément sont les éruptions et les roches volcaniques, les roches sédimentaires marines, les eaux souterraines et les combustibles fossiles (charbon, pétrole) (Smedley and Kinniburgh, 2002). Toutefois 99% de l'arsenic se trouve sous forme de minerais, les plus importants étant le mispickel (arsénopyrite) FeSAs, le réalgar As_4S_4 et l'orpiment As_4S_6. D'autre part l'arsenic peut aussi être une impureté de matériaux sulfurés tels que la pyrite (Abraitis et al., 2004). Les processus d'érosion-altération de roche mère riche en arsenic favorisent la formation de sols contaminés. Un ensemble de processus biogéochimique et d'altération, incluant la dissolution de roches riche en arsenic, l'oxydation de minéraux sulfurés riche en arsenic, la désorption de l'arsenic lié aux (hydro)oxydes (fer, aluminium ou manganèse), la réduction dissolution de ces oxydes, le lessivage des sulfures riches en arsenic par des carbonates peuvent également intervenir, charriant ainsi l'arsenic dans les aquifères, les sources ou les cours d'eau (Kim et al., 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002; Wang and Mulligan, 2006).

Les sources anthropiques de pollution à l'arsenic proviennent principalement de l'exploitation minière (Or, Cuivre, Plomb, Cobalt), de fonderie, de la combustion de matériaux fossiles, de l'industrie du bois pour sa conservation, la production et utilisation de pesticides, et les dépôts et incinérations d'ordures (Wang and Mulligan, 2006). Les émissions d'arsenic dans l'environnement sont comprises entre 24 000 t/an et 124 000 t/an (Loebenstein, 1994). Bril and Floc'h (2002) ont montré que le lessivage des sols et l'infiltration d'eau sont les facteurs induisant d'importantes pollutions liées à l'activité minière, Ferguson and Gavis (1972) indiquent que l'arsenic issu des fonderies est introduit dans l'environnement sous

forme de retombées sèches et de précipitations. Wang et Mulligan (2006) proposent un schéma simplifié du cycle de l'arsenic, des processus qui le gouvernent, transportent ou transforment de manière anthropique ou naturelle. La figure 1.1 est un schéma modifié compilant leur diagramme avec les flux d'arsenic estimés par Mackenzie et al. (1979).

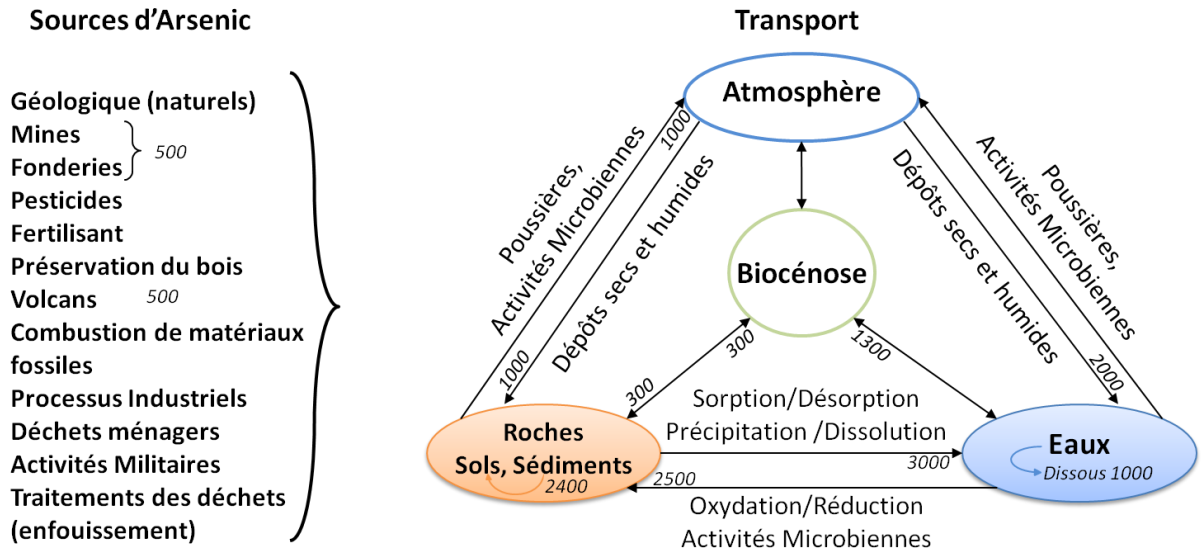


Figure 1.1 : *Sources et cycle simplifié des flux d'arsenic.*

Ainsi, l'arsenic est naturellement présent dans l'environnement. Les régions contaminées par l'arsenic peuvent être celles où la sédimentation entraine la formation d'arsénopyrite (FeAsS), ou des régions avec un socle granitique présentant des fissures hydrothermales. De manière plus indirecte, la présence de phosphate peut entrainer la désorption de l'arsenic des sédiments (McArthur et al., 2001). Finalement, des concentrations élevées en arsenic peuvent apparaitre localement influencées par des situations hydrologiques particulières (Rodriguez et al., 2004).

3. Législation

En conséquence, suite à une proposition de l'O.M.S., la directive européenne 98/83/CE reprend cette valeur limite de 10 µg/L d'arsenic alors qu'elle était précédemment de 50 µg/L. Elle a été transcrite en droit français par le décret n° 2001-1220 du 20 Décembre 2001, « relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles », elle est mise en application en Décembre 2003 (Piamphongsant, 1999; Hughes, 2002). De plus, avant traitement, les eaux souterraines utilisées pour la consommation humaine ne doivent pas dépasser 100 µg/l d'arsenic.

Pour les sols, en France peu de normes encadrent la contamination par l'arsenic. Seuls les seuils de 37 mg/kg de matière sèche pour les zones résidentielles, et de 120 mg/kg pour les zones industrielles engendrent une étude de nature de la pollution et de ses impacts (Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 2000).

II - Chimie de l'arsenic

1. Spéciation et composés arséniés

Selon la configuration électronique de l'arsenic, quatre degrés d'oxydation sont stables : l'arsenic (-3), l'arsenic métallique (0), l'arsénite (+3) et l'arséniate (+5). Les principaux composés de l'arsenic qui se retrouvent dans l'environnement correspondent aux espèces inorganiques (arséniates et arsénites). Parmi les phases solides, il existe plus de 200 minéraux composés d'arsenic. Ils peuvent être de minéralisation primaire tels que le réalgar ou l'orpiment, ou secondaire, formés par l'oxydation de sulfures, le piégeage sur des oxydes de fer ou la formation d'arséniates ferreux (scorodite) ou d'arséniates de calcium (pharmacolite) par exemple (Laperche et al., 2003). Dans les écosystèmes aquatiques, les principales espèces chimiques de l'arsenic se présentent sous forme d'oxyanions ou de composés neutres inorganiques et comme de nombreux éléments sa spéciation dépend du pH et du potentiel d'oxydoréduction. Le diagramme Eh/pH de spéciation de l'arsenic en solution montre la formation préférentielle des ions $H_2AsO_4^-$ et $HAsO_4^{2-}$ en conditions oxydantes alors qu'en conditions réductrices, ce sont les ions H_3AsO_3 qui sont principalement formés (figure 1.2). Dans l'environnement, les formes majoritaires sont les arséniates et les arsénites (Smedley and Kinniburgh, 2002) mais dans des conditions réductrices, l'arsenic peut être méthylé par des processus chimiques ou biologiques. Des bactéries méthanogènes peuvent former des composées organo-métalliques arséniées (Mono-Méthyl Arsine, Di-Méthyl Arsine, Tri-Méthyl Arsine) pouvant aller jusqu'à la formation d'arsine AsH_3, seul composé arsénié gazeux mais très toxique.

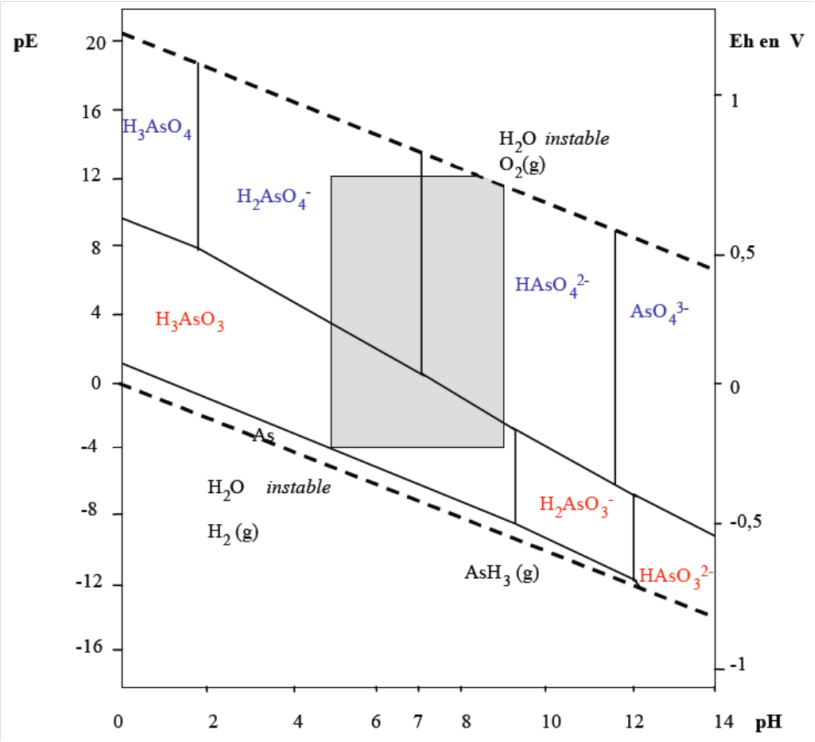


Figure 1.2 : *Diagramme d'équilibre (Eh, pH) pour les espèces aqueuses arséniées (Lombi et al., 1999).*

La spéciation de l'arsenic dans l'environnement est déterminante car il en découle des différences de solubilité, de biodisponibilité et de toxicité de l'arsenic.

2. Toxicité de l'arsenic

L'arsenic est un oligo-élément donc essentiel à la vie. Toutefois, comme tout élément, sa toxicité dépend de la dose et de sa spéciation. Les besoins en arsenic d'un homme ont été évalués entre 10 et 20 µg/jour. Un seuil de toxicité de l'arsenic total chez l'homme est estimé pour une dose de 1 à 2 mg/kg mais par exemple l'exposition au gaz d'arsine à des concentrations équivalent à 250 mg.kg entraine la mort quasi instantanée (INERIS, 2000). La toxicité de l'arsenic est considérée comme suit : $As(-III)_{gaz}$ > As(III) > As(V) > composés méthylés.

En solution, l'arsenic (III) est la forme d'arsenic la plus toxique. Sa toxicité est considérée comme de 10 à 60 fois plus élevée que celle de l'arsenic (V). La toxicité de l'As(III) est due à sa forte affinité avec les groupes sulfhydryles inhibant ainsi l'activité de nombreuses enzymes. L'As(V) interfère avec les mécanismes ATP-ADP et inhibent la phosphorylation oxydative, provoquant une chute du métabolisme (respiration des cellules et libération d'énergie perturbée) (Michel, 1993).

L'intoxication par l'arsenic se fait par ingestion d'eau, de nourriture contaminée ou par inhalation de poussières (figure 1.3). L'arsenic inorganique (III et V) est plus toxique que les formes organiques. Toutefois les formes inorganiques restent prépondérantes dans les eaux de consommation contaminées et est donc le premier facteur d'intoxication humaine. Une voie indirecte d'intoxication se fait par consommation de produits issus d'eau contaminée (produits de la mer, contamination de poisson, et crustacés par bioaccumulation). Cependant, l'arsénobétaïne qui constitue 99% de l'arsenic présent chez les poissons n'est pas toxique (Michel, 1993), limitant ainsi les risques d'intoxication même pour une consommation supérieure à 150 g de poisson par jour (WHO, 2001).

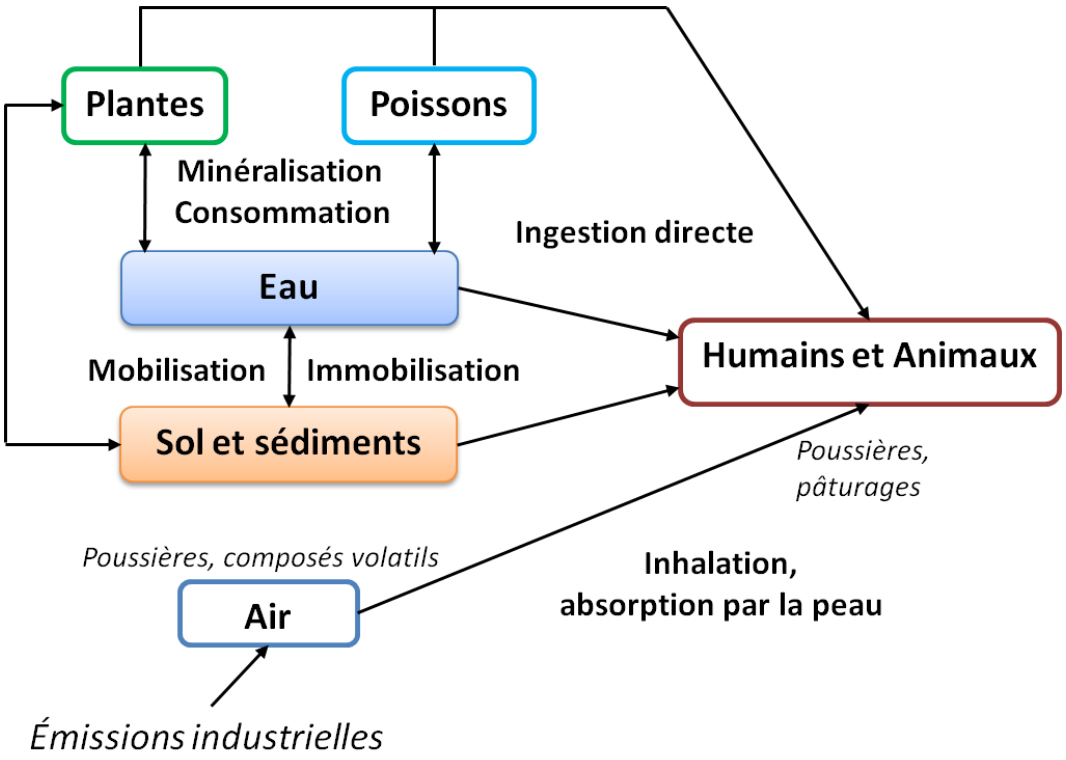


Figure 1.3 : *Schéma récapitulatif des différentes sources d'arsenic pouvant entrainer une intoxication (modifié de Brandstetter et al., 2000)*

L'alimentation normale correspond à un apport moyen en arsenic inorganique de 20 à 50 µg/jour (Laperche et al., 2003). L'inhalation de la fumée de tabac correspond jusqu'à 40 µg d'arsenic par cigarette.

Dans le cas de longues expositions à de fortes concentrations d'arsenic, les effets sur la santé humaine sont nombreux : lésion de la peau, gangrène, maladies cardiovasculaires ou pulmonaires, hypertension et cancers. Une exposition chronique peut entrainer une hyperpigmentation et une kératose sur la paume des mains et la plante des pieds, aussi appelée

la maladie de « Black foot » conduisant à terme à une amputation spontanée des membres touchés. Ces symptômes s'accompagnent également de problèmes nerveux (encéphalopathie), cardiovasculaires, hépatiques, endocriniens (diabètes), hématologiques et rénaux mais aussi de conjonctivites et de rhinites (Ng et al., 2003). Par exemple, les résultats d'études épidémiologiques effectuées à Taiwan et sur des populations exposées depuis plusieurs années ont montré que l'arsenic cause des cancers de la vésicule, du foie, des poumons, des reins en plus des cancers de la peau qui sont connus depuis longtemps (Chen et al., 1988; Wu et al., 1989).

3. L'arsenic dans les sols/sédiments

Dans les roches sédimentaires, les teneurs en As sont de l'ordre de quelques $mg.kg^{-1}$, les roches les plus riches étant les argilites avec 11 $mg.kg^{-1}$ environ. Les phosphates ont un niveau de teneurs similaire (Onishi, 1969). En France toutefois, des valeurs nettement plus fortes ont été relevées : jusqu'à 100-200 $mg.kg^{-1}$ dans les calcaires du jurassique moyen de Lorraine (Chaussidon, 1992).

Dans les sols, l'arsenic peut être présent par la formation de minerais arséniés ou par formation secondaire lié à d'autres phases minérales. Le vecteur de la migration de l'arsenic est l'eau. La présence d'arsenic dans les sols est donc la résultante de la dissolution/précipitation, de l'adsorption/désorption et de dépôts atmosphériques. Adsorption et précipitation permettent à l'arsenic d'intégrer un milieu solide, la dissolution et la désorption libèrent l'arsenic dans les eaux naturelles. Dans des sols sous conditions oxydantes, la migration de l'arsenic total (majoritairement sous forme V) est susceptible d'être réduite par les oxydes et hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium (Sadiq, 1997; Smedley and Kinniburgh, 2002). Dans des conditions réductrices, ce sont les oxydes d'As(III) et les sulfures d'arsenic qui sont stables. L'arsenic peut également précipiter après adsorption sur des colloïdes du sol (Sadiq, 1997) ou des matières en suspension (Michel, 1993). La mobilité de l'arsenic peut également être liée à l'activité microbienne directement, bactéries arsénophiles, capables de changer la spéciation de l'arsenic (Battaglia-Brunet et al., 2006) ; ou indirectement, bactéries oxydant le fer et le souffre et permettant la libération ou la fixation d'arsenic par les phases nouvellement formées (Nicholas et al., 2003). La matière organique peut contribuer à la rétention/libération de l'arsenic notamment par compétition sur certaines phases porteuses telles que les oxyhydroxydes de fer ou les argiles (Xu et al., 1988; 1991; Wang and Mulligan, 2006; 2009). Et enfin, l'adsorption d'arsenic peut aussi être mise

en évidence sur des argiles telles que la kaolinite, l'illite ou la montmorillonite (Goldberg and Glaubig, 1988; Xu et al., 1991; Manning and Goldberg, 1997; Lin and Puls, 2000; Goldberg, 2002). L'adsorption de l'arsenic sur les sites de sorption des argiles n'est toutefois pas exclusive, elle peut être en compétition avec d'autres anions tels que les phosphates par exemple (Frost and Griffin, 1977).

4. L'arsenic dans les eaux naturelles

La teneur en arsenic dans les eaux varie selon qu'il s'agit d'eaux souterraines, de rivières ou d'estuaires ainsi que selon la nature du sol traversé (Smedley and Kinniburgh, 2002; Duker et al., 2005). La concentration moyenne en arsenic dans les océans est de l'ordre de 1 à 2 µg/L (Nakazato et al., 2002). Dans les eaux douces non polluées, la teneur moyenne en arsenic total est inférieure à 10 µg/L (dont moins de 1% est de l'arsenic organique) mais dans les zones d'anomalies géochimiques les eaux montrent des teneurs en arsenic élevées plus fréquentes.

La composition chimique des eaux (et donc leur teneur en arsenic) est totalement dépendante de la composition des sols et des sédiments drainés par les eaux de ruissellement ou de percolation. Toutefois, les facteurs physico-chimiques tels que pH, Eh, température, taux de phosphate, de fer, de manganèse, de matière organique ou d'argiles entre en compte dans l'équation d'équilibre du flux d'arsenic à l'interface solide/liquide dans les aquifères.

Néanmoins, si les concentrations en arsenic dans les eaux sont fortement dépendantes des conditions géochimiques et de l'environnement aquatique, les apports anthropiques ont une influence très significative (Anawar et al., 2003), par exemple le phénomène du drainage minier acide (DMA) apparait lorsque des résidus miniers acidogènes (résidus de l'exploitation de mines de cuivre par exemple) viennent au contact de l'air. Les DMA sont habituellement générés par l'oxydation de minéraux sulfurés, c'est-à-dire des substances minérales contenant du soufre combiné à un métal ou à un métalloïde (arsenic), ce qui entraine également ces polluants avec les eaux de drainage, contaminant ainsi les cours d'eau voisins (Albert et al., 1999).

Dans les eaux, une atténuation naturelle des concentrations en arsenic peut avoir lieu (comme identifiés pour la rétention d'arsenic dans les sols). En effet, le piégeage de l'arsenic va être fortement influencé par la chimie de la phase aqueuse (pH, état redox, force ionique, présence d'anions compétiteurs,…) et par les caractéristiques des phases adsorbantes présentes dans le milieu : surface spécifique, charge de surface ou encore changements

structuraux du solide (cristallisation,…) (Laperche et al., 2003). L'adsorption sur des oxydes de fer peut permettre un piégeage efficace de l'arsenic ce qui est particulièrement intéressant dans le cas d'un traitement des eaux. L'As(V) est plus facilement adsorbé à la surface des oxydes de fer que l'As(III). C'est pour cela que les stations de traitement des eaux procèdent généralement à une étape d'oxydation de l'As(III) en As(V).

III - Réhabilitation des milieux pollués

Dans cette partie, on passera les définitions et normes correspondant à la description des sites, d'un sol, de la pollution. On simplifiera en comprenant qu'un site pollué est un milieu (eaux, sols ou sédiments) qui comporte une concentration en arsenic supérieure à la norme et qui présente donc un risque potentiel pour l'environnement ou la santé humaine.

1. Traitements des eaux

Le traitement des eaux de consommation contaminés par l'arsenic peut se faire par de nombreux procédés tels que par coagulation et floculation, adsorption et échanges d'ions, filtration sur membranes, précipitation ou coprécipitation, oxydation à l'ozone, traitements électrochimiques ou encore par des traitements biologiques (Blard, 2003; Choong et al., 2007).

La coagulation-floculation est un traitement communément utilisé. Il consiste à ajouter des floculants chimiques pour former des agglomérats piégeant l'arsenic, qui sont ensuite éliminés par sédimentation et filtration.

La précipitation ou coprécipitation est possible lorsqu'on ajoute des sels de fer(II) ou d'aluminium(III), les arséniates de fer ou d'aluminium ainsi formés précipitent, permettant l'élimination de l'arsenic dissous. Avec ces deux techniques, seul l'As(V) est éliminé efficacement, elles nécessitent donc un prétraitement pour oxyder l'As(III).

Les techniques membranaires et électrochimiques, telles que l'osmose inverse, la nanofiltration et l'électrodialyse permettent d'obtenir de faibles concentrations d'arsenic résiduelles mais sont très coûteuses et nécessitent une reminéralisation de l'eau après traitement. Les traitements biologiques portent sur l'oxydation de l'arsenic par des bactéries, sur la bio-méthylation (détoxification biologique de l'arsenic) ou sur la biosorption. La biosorption (développement d'un biofilm bactérien sur un filtre à sable) est un procédé utilisé pour la déferrisation biologique et élimine en même temps l'arsenic.

La technique par échange d'ions nécessite l'utilisation de résine retenant les anions tels que l'As(V). Cela implique une oxydation préalable de l'As(III), mais l'utilisation de cette technique est limitée car la présence de sulfates, de fluorures, de nitrates ou de phosphates entre en compétition avec l'arsenic.

Enfin la dernière technique envisagée est l'élimination de l'arsenic par adsorption sur des phases solides. L'utilisation de cette technique n'est pas sans désagrément notamment lié à la compétition entre l'arsenic et les anions cités précédemment ainsi que la nécessité de contrôler le pH pour obtenir des conditions d'adsorption optimales. Cependant, il s'agit d'une technique peu couteuse en énergie puisque l'adsorption se fait lors du passage de l'eau à travers le média filtrant. L'arsenic est alors adsorbé à la surface des grains du média filtrant et donc retenu sur le solide. La technique d'élimination par adsorption a donc été étudiée sur de nombreux solides allant de phases commerciales et synthétiques les plus efficaces possible pour abaisser la concentration en arsenic de sortie, jusqu'aux phases solides les plus originales, à faibles coûts et/ou rentrant dans une ambition de développement durable. (Mohan and Pittman, 2007) à effectué une revue relatant un grand nombre de phases adsorbantes à bas coûts parmi lesquelles : résidus de jus d'orange, charbons de noix de coco, riz non traité, charbons d'os, tourbes, boues rouges, déchets incinérés, cendres ; puis des constituants de sols : sables, différents sols, argiles, zéolites ; des oxydes : de manganèse, de titane, de lanthane, alumine activé, de fer, de zirconium, d'aluminium ; des mélanges : ciments, sédiments marins ; des sorbants biologiques : biomasse (algues, bactérie, champignon), chitine, cellulose, cheveux humains. Par ailleurs, parmi les adsorbants commerciaux étudiés, on peut citer les charbons actifs et 3 oxydes de fer synthétisés dans un but de performance et qui présentent une forte surface spécifique : le procédé GEH® (Dégremont) est un granulé d'oxyhydroxyde de fer ferrique (Driehaus et al., 1998), le procédé BayoxideE33® (Bayer) et les hydroxydes de fer amorphes tels que la ferrihydrite (Raven et al., 1998) sont très efficace pour adsorber As(V) et As(III)).

La méthode la plus courante est celle de la coagulation/floculation qui permet d'éliminer un cortège de métaux en plus de l'arsenic. Elle est adaptée aux grandes unités de traitement car elle nécessite des infrastructures importantes et produit une grande quantité de boues à éliminer. Pour de petites installations ($<10 m^3/h$) la technologie applicable est l'adsorption/filtration qui ne nécessite que peu d'infrastructure et peu d'entretien. L'entretien est fonction des solides utilisés. Certains doivent être simplement décompactés régulièrement,

d'autres peuvent être régénérés (désorption de l'arsenic par un solvant) et leur durée de vie (renouvellement du média filtrant) dépend du solide utilisé.

2. Remédiation des sols ou sédiments.

La remédiation consiste à dépolluer ou diminuer la quantité de pollution présente dans le sol ou le sédiment contaminé. Deux voies bien distinctes sont possibles, soit un traitement in situ, soit un traitement ex-situ si les conditions le permettent. Les traitements ex-situ permettent de mettre en place l'élimination de pollution par solidification du matériel par ajout d'un liant, par lixiviation ou par inertage thermique. Mais le plus souvent les sites pollués ne sont pas excavables et nécessitent un traitement in situ. Dans ce cas, les techniques possibles visent à réduire le volume de pollution à traiter ou réduire la mobilité du polluant.

Pour diminuer le volume à décontaminer, ou diminuer la toxicité des sites contaminés, on peut faire appel à l'utilisation de végétaux (phyto-remédiation) qui concentrent les pollutions dans la biomasse végétale. Des microorganismes sont également capables de générer une grande quantité de réactions pour se protéger des polluants toxiques. Ils utilisent les contaminants comme substrats et transforment ainsi les espèces toxiques As(III) ou As(V) en espèces méthylées moins dangereuses (Battaglia-Brunet et al., 2002).

On peut réduire la mobilité du polluant, soit par la mise en place de barrières physiques destinées à prévenir des infiltrations d'eaux non contaminées et ainsi éviter la propagation du polluant, soit en stabilisant la pollution sur des phases organiques ou minérales. La stabilisation de sols contaminés par des additifs minéraux a été très étudiée (Guo et al., 2006; Kumpiene et al., 2008). Kumpiene et al. (2008) a récemment effectué une revue établissant les minéraux utilisés pour remédier les contaminants dans les sols. Dans le but de stabiliser l'arsenic, l'apatite et les matériaux alcalins tels que la chaux ou la calcite sont inefficaces. En revanche, les argiles, les oxydes de fer et de manganèse sont relatés comme très efficaces. Pour les sédiments contaminés, Förstner (2003) a établi un inventaire des additifs minéraux les plus utilisés pour la stabilisation *in situ* des sédiments, indiquant l'efficacité des traitements par ajout de calcite, de cendres, de boues rouges ou d'argiles. On notera également l'étude menée par Mamindy-Pajany (2010) sur la stabilisation de sédiments marins fraichement dragués par des additifs minéraux tels que l'hématite ou le fer métallique.

IV - Transports de l'arsenic

Le transport de l'arsenic est une caractéristique importante concernant sa problématique environnementale. En effet, comme observé sur la figure1.1, l'arsenic est présent dans tous les compartiments terrestres (atmosphère ; eaux ; sols, sédiments, roches ; biocénose). Et ce sont les facultés de mobilisation ou de piégeage de l'arsenic qui permettent la réhabilitation de milieux pollués comme décrit dans la partie précédente.

Le transport de l'arsenic, comme pour l'ensemble des métaux, est tributaire de nombreuses réactions biologiques et chimiques, l'eau étant le principal vecteur de ces processus. La mobilité et donc le transport de cet élément dépend de sa capacité à passer en solution, à se fixer sur des phases solides ou a être métabolisé ou excrété par des micro-organismes. La mobilité de l'arsenic va également dépendre de sa spéciation et donc sera étroitement liée aux conditions redox du milieu ou à la présence de minéraux tels que les oxydes de manganèse qui vont induire à leur surface des transformations redox (Laperche et al., 2003).

En solution, l'arsenic existe sous forme d'ions libres (hydratés), sous forme de divers complexes avec des ligands inorganiques ou organiques, sous forme adsorbée, ou coprécipitée. Selon (Baize, 1997) les métaux peuvent être associé aux constituants du sol par :

- Inclusion dans le réseau cristallin des minéraux primaires et secondaires ;
- Adsorption sur les phases hydroxylées du Fe, Al, Mn ;
- Complexation ou inclusion dans de macro-molécules organiques ;
- Echange ionique avec la surface de minéraux argileux et des matières organiques
- Présence sous une forme soluble, colloïdale ou particulaire dans la solution de sol.

La répartition des métaux dans les différentes phases du sol évolue au cours du temps ; les éléments passent d'une forme à l'autre, en permanence, mais avec des vitesses variables, sous l'influence de facteurs externes (Baize, 1997). L'ensemble des réactions subies par l'élément modifie son transport à travers le sol, en augmentant sa mobilité (complexation soluble) ou au contraire en participant à sa rétention (adsorption ou précipitation).

1. Les phases adsorbantes.

Nous avons vu que la mobilité de l'arsenic est contrôlée par de nombreux processus. Dans la suite de ce travail, nous étudierons plus particulièrement le processus d'adsorption qui représente un mécanisme majeur dans la rétention de l'arsenic au sein des interfaces

solide/liquide. En effet, l'adsorption étant réversible (désorption), elle donne un effet retard à la contamination des eaux en permettant à un élément de se fixer à la surface du solide, puis d'être remobilisé aux faveurs de conditions physico-chimiques différentes. L'adsorption est un processus d'immobilisation naturel dans les écosystèmes. Ce processus se retrouve dans les eaux de rivière ou souterraines chargées en particules, dans les sols ou les sédiments. L'étude de l'adsorption de l'arsenic sur différentes phases solides est donc un des paramètres importants pour estimer le risque encouru de contaminations naturelles ou pour mettre en œuvre un système de dépollution à bas coût et à faible échelle.

a. Les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium

Les oxyhydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse composent avec les argiles une fraction importante du complexe d'altération. Les éléments les composant sont libérés au cours des différents processus d'altération, sous forme soluble et complexée, et peuvent évoluer plus ou moins vite vers des formes insolubles, amorphes ou cristallisées. Ils peuvent également s'associer aux autres éléments du complexe d'altération en particulier les argiles (Duchaufour, 1997). Ils sont présents en abondance sous forme amorphe ou cristalline dans la majorité des sols et jouent un rôle prépondérant dans la sorption des ions métalliques de par leur faible solubilité dans les conditions ordinaires de pH (Sposito, 1994). Les études de Duchaufour et Sposito portent toutes deux sur la compréhension des sols. En toute logique, nous prendrons donc en considération ces observations car les eaux de rivières et les sédiments que nous étudierons dans ce travail ne sont que l'héritage de processus d'érosion, d'altération, d'échanges et de transports d'un milieu continental émergé vers un milieu fluviatile.

- Oxydes de fer

Les oxydes de fer sont des colloïdes à charge variable ce qui signifie que leur charge de surface est déterminée par les paramètres de la solution avec lesquels ils s'équilibrent (pH, nature et concentration des électrolytes). Selon le pH, leur surface peut être chargée positivement, négativement ou neutre permettant ainsi l'échange d'anions ou de cations. Le point isoélectrique des oxydes de fer se situe aux alentours de pH 8-9 ce qui contribue à leur attribuer, dans la plupart des écosystèmes, la capacité de posséder des sites de surface participant à l'échange d'arsenic et d'anions en général.

L'adsorption de l'arsenic sur ces phases minérales est décrite par des phénomènes de complexation de surface. Dans ce type de réaction, l'arsenic va se fixer à la surface du minéral sur les groupements acido-basiques de types «S–OH » présents sur cette surface (Bissen and Frimmel, 2003). Les oxydes de fer sont surtout impliqués dans les phénomènes d'adsorption spécifique. Contrairement à l'échange ionique de nature purement électrostatique, l'adsorption spécifique implique une réaction chimique par échange de ligands et modifie le point de charge nulle de l'oxyde.

La sorption de l'arsenic sur des oxydes de fer plus ou moins bien cristallisés à largement été étudiée aussi bien pour comprendre la migration de l'arsenic dans les sols que pour utiliser ces phases minérales dans un but de traitement de l'eau. Ainsi on notera les études sur :

- les oxydes de fer hydratés (HFO) ou ferrihydrite (hydroxyde de fer amorphe) (Pierce and Moore, 1982; Dzomback and Morel, 1990; Raven et al., 1998; Jain and Ali, 2000; Lenoble, 2003).

- La goethite (Manning et al., 1998; Mamindy-Pajany et al., 2009)

- D'autres oxydes de fer cristallisés tels que l'hématite et la lépidocrocite, trois polymorphes cristallins de FeOOH : α (goethite), β (akaganéite), γ (lépidocrocite), un hydroxyde de fer granulaire proche de l'akaganéite (Bowell, 1994; Driehaus et al., 1995).

Ainsi, en synthétisant l'ensemble des résultats de ces auteurs, on peut indiquer qu'à température ambiante l'adsorption sur les oxydes de fer est très rapide et dépendante du pH. Le pH optimum d'adsorption se situe entre 4 et 5. Puis l'adsorption diminue avec l'augmentation du pH (Pierce and Moore, 1982). Il est aussi indiqué que l'adsorption de l'arséniate est supérieure à l'adsorption de l'arsénite pour une large gamme de pH toutefois la tendance s'inverse pour des pH supérieurs à 8. L'adsorption sur ces solides décroit selon goethite > lépidocrocite > hématite. La comparaison avec les oxydes de fer amorphes montre un pourcentage de fixation de l'arsenic nettement plus important que celui impliquant des oxydes de fer cristallisés, ce qui est en accord avec des surfaces spécifiques plus élevées.

- Oxydes de manganèse

Les oxydes et hydroxydes de manganèse sont capables d'adsorber l'arsenic, mais le processus d'adsorption diffère de celui des oxydes de fer. En effet le phénomène d'adsorption de l'arsenic sur les oxydes de manganèse est concomitant avec les processus d'oxydation de

l'arsenic et de réduction du manganèse (Driehaus et al., 1995; Manning et al., 2002). L'oxyde de manganèse en lui-même favorise l'oxydation d'As(III) en As(V) mais ne possède pas de forte capacité d'adsorption. Dans le cadre d'un traitement d'eau polluée, pour favoriser la rétention de l'arsenic, il faut améliorer le procédé en enrobant un sable (procédé de traitement utilisé par Volvic) ou utiliser un minerai de manganèse ferrugineux (Blard, 2003). Lenoble et al. (2004), étudièrent plus particulièrement ce type d'oxyde et utilisèrent une résine recouverte de MnO_2 pour obtenir une forte rétention d'As(III) et d'As(V) via la combinaison de deux mécanismes, l'adsorption sur les sites de MnO_2 et l'immobilisation dans un précipité d'arséniate de manganèse.

- Oxydes d'aluminium

Les oxydes d'aluminium sont également de bons candidats pour la rétention de l'arsenic. De la même manière que les oxydes de fer, le mécanisme de rétention passe par les groupements acido-basiques de surface « S-OH ». Manning and Goldberg (1997) ont montré que le maximum d'adsorption sur des hydroxydes d'aluminium amorphes est maximum entre pH 5,5 et 9 pour As(III) et pH 7,5 et 9,5 pour As(V). Plus récemment, Youngran et al. (2007) ont montré que l'adsorption d'As(V) sur les oxydes de fer était supérieure à celle sur les oxydes d'aluminium. De plus, les oxydes d'aluminium sont plus affectés par la présence d'anions compétiteurs tels que les sulfates, phosphates ou sélénates que les oxydes de fer.

b. Les carbonates

Les carbonates ont deux grands rôles principaux. D'une part ils contrôlent partiellement le pH des sols et des eaux par leurs équilibres de dissolution. D'autre part, leur surface peut être le siège de phénomènes de rétention par précipitation, adsorption ou absorption. Nous avons déjà vu que le pH est un paramètre très important dans la sorption de l'arsenic et qu'un pH trop alcalin ne favorise pas sa rétention sur les divers oxydes et hydroxydes et nous verrons que ce n'est pas le cas pour les argiles non plus. So et al.(2008) indique que l'adsorption de l'arsenic sur de la calcite (carbonates de calcium) montre beaucoup d'ambigüité, plusieurs facteurs semblent contrôler en même temps le processus d'adsorption : la compétition pour les sites de sorption entre les arséniates et les carbonates et/ou bicarbonates ; la spéciation des arséniates due au changement de pH et l'activité du calcium ; et la force ionique. Toutefois, dans cette étude la rapide désorption des arséniates montre qu'ils ne sont pas absorbés, c'est-à-dire incorporés à la matrice de la calcite. Ainsi la forte labilité des complexes de surface d'arséniate a un fort impact sur la mobilité de l'arsenic dans les aquifères calcaires, parce que

l'adsorption des arséniates peut être très sensible aux changements de composition des eaux souterraines (So et al., 2008). L'effet compétiteur des ions carbonates est également mis en avant par (Anawar et al., 2004), ils montrent que les ions carbonates peuvent former des complexes sur les sites de surfaces des hydroxydes de fer et se substituer à l'arsenic sur la surface des minéraux et des sédiments, résultant ainsi d'une libération d'arsenic dans les eaux souterraines. A l'opposé, selon le rapport du BRGM (Laperche et al., 2003), dans le sol, aux pH élevés, la calcite semble favoriser l'adsorption de l'arsenic. Lorsqu'un sol est traité afin d'en éliminer le carbonate de calcium, il en résulte une diminution du pic d'adsorption de l'arsenic correspondant au domaine d'action de la calcite.

c. Silice

La silice est présente en abondance dans le milieu naturel. Elle peut être sous forme cristallisée (quartz principalement) ou sous forme amorphe. La silice présente des groupements hydroxyles à sa surface, favorable pour la sorption de l'arsenic. Mais la faible surface spécifique du quartz en fait un composé peu réactif à la rétention de l'arsenic. La silice amorphe est plus réactive à la rétention de l'arsenic. Les ions silicates ont en revanche un rôle de compétiteur avec les ions arséniates pour la rétention sur d'autres phases minérales.

d. La matière organique

Le comportement de la matière organique sur la mobilité de l'arsenic est complexe et peu différencié. En effet, la matière organique naturelle peut avoir un rôle compétiteurs (voir paragraphe « Compétitions ») permettant d'augmenter la libération de l'arsenic dans les solutions issues des sols et des sédiments. Mais la matière organique peut également servir de phase adsorbante, réduisant ainsi la mobilité de l'arsenic. Les acides organiques peuvent réduire la mobilité de l'arsenic en servant de liant et/ou en formant des complexes insolubles, en particulier lorsqu'ils sont saturés avec des cations métalliques (Wang and Mulligan, 2006).

La complexation de l'arsenic avec la matière organique a souvent été étudié en association avec une autre phase minérale adsorbante. Cornu et al. (1999) montre que la présence de matière organique à la surface de la kaolinite augmente significativement l'adsorption d'arsenic et que la nature de la matière organique est un paramètre clef. La formation de complexe arsenic/matière organique dissoute est possible par la présence de charge positive sur les groupes amines de la matière organique dissoute (Saada et al., 2003), par complexation de l'arsenic sur les groupes phénol ou par formation de ponts cationiques. Dans une étude

récente, Achard et al. (2013) identifient que la mobilité de l'arsenic est fortement reliée à la dynamique de la matière organique, dans un contexte de lixiviation de sédiments marins contaminés fraichement dragués.

e. Les argiles

Les argiles possèdent une grande capacité d'adsorption d'une part grâce à leur grande surface spécifique (en lien avec leur petite taille) ; et d'autres part grâce à leur forte réactivité physico-chimique liée à leur structure en feuillets et à la présence de charges négatives sur ces feuillets. La structure cristalline des argiles confère à ces particules leur capacité de rétention et permet également leur classification, qui sera détaillée dans les paragraphes suivants.

Les argiles (aussi appelé phyllosilicates) les plus fréquemment rencontrées dans les sols sont la kaolinite, la montmorillonite, l'illite, la vermiculite et les chlorites. Ces phyllosilicates présentent deux types de sites pouvant interagir avec les ions en solution. Le premier type correspond aux sites d'échanges ioniques, présents dans l'espace inter-foliaire, qui attribuent aux argiles la possibilité de substituer un cation interfoliaire par un autre de nature différente. La quantité d'ions échangeables est appelée capacité d'échange cationique (CEC) et représente de 10, 40 à 120 méq/100g, pour la kaolinite, l'illite et la montmorillonite respectivement. Le second type de sites est situé sur les bordures de feuillets, provenant de la coupure de feuillets et de la saturation des liaisons rompues par dissociation de molécule d'eau. Il s'agit de groupements hydroxylés de types silanol SiOH et aluminol AlOH. Selon le pH de la solution au contact de l'argile, ces sites sont susceptibles de perdre ou d'accepter des protons ce qui confère une charge positive ou négative aux bords de feuillets. En milieu acide, la plupart des argiles ne sont pas stables et se dissolvent, mais leur pH naturel en solution est légèrement alcalin (montmorillonite, illite) et correspond au pH des milieux étudiés.

La réactivité des argiles vis-à-vis de l'arsenic dépend donc de la quantité de sites en bordure de feuillets, de leur disponibilité et du pH de la solution.

2. Compétitions

En milieu naturel, de nombreux éléments sont présents dans la phase dissoute. Ces éléments peuvent être compétiteurs, complexants, neutres, favorisant ou inhibant la sorption de l'arsenic. Parmi les compétiteurs capables d'inhiber la sorption de l'arsenic, on retrouve notamment la présence de sulfates, de fluorures, de chlorure, de nitrates, de silicates ou de phosphates. Concernant les anions compétiteurs tels que F^-, Cl^-, NO_3^-, leur présence ne semble

pas affecter de façon significative l'adsorption des arséniates (Le Hécho et al., 2003). La compétition des sulfates et silicates, à un degré moindre que les phosphates, a été montré sur des oxydes de fer amorphes (Wilkie and Hering, 1996; Goldberg, 2002), sur de la goethite et des argiles (Manning and Goldberg, 1996; Lenoble, 2003).

Enfin, le rôle de la matière organique reste ambigu. Selon les auteurs et les cas d'études, elle peut avoir une grande influence sur le comportement de sorption de l'arsenic en interagissant avec les surfaces minérales et/ou avec l'arsenic lui-même. Elle peut jouer un rôle significatif dans la libération de l'arsenic issu de sols ou de sédiments vers le compartiment aqueux. Selon Wang and Mulligan (2006), qui se sont focalisés sur les effets de la matière organique naturelle envers la libération de l'arsenic de sols ou de sédiments ; la présence de matière organique naturelle peut augmenter la libération d'arsenic principalement à travers la compétition pour les sites d'adsorption disponibles, la formation de complexes aqueux, et en modifiant la chimie redox des sites de surfaces et des espèces d'arsenic.

En accord avec ces conclusions, Bauer and Blodau (2006) travaillant sur la mobilisation de l'arsenic par la matière organique dissoute (DOM) d'oxydes de fer, de sols ou de sédiments ; ont montré que la DOM a un fort potentiel pour libérer l'arsenic issu de la goethite, de sol naturel et de sédiment sur une courte période et par des interactions purement chimiques. En prenant en compte uniquement la compétition pour les réactions de sorption, les sédiments dans les eaux riches en DOM peuvent relarguer jusqu'à trois fois plus d'arsenic que les sédiments dans une eau pauvre en DOM. Dans les conditions environnementales naturelles, ce processus à la capacité d'élever la concentration en arsenic à des niveaux excédant les normes de potabilité.

A l'opposé, Bauer et Blodau (2006) apportent qu'outre les anions dissous qui forment des éléments compétiteurs à l'arsenic on peut trouver le calcium dissous qui favorise la sorption de l'arsenic. L'adsorption de l'arsenic en présence de calcium est favorisée par la présence de ponts calciques formant un système ternaire argiles ou oxyhydroxydes - calcium - arsenic (Wilkie and Hering, 1996; Smith et al., 2002; Cornu et al., 2003; Arai, 2010).

3. Description des argiles

Le terme « argile » correspond à deux définitions liées d'une part à la taille des grains et d'autre part à la minéralogie. D'un point de vue granulométrique les argiles sont des particules du sol ou de sédiments dont le diamètre est inférieur à 2 µm, même si ce seuil de

coupure ne fait pas consensus au sein de la communauté scientifique. Du point de vue minéralogique, les argiles désignent des matériaux naturels issus de l'altération géochimique et biochimique progressive de minéraux primaires de sols ou de roches d'origines sédimentaires formant ainsi des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins et possédant une structure en feuillets (Duchaufour, 1997).

Les argiles d'un point de vue minéralogique se distinguent par leur structure microscopique obtenue par diffractions de rayons X (Brindley and Brown, 1980). Ce sont des structures formées par l'empilement de feuillets. Dans une argile, il y a quatre niveaux d'organisation distincts : les plans (planes) sont constitués par les atomes ; les feuillets (sheet), qui peuvent être tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans ; les couches (layer) correspondent à des combinaisons de feuillets.

Les argiles sont formées de couches d'oxydes de silicium tétracoordonnés (couche T) et d'aluminium hexacoordonnés (couche O). Les couches T sont constituées de tétraèdres de SiO_4^{4-}, dans lesquels un atome de Si est entouré par 4 atomes d'oxygène formant les sommets. Le quatrième sommet du tétraèdre pointe perpendiculairement à la couche et appartient en même temps à la couche octaédrique immédiatement adjacente, dans laquelle chaque octaèdre est lié par une arête à chacun des six octaèdres voisins. Les cavités hexagonales dites « siloxanes », formées par l'assemblage des oxygènes apicaux du plan commun aux couches tétraédriques et octaédriques, sont complétées par un groupement OH en leur centre. Les cations formant la couche octaédrique sont généralement des Al^{3+} mais ils peuvent être soumis à des substitutions.

L'association de couches tétraédriques et octaédriques constitue des feuillets. La combinaison des feuillets, le type de cations dans l'octaèdre, la charge de la couche et le type de matériel dans l'espace interfoliaire déterminent les paramètres permettant la classification des argiles. On distinguera trois groupes minéralogiques distincts : les minéraux T/O ou 1/1 correspondant au groupe de la kaolinite ; les minéraux T/O/T ou 2/1 correspondants aux smectites, vermiculite, illite ; et les minéraux T/O/T ou 2/1/1 correspondant aux chlorites. Selon la composition des couches octaédriques, on distingue les phyllosilicates trioctaédriques (dans lesquels tous les sites octaédriques sont occupés) et dioctaédriques (deux sites sur trois sont occupés).

La structure des phyllosilicates ainsi décrite est électriquement neutre, toutefois des substitutions isomorphiques d'ion Al^{3+} par des ions bivalents (Mg^{2+} ou Fe^{2+}) dans la couche

octaédrique ou d'ions Si^{4+} par des ions trivalents (Al^{3+}) dans la couche tétraédrique conduisent à une charge négative des feuillets. Cette charge structurale est compensée par la présence de contre-ions (Na^{+}, K^{+} ou Ca^{2+}), dont la nature varie selon le type d'argile (CEC) et pour certaines d'entre elles selon les conditions physico-chimiques du milieu environnant (sites d'échanges de bords de feuillets).

4. Processus d'adsorption aux interfaces solide/liquide

a. Les mécanismes d'adsorption

La capacité de rétention d'une particule solide est déterminée par sa capacité d'échange. La concentration en solution d'un contaminant tel que l'arsenic résulte par conséquent d'un équilibre de répartition du polluant entre la phase liquide et la phase solide. Les mécanismes qui sont mis en jeu lors de cet échange sont regroupés sous le terme de « sorption ». Les réactions de sorption à l'interface solide/liquide peuvent être de trois types :

- l'absorption qui correspond à une diffusion du contaminant vers l'intérieur du solide ;

- la précipitation qui correspond à la néoformation d'une phase solide grâce à l'interaction de molécules du solide et de celles présentes en solution ;

- l'adsorption qui correspond à un processus de fixation du contaminant en formant une couche superficielle à la surface du solide.

On distingue de plus deux types d'adsorption. L'adsorption physique qui est due à l'attraction électrostatique du soluté par une surface solide polarisée mettant en jeu des forces électrostatiques et des forces de van der Waals. Et l'adsorption chimique qui implique la formation de liaisons chimiques covalentes par échanges électroniques entre deux atomes. L'adsorption chimique permet donc une adsorption spécifique de haute affinité entre les ions en solution et groupements hydroxyles formant les sites de surface réactifs, mais est dépendante du pH.

Pour décrire les différents mécanismes d'adsorption aux interfaces solide/liquide, nous pouvons utiliser deux outils de modélisation. Tout d'abord les modèles empiriques de type isotherme de Henry, Freundlich ou Langmuir permettant de déterminer de manière simple l'interaction entre un élément en solution et la matrice solide par un coefficient de partage ou coefficient de distribution. Ce coefficient peut être supposé indépendant de la concentration (isotherme linéaire de Henry) ou dépendant d'elle (isothermes de Freundlich et Langmuir).

Toutefois l'ajustement de données expérimentales par une isotherme particulière ne caractérise pas un mécanisme spécifique d'adsorption. Le coefficient K_d et l'allure des isothermes sont fortement modifiés par le pH de la solution et la force ionique. Ces modèles sont donc valables pour des conditions expérimentales particulières mais ils ne permettent pas de discriminer les différents processus contrôlant la distribution de l'élément entre la phase solide et la phase liquide. La description des mécanismes de rétention à l'aide de modèles mécanistiques apporte une vision plus précise du phénomène de rétention. Les modèles mécanistiques apportent en plus une vision prédictive de la capacité d'adsorption et élargit la compréhension du système étudié aux variations des conditions géochimiques et physico-chimiques du milieu.

b. Modélisation empirique.

L'étude empirique des mécanismes de sorption d'un composé sur une surface fait référence au suivi de la concentration en solution du dit composé. En effet, une quantité connue de solide (m) est équilibrée, dans un réacteur, en présence d'une solution dont la concentration initiale (C_0) de l'élément à étudier est connue. Après une période d'agitation déterminée comme suffisante pour atteindre l'équilibre, on mesure la concentration de l'élément restante ($C_{éq}$) en solution et on en détermine par différence la concentration fixée par le solide. Parmi les modèles empiriques, le modèle linéaire permet d'écrire les réactions d'adsorption pour de faibles concentrations en élément, le modèle de Langmuir permet d'interpréter les résultats d'adsorption dans le cas d'un nombre fini de sites de surface, et l'utilisation du modèle de Freundlich correspond à la description d'une surface hétérogène, impliquant plusieurs types de sites de surface.

- Le modèle de Henry ou linéaire

L'approche la plus simple pour décrire la répartition d'un élément entre la phase liquide et la phase solide consiste à supposer une relation de proportionnalité entre les deux, le facteur de proportionnalité étant appelé K_d coefficient de distribution ou coefficient de partage en L/g.

$$K_d = \frac{x/m}{C_{éq}}$$

Où $^{x}/_{m}$ représente la concentration d'élément fixé à la phase solide, avec x la quantité d'élément adsorbé et m la masse d'adsorbant introduite. $C_{éq}$ étant la concentration de l'élément restant en solution à l'équilibre.

Le coefficient de partage est un modèle d'adsorption linéaire qui ne tient pas compte de la possible saturation des sites d'adsorption. Il est donc utilisé pour de faibles concentrations d'élément à adsorber.

- Le modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir fut à l'origine conçue pour les interactions solide/gaz (Langmuir 1916 à chercher) puis étendue aux interfaces solide/liquide. La réaction d'adsorption est définie comme la fixation d'un élément sur une surface selon la réaction suivante :

$$\equiv S + A \leftrightarrow \equiv SA$$

Avec $\equiv S$ les sites de surfaces du solide, A l'élément en solution et $\equiv SA$ le complexe adsorbé à la surface.

En considérant les activités des espèces de surface comme proportionnelles à leurs concentrations (mol/L) alors la loi d'action de masse donne :

$$K_L = \frac{[\equiv SA]}{[\equiv S][A]}$$

En considérant, S_T la concentration totale en site de surface avec $S_T = [\equiv S] + [\equiv SA]$, on obtient :

$$[\equiv SA] = S_T \frac{K_L[A]}{1 + K_L[A]}$$

En exprimant la concentration des sites de surface et la concentration maximale des sites de surface par unité de surface d'adsorbant, on obtient :

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L Q_{max}[A]}{1 + K_L[A]}$$

Où x est la quantité d'élément adsorbé, m est la masse d'adsorbant et $[A]$ est la concentration de l'élément à l'équilibre (aussi noté $C_{éq}$). K_L est la constante de Langmuir. D'après certains chercheurs elle semble reliée à l'énergie de liaison entre la molécule adsorbée et la phase solide et caractérise donc l'affinité de l'élément pour le solide. La

constante Q_{max} est la quantité maximum que la phase solide est capable de retenir. Ainsi plus Q_{max} sera élevé, meilleure sera la capacité d'adsorption du solide vis-à-vis de l'élément (Roy et al., 1992).

L'isotherme de Langmuir est une hyperbole, qui peut être linéarisée par la formule suivante afin d'en extraire les paramètres K_L et Q_{max}.

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{K_L[A]Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}}$$

Pour être applicable, le modèle de Langmuir suppose que la surface adsorbante est parfaitement homogène, que le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité et que tous les sites sont équivalents, qu'un site ne puisse adsorber qu'une molécule, qu'il n'y ait pas d'interactions entre les molécules et enfin que l'adsorption est réversible. Toutes ces conditions ne peuvent être remplies, d'autant plus qu'aux interfaces solide/liquide les surfaces sont électriquement chargées. Il s'agit donc d'une approche macroscopique, qui ne rend pas compte des mécanismes d'adsorption mais qui, de façon empirique, décrit mathématiquement des courbes obtenues expérimentalement.

- Le modèle de Freundlich

Freundlich en 1906, propose de définir les isothermes d'adsorption par une allure parabolique avec la relation suivante :

$$\frac{x}{m} = K_f\,[A]^{1/n}$$

Où x est la quantité d'élément adsorbé, m est la masse d'adsorbant, $[A]$ est la concentration de l'élément à l'équilibre, K_f et n sont des constantes relatives à l'énergie sans signification physique précise (Roy et al., 1992). On peut cependant corréler K_f au pouvoir adsorbant de la phase solide et n à l'affinité de l'élément pour d'adsorbant. Plus K_f sera élevé, meilleure sera l'adsorption sur le solide.

L'équation de Freundlich n'a pas de signification chimique mais elle permet d'expliquer l'adsorption d'un élément supposant l'hétérogénéité de la surface ainsi que la formation d'une multicouche de molécules adsorbées. Toutefois ce modèle prédit une adsorption infinie à des concentrations infinies montrant ainsi ces limites.

Les paramètres K_f et n, sont extrait après linéarisation de l'équation de Freundlich selon :

$$log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \frac{1}{n} \log [A]$$

c. Modélisation mécanistique

La modélisation mécanistique des phénomènes de sorption fait appel à des modèles thermodynamiques permettant de remédier aux limitations des modèles basés sur les isothermes d'adsorption. Ils permettent notamment de rendre compte des variations des conditions géochimiques du système. Les principaux mécanismes mis en jeu lors de la rétention d'un élément par un solide sont l'adsorption et l'échange d'ions. Par conséquent deux types de modèles ont été développés : Les modèles d'échange d'ions (purement thermodynamiques) et les modèles de complexation de surface (qui prennent en compte les interactions électrostatiques).

- Le modèle d'échanges d'ions

Le modèle d'échange d'ions aborde une approche macroscopique et repose sur 3 hypothèses : les sites de surface sont toujours occupés par des ions interchangeables remis en solution lors du processus d'échange ; la charge de surface reste constante (puisque compensée par les ions échangés, ne nécessite donc pas de facteurs électrostatiques) ; le nombre de sites d'échange disponibles est fixé et représenté par la capacité d'échange cationique.

Ce modèle est largement appliqué pour représenter l'adsorption de cations sur des argiles (les argiles possédant pour certaines une CEC très importante). Toutefois, ce modèle explique difficilement l'adsorption des anions à la surface des argiles puisque les argiles en lien avec les substitutions isomorphiques portent une charge de surface négative. Ce modèle ne permettant la compensation de charges que par échange avec des ions de charges opposés, il ne pourrait concevoir que l'adsorption de cations sur ces solides. Par rapport aux modèles empiriques, ce modèle présente l'avantage de prendre en compte la concentration totale en sites de surface et prédit les phénomènes de compétition entre les ions de la solution et les sites de surface.

- Le modèle de complexation de surface

Le modèle de complexation de surface (Schindler et al., 1976; Stumm et al., 1976; Dzomback and Morel, 1990) met en évidence qu'un ion peut s'adsorber sur une surface possédant une charge de même signe. Ce modèle considère que les sites de surfaces sont des

groupes amphotères capables de fixer ou de libérer un proton. Il repose sur les concepts suivants :

- la fixation d'un ion est le résultat d'une réaction avec les groupements fonctionnels spécifiques de la surface, par formation de liaisons covalentes ou ioniques ;

- la charge de surface est le résultat des réactions d'adsorption et du caractère acido-basique de la surface ;

- les effets de la charge de surface sont pris en compte en introduisant les lois d'action de masse et un facteur électrostatique, prenant en compte les transferts de charge de la solution vers la surface.

Ce modèle est souvent appliqué aux surfaces d'oxydes et d'hydroxydes métalliques, à la matière organique et aux argiles à charge variable pour la sorption de cations et d'anions.

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements amphotères de surface notés ≡S-OH et comparé à celui des oxydes minéraux. Il se comporte alors comme un diacide :

$$\equiv S - OH^{2+} \overset{K_{a1}}{\Longleftrightarrow} \equiv S - OH + H^{+}$$

$$\equiv S - OH \overset{K_{a2}}{\Longleftrightarrow} \equiv S - O^{-} + H^{+}$$

Où K_{a1} et K_{a2} sont les constantes d'équilibres apparentes (tenant compte des charges de surface). En milieu acide, les surfaces deviennent positives, l'espèce prédominante est $\equiv S - OH^{2+}$ et c'est $\equiv S - O^{-}$ qui prédomine en milieu basique rendant ainsi les surfaces négatives.

Dans ce modèle de complexation de surface, la fixation d'un ion à la surface est considérée comme une réaction chimique formant des liaisons ioniques ou covalentes.

$$\equiv S - OH + \ C^{n+} \Leftrightarrow \equiv S - O - C^{(n-1)+} + H^{+}$$

$$\equiv S - OH + \ A^{n-} \Leftrightarrow \equiv S - O - A^{(n-1)-} + \ OH^{-}$$

Ainsi, selon le caractère ionique et la force de la liaison formée on pourra distinguer trois types d'adsorption des ions à la surface des particules : la diffusion ionique, l'adsorption de sphère externe et l'adsorption de sphère interne.

La diffusion ionique désigne alors l'attraction électrostatique des ions dans la couche diffuse au voisinage des surfaces chargées du solide. Ces ions ne forment pas de complexes et sont entièrement dissociés des groupes fonctionnels de surface. Cette interaction n'est pas spécifique d'une espèce dissoute, elle est seulement dépendante de la valence du cation et de la charge surfacique.

Dans le mécanisme de complexation surfacique de sphère externe, les cations sont adsorbés sur la phase solide uniquement par des interactions électrostatiques et conservent leur sphère d'hydratation. Ce processus d'adsorption n'est également pas spécifique. Il régit notamment l'échange d'ions, qui prédomine dans le cas des solides possédants des sites d'échange tels que les argiles. Les cations impliqués sont par exemple le sodium, le magnésium ou le calcium.

Le mécanisme de complexation de sphère interne correspond à la formation de liaisons ioniques ou covalentes, entre les éléments et les sites de surface du solide. Le cation perd sa sphère d'hydratation et se trouve en contact direct avec les sites surfaciques. Les complexes formés peuvent être monodentés ou bidentés, selon le nombre de liaisons formé. Ce type d'adsorption met en jeu des interactions spécifiques, la liaison covalente dépend en effet de façon significative des configurations électroniques particulières de groupe fonctionnel de surface ainsi que de l'ion complexé.

Il existe plusieurs modèles électrostatiques appliqués à la complexation de surface représentant l'interface solide/solution. La principale différence entre ces modèles est la description de la double couche électrique. Le principe étant que la charge électrique de la surface est compensée par une charge opposée en solution, soit selon le modèle de la couche diffuse (DLM) qui considère que l'adsorption résulte de la formation de complexe de sphère interne uniquement et que la charge de surface est compensée par la distribution des ions de charge opposée (contres-ions) dans la couche diffuse. Soit selon le modèle double-couche de Stern (BSM, utilisé dans ce travail) qui considère que l'adsorption résulte de la formation de complexe de sphère interne et externe réparti dans la couche compacte de Stern, entre la surface minérale et la double couche diffuse (Figure 1.4) et compense une partie de la charge de surface. L'autre partie est compensée par les contre-ions situés à l'extérieur de la couche de Stern, dans la couche diffuse.

La figure 1.4 représente l'interface solide solution décrivant le modèle électrostatique de la double couche diffuse ou modèle de Stern (Stumm et al., 1992). On distingue trois domaines :

- la couche compacte de Stern qui correspond à un domaine proche de la surface où se forment les complexes de sphère interne et externe. Dans ce modèle, la couche de Stern est subdivisée en deux parties. La première est située entre la surface de la particule et le plan interne de Helmotz (IHP) ; dans cette couche, seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface peuvent se loger (complexes de sphère interne). La deuxième partie est comprise entre le plan IHP et le plan externe de Helmotz et correspond à la rétention d'ions hydratés par les forces électrostatiques (complexes de sphère externe).

- la couche diffuse dans laquelle les ions sont fixés par attraction électrostatique

- la solution, où l'électronégativité est respectée.

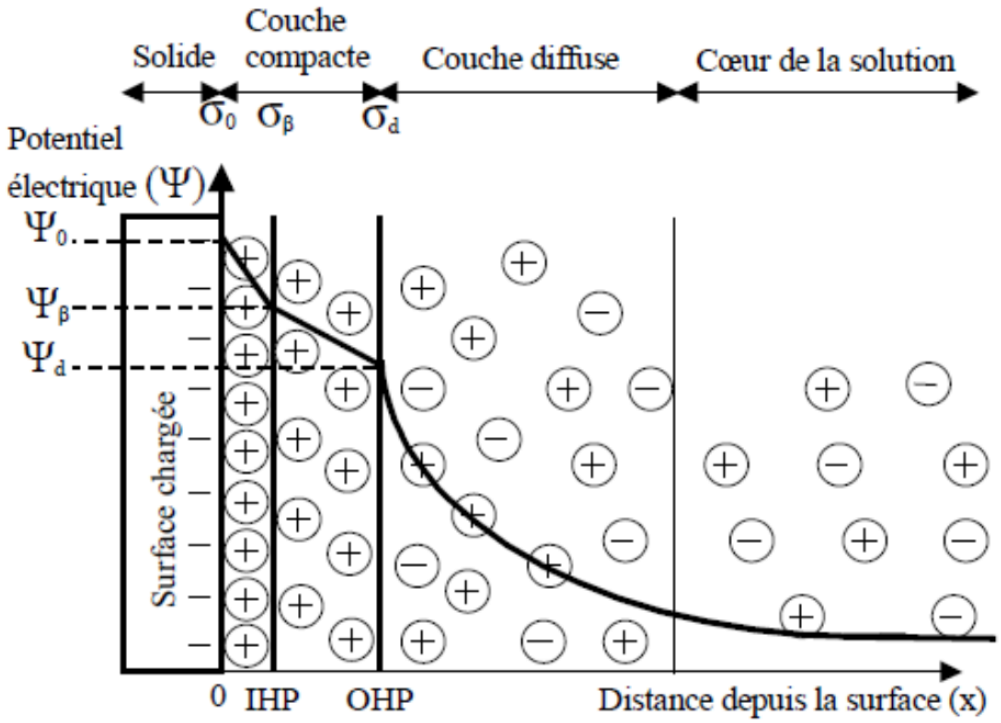


Figure 1.4 : *Représentation schématique de l'interface solide/solution. Où Ψ représente le potentiel électrique qui diminue avec la distance par rapport à la surface et σ représente la densité de charges des différents plans représentés. Selon Konan (2006).*

En résumé, l'adsorption d'un ion dépend de sa valence, son rayon, sa spéciation, sa concentration, de la surface spécifique du solide disponible et de la présence d'ions compétiteurs. Le pH de la solution joue également un rôle important puisqu'il impose la densité de charge surfacique et détermine l'activité des protons qui peuvent entrer en

compétition avec les ions pour accéder aux sites de surface. Enfin, les charges électriques portées par les phases solides peuvent elles provenir :

- d'une part de charges permanentes dues aux substitutions isomorphiques dans les réseaux cristallins des minéraux argileux, entrainant un déficit de charge positive et donc une charge nette surfacique négative ;

- d'autre part de charges variables provenant de l'ionisation de groupes fonctionnels de surfaces, minéraux ou organiques, dépendante de la composition ionique et du pH du milieu. Il s'agit des groupes hydroxyles libres en bordure des feuillets d'argiles (qui sont principalement des groupes silanol SiOH et aluminol AlOH).

Enfin, le choix de l'utilisation de la théorie de complexation de surface par rapport à celle de l'échange d'ions est naturelle dans le contexte de ce travail. L'arsenic en solution est une espèce anionique, les solides naturels tels que les argiles proposent une charge nette de surface négative. Les ions en solution et la surface étant de charges similaires, ils ne favorisent pas le mécanisme d'échange d'ions.

B - Contexte local de l'anomalie en arsenic

I - Le bassin versant du Var

Le contexte de notre étude fait suite à deux études préalables consacrées à l'hydrologie des aquifères plio-quaternaires de la basse vallée du Var afin de mieux comprendre le fonctionnement des aquifères de la basse vallée du Var thèse de Guglielmi (1993). La deuxième étude portée par la thèse de Potot (2011) apporte l'outil de l'hydrochimie pour améliorer les connaissances sur le fonctionnement des systèmes aquifères de la basse vallée du Var et pour surveiller la principale ressource d'eau potable du pays niçois. Cette étude se focalisera sur un élément en particulier, l'arsenic. Les concentrations d'arsenic relevées dans l'ensemble du bassin versant sont très hétérogènes. Elles peuvent entrainer des dépassements de normes de potabilité interdisant la consommation dans certains lieux du bassin versant puis s'atténuer dans la basse vallée. Nous suivrons donc le comportement de l'arsenic le long du fleuve et l'impact d'une confluence sur la conservativité ou non de cet élément.

1. Géographie

Le var est un fleuve de 110 km prenant sa source à 2600 m d'altitude, au-dessous du col de la Cayolle. Le bassin versant (Figure 1.5), principalement situé dans le département des

Alpes-Maritimes, à une surface de 2800 km². C'est un espace intermédiaire influencé à la fois par les territoires très montagneux des Alpes du Sud dont les sommets s'élèvent à plus de 3000 m d'altitude dans le massif de l'Argentera-Mercantour et le climat méditerranéen. Il circule à travers des gorges et des vallées encaissées, et sa forte pente lui confère un caractère de rivière torrentielle. Le lit est en tresse avec un ou plusieurs bras actifs. Les alluvions sont principalement constituées de galets et de graviers dans le lit majeur. De l'amont vers l'aval, les principaux affluents sont le Coulomp, le Cians, la Tinée, la Vésubie et l'Estéron.

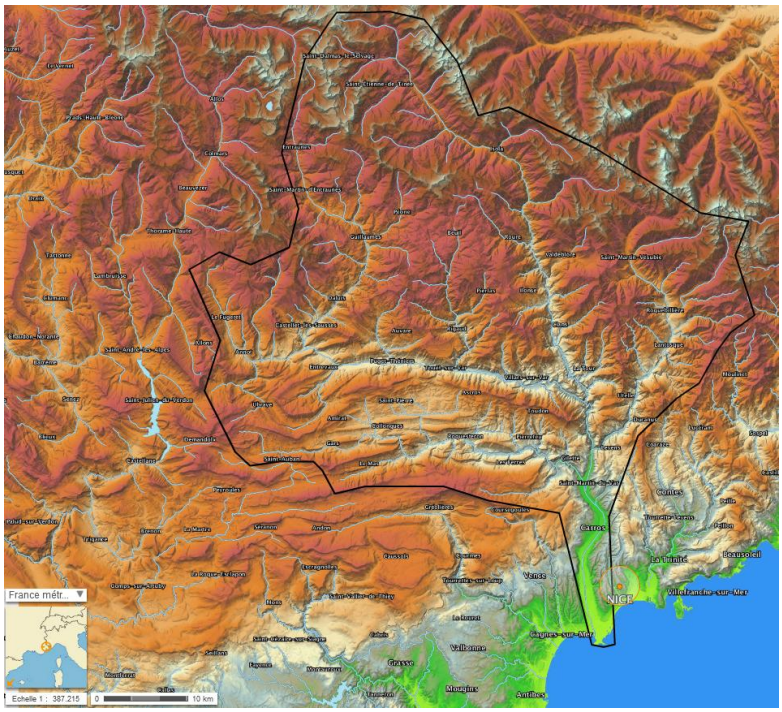


Figure 1.5 : *Carte du bassin versant du Var (d'après Géoportail)*

2. Géologie

L'ensemble du bassin versant du Var possède une géologie très variée (Figure 1.6), qui donne à chaque cours d'eau des caractères spécifiques différents.

Au nord-est du bassin versant, le massif de l'Argentera-Mercantour correspond au socle cristallin de la chaîne hercynienne, avec des roches granitiques et métamorphiques. La Tinée et la Vésubie traversent ces terrains.

Au Permien, le démantèlement de la chaîne hercynienne entraine une érosion importante. Un phénomène de rifting continental entraîne une activité volcanique dont un des indices majeurs est le massif de l'Estérel. Des dépôts très épais jusqu'à 1000 m d'épaisseur sont constitués d'un mélange de cendres volcaniques et de sédiments détritiques. Ces terrains

forment notamment le dôme du Barrot, traversé par le Var au niveau des Gorges du Daluis et par le Cians. On retrouve également les pélites permiennes autour du massif cristallin, où elles sont recoupées par la Tinée et la Vésubie. Les terrains sédimentaires du Trias au Crétacé représentent la majorité des roches du haut bassin versant du Var. Ils sont constitués de calcaires parfois dolomitisés, de séries marno-calcaires, d'argilites et, parmi les terrains triasiques, on peut noter la présence de nombreux affleurements de gypse. Une formation détritique particulière appelée les grès d'Annot occupe également un espace important dans le bassin versant du Var. Ce sont des flyschs formés d'une succession de bancs gréseux et silteux dont l'ensemble fracturé forme un réservoir d'eau important. Ils sont très présents dans le Haut-Var, notamment au-dessus des terrains crétacés desquels sortent les sources du Var. Le Coulomp traverse également cette formation que l'on retrouve aussi vers la confluence Tinée-Var. L'Estéron traverse uniquement les terrains calcaires et marneux.

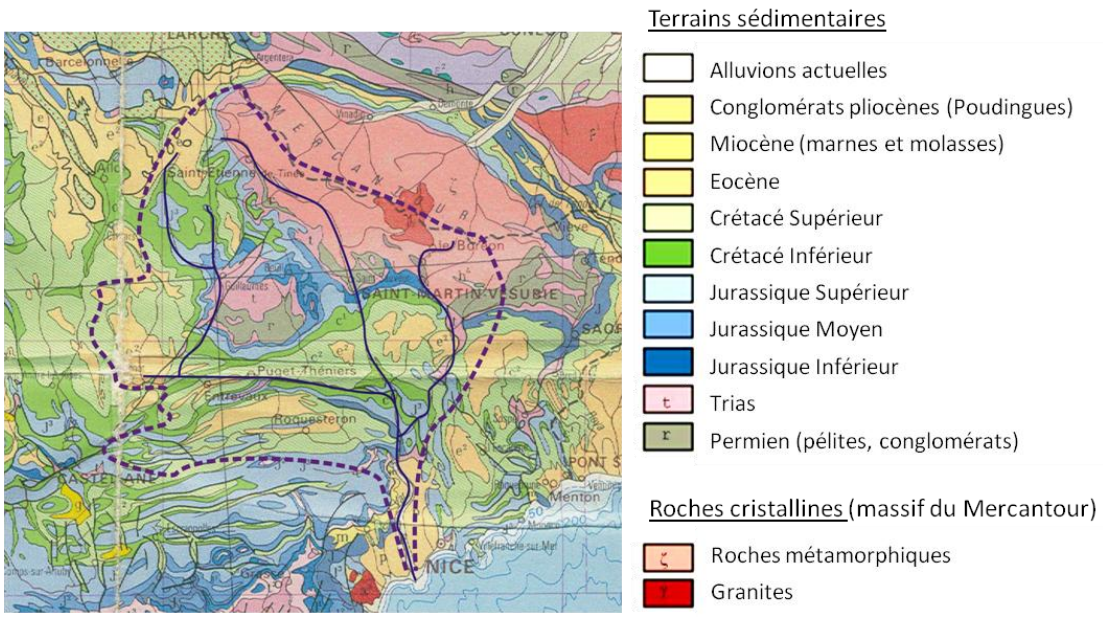


Figure 1.6 : *Carte géologique simplifiée du bassin versant du Var (d'après la carte géologique de la France à l'échelle 1/1000000, BRGM, 1968)*

II - La présence d'arsenic dans le département des Alpes Maritimes

Une étude préliminaire à nos travaux (Féraud et al., 2009), rappelle que de fortes concentrations d'arsenic peuvent être retrouvées dans les minerais tels que l'arsénopyrite, le réalgar ou l'orpiment et aussi dans des minéraux contenant de la pyrite, marcasite, chalcopyrite, oxyde minéraux et des sulfates minéraux, mais que les concentrations sont faibles dans les roches principalement formées de minéraux comme les silicates ou les

carbonates. En effet, comme le présente la figure 1.7, des roches prélevées le long du bassin versant du Var indiquent des concentrations en arsenic très contrastées en fonction de la géologie.

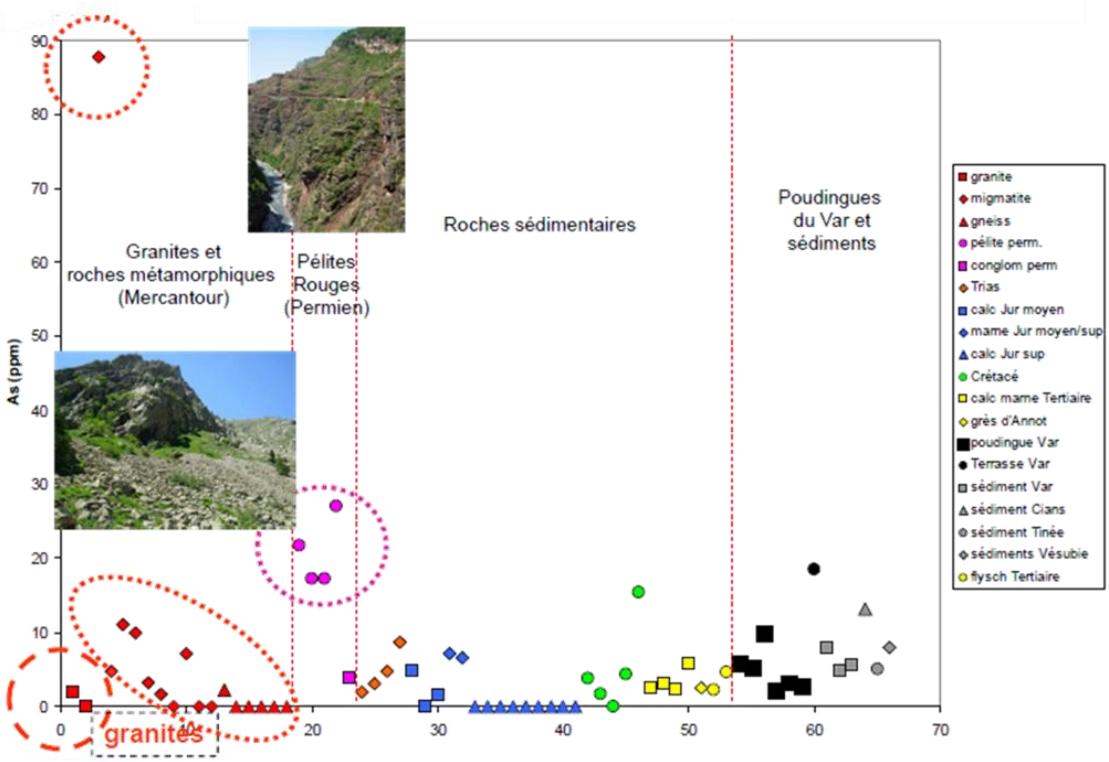


Figure 1.7 : *Teneur en arsenic dans les roches du bassin versant du Var (issu de G. Feraud)*

Les données indiquent que les roches sédimentaires et les granites ont les plus faibles concentrations en arsenic tandis que les roches métamorphiques et les pélites rouges ont les concentrations d'arsenic les plus élevées.

De plus, l'arrière-pays niçois a fait l'objet, dans le passé, de prospections et exploitations minières qui montrent que le milieu naturel contient ne nombreux métaux tels que du plomb, du cuivre, de l'arsenic, du zinc, du fer, de l'uranium que l'on retrouve dans les eaux du bassin. L'arsenic a en particulier été exploité dans les mines de Duranus et Lucéram. La présence de sulfures d'arsenic (orpiment et réalgar), dans cette région, affecte de manière naturelle les concentrations d'arsenic que l'on peut retrouver dans les divers compartiments d'un écosystème. Mais l'extraction de ces minerais entraine une excavation d'une grande quantité de roches, qui sont riches en arsenic et entreposées aux alentours de la mine. L'érosion, l'altération (oxydation) et le drainage de ces stériles causent la libération d'un cortège d'éléments traces métalliques (ETM) qui contribue à la pollution des écosystèmes locaux.

C'est le phénomène de drainage minier acide. Localement, l'exploitation de ces mines d'arsenic est stoppée depuis plus d'un siècle, mais la présence d'arsenic dans les roches issues de l'activité minière ainsi que dans les eaux qui les drainent est encore largement détectable.

Il est également à noter que l'arsenic peut être présent dans les eaux de consommation humaine dans les Alpes Maritimes. Concrètement, en 2003, les services de l'état décelèrent une concentration en arsenic de 92 µg/L dans le réseau d'eau potable de la commune de Touët-de-l'Escarène (proche de Lucéram). Une évaluation du risque sanitaire et une dilution de la source contaminée avaient alors été entreprises.

III - Cas Particuliers des rivières

1. Suivi de l'arsenic dans le Haut Var et la Tinée

Les concentrations en arsenic dans les différentes rivières du bassin versant de Var (Féraud et al. 2009) ont montré que l'arsenic dans le Var augmente fortement à la confluence avec la Tinée (même si ce n'est pas le cas dans l'échantillonnage effectué pour la figure 1.8). Il a été conclu que cet affluent possède une concentration en arsenic plus forte. Cependant, les plus fortes concentrations en arsenic ont été mesurées dans deux plus petits affluents en amont, le Roudoule et le Cians. Parce que ces deux rivières ne sont pas en contact avec les granites et roches métamorphiques du massif du Mercantour, il en ressort que l'arsenic est originaire des argilites permiennes qui sont largement traversées par ces rivières, ce qui est en accord avec les observations de Smedley and Kinniburgh (2002). Le détail des concentrations en arsenic le long de la Tinée et de ses petits affluents (Figure 1.8) montre clairement que les plus fortes concentrations sont liées aux roches métamorphiques (et non aux granites qui ne se présentent pas dans cette zone). La plus forte valeur est largement au-dessus de la limite admise de 10 µg/L pour les eaux de consommation. La diminution de l'arsenic dans la partie basse de la Tinée est le résultat d'une forte dilution par des affluents contenant une faible quantité d'arsenic et/ou une adsorption de cet arsenic sur les particules en suspension.

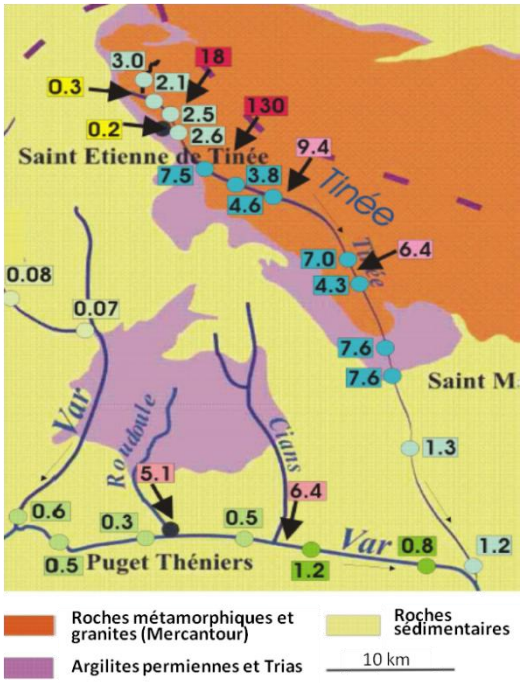


Figure 1.8 : *Concentrations en arsenic (µg/L) dans le Var, la Tinée et quelques sources affluentes. (D'après G.Feraud, septembre 2008)*

2. Anomalies et conservativité des éléments

Les différences de concentrations observées lors de campagnes de prélèvements, dans le Var, la Tinée et la Vésubie ont mené à se poser la question de l'impact des confluences vis-à-vis du comportement de l'arsenic. En effet, les bilans géochimiques des cours d'eau doivent tenir compte des interactions entre la phase dissoute et les particules en suspension. La Tinée et la Vésubie se caractérisent par des signatures géochimiques particulières, caractéristiques des terrains qu'elles drainent. Leurs concentrations en éléments traces subissent à chaque confluence une modification dépendante des effets de dilution du fleuve par son affluent, ainsi que des phénomènes de piégeage et/ou de remobilisation.

La conservativité d'un élément dissous correspond à sa réactivité par rapport aux phases solides qu'il rencontre. Un flux de soluté est dit conservatif lorsque les mécanismes qui régissent la zone de mélange sont seulement dus aux effets de convection-dispersion et de dilution. Le transport d'un soluté est dit non conservatif lorsqu'il est régi par des mécanismes d'interactions solide/liquide. La migration des éléments est donc soumise aux conditions physico-chimiques et à la charge en particule de la rivière. Lors d'une confluence, le mélange de deux masses d'eau affecte ces conditions, il convient donc d'une part de mesurer les produits adsorbés et d'autre part de comprendre les mécanismes de transfert aux interfaces

solide/liquide. En effet, des produits dissous dans une eau transparente vont se fixer aux particules en suspension, si cette eau arrive en contact avec une eau très chargée en particules. C'est ce qui se passe à la confluence de la Tinée et du Var, qui est donc un objet naturel privilégié pour étudier ces phénomènes.

En conséquence, ces éléments vont se retrouver préférentiellement dans les sédiments du lit du Var et dans ceux déposés en mer. La connaissance de ces processus de transfert sera utile à la compréhension des mécanismes de fixation des éléments polluants contenus dans les eaux d'alimentation des nappes phréatiques, lorsqu'elles traversent les alluvions fines.

IV - Cas particuliers des sources et captages.

L'arsenic mesuré dans les eaux destinées à la consommation humaine du département des Alpes-Maritimes est exclusivement d'origine naturelle en relation avec les caractéristiques hydrogéologiques de certains secteurs du moyen et du haut pays Alpin. Sa présence dans l'eau est due à la dissolution de dépôts minéraux ou de roches. Les dispositions règlementaires du code de la santé publique, qui transposent la directive européenne, fixent les limites de qualité pour l'arsenic (As) à une concentration de 10 µg/L. L'abaissement de ces limites par rapport aux réglementations antérieures de 50 à 10 µg/L pour l'arsenic engendre le dépassement de ces normes dans certaines unités de distribution. En conséquence, 0.16% de la population départementale est alimentée par une eau non conforme. Ce sont 8 communes situées dans le moyen et haut pays alpin (Figure 1.9), soit 9 réseaux de distribution desservant environ 500 habitants qui sont concernés par le dépassement de normes en 2011.

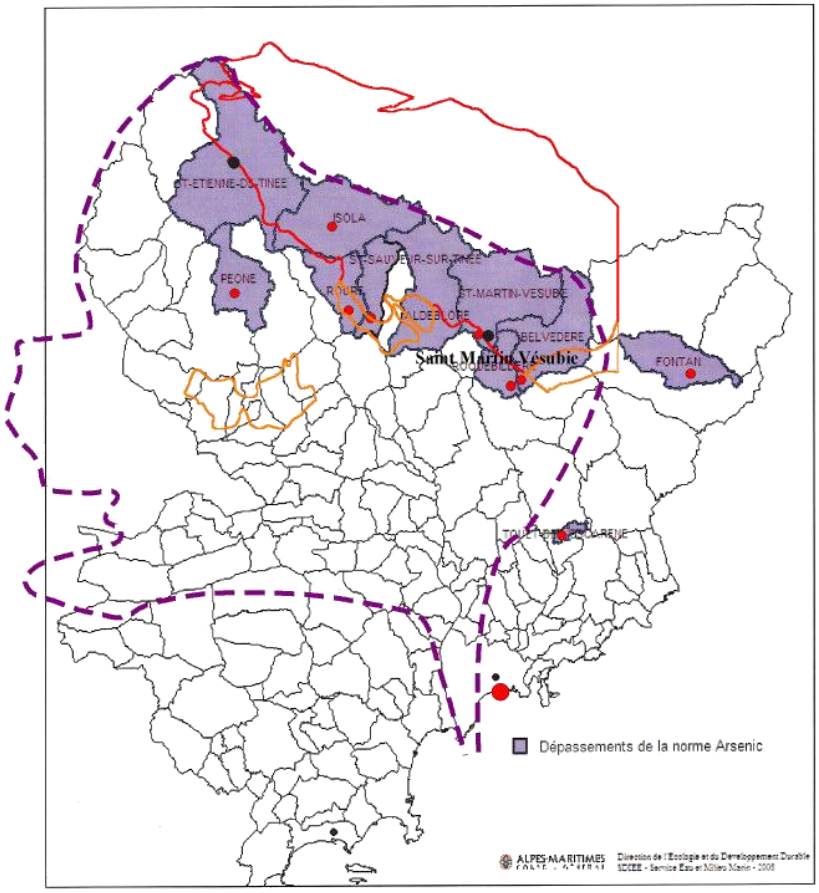


Figure 1.9 : *Communes du bassin versant du var dont les eaux de consommation dépassent la norme fixé à 10 µg/L. Le trait violet représente le bassin versant du Var, le rouge le socle du massif du Mercantour et en orange la délimitation des affleurements de pélites rouges du permien.*

L'étude prospective a permis de mettre en évidence de grandes disparités dans les teneurs quant à leur répartition géographique. Elle apporte ainsi aux communes concernées par ce problème d'arsenic un outil d'aide à la décision quant au mélange de plusieurs ressources en eaux, à l'exploitation de nouvelles ressources en eaux potables, ou à la nécessité de la mise en place de traitement spécifique pour l'arsenic.

Les coûts de construction de stations de traitement des eaux sont extrêmement importants (environ 1 million d'euros l'unité). Les communes associées au faible nombre d'usagers ne peuvent faire face à de telles dépenses, d'autant que cette eau est consommée depuis toujours sans préjudice identifié. Une partie de cette étude se focalisera donc précisément sur l'aspect du développement d'un mode de traitement à faible coût en utilisant des solides éco-compatibles. Les phases solides ayant les meilleures propriétés adsorbantes vis-à-vis de l'arsenic seront étudiées et retenues pour la mise en place d'un protocole de traitement

économique et écologique pour les eaux naturelles contaminées par l'arsenic, basé sur les propriétés d'adsorption spécifique de solides naturels.

V - Implications locales des concentrations en arsenic et présentation de la thèse.

1. Etude du transport de l'arsenic dans la zone atelier.

Les études préliminaires dans l'ensemble du bassin versant du Var nous ont menés à comprendre l'importance de la géologie pour identifier la présence d'arsenic. Les eaux drainant des roches et minerais riches en arsenic intègrent cet élément par dissolution et se chargent en particules également arséniées. Chaque sous-bassin possède une géologie qui lui est propre et qui confère au cours d'eau une signature géochimique caractéristique. Il est de même pour la sédimentation et le matériel particulaire charrié par chaque rivière. Les concentrations en éléments traces subissent à chaque confluence une modification dépendante des effets de dilution du fleuve par son affluent, ainsi que des phénomènes de piégeage et/ou de remobilisation. Ces zones de confluences semblent donc être un outil privilégié pour étudier les phénomènes de rétention responsables de variations visibles dans le bilan et le flux d'éléments traces au sein d'un bassin versant.

Les sédiments sont une source d'informations importantes au sein d'un bassin versant. Les sédiments représentent d'une part l'histoire du bassin versant car on peut retracer leur origine en fonction de leur minéralogie, de leur granulométrie ou de leur altération, et d'autre part ils sont le produit des interactions avec l'eau qui draine ce bassin versant. Les particules solides (matières en suspension et sédiments) sont sources et vecteurs de l'arsenic. En effet, elles peuvent contribuer à l'apport d'arsenic dans la rivière et elles sont le siège d'interactions et d'échanges avec l'eau pendant le transport vers l'aval. En conséquence, l'arsenic piégé va se retrouver préférentiellement dans les sédiments du lit du Var (par exemple au niveau des seuils) et dans ceux déposés en mer. La connaissance des processus de transfert sera donc utile à la compréhension des mécanismes de fixation des éléments polluants contenus dans les eaux d'alimentation des nappes phréatiques, lorsqu'elles traversent les alluvions fines. C'est la raison pour laquelle il est impératif dans un second temps d'étudier dans le détail les mécanismes aux interfaces solide/liquide.

2. Etude du mécanisme de sorption par les argiles.

Parmi les alluvions actuelles de la basse vallée du Var on retrouve des phases détritiques, issues de la géologie, telles que des pélites, du quartz, des gneiss, des marnes, des calcaires,

du gypse et parmi les phases les plus fines on peut également retrouver les argiles, des oxydes, la matière organique… Les argiles sont parmi les phases les plus réactives vis-à-vis de l'arsenic et elles représentent une quantité importante des matières en suspension issues du bassin versant du Var. On peut admettre pour les alluvions actuelles de la basse vallée du Var que l'importance des argiles correspond à l'ordre suivant Illite (40-50%), Smectite (40-30 %), Chlorite (5%) et Kaolinite (5%) (Sage, 1976). Pour comprendre les mécanismes de piégeage de l'arsenic par les phases argileuses nous avons donc étudié deux argiles avec des caractéristiques structurales différentes que sont l'illite et la kaolinite.

3. Essai de remédiation, pilote de traitement.

Enfin, nous aborderons dans le dernier chapitre une application directe du processus d'adsorption. Comme expliqué précédemment, les communes ayant une eau de consommation dont la concentration en arsenic est supérieure au seuil légal de 10 µg/L doivent résoudre le problème par la dilution de la source d'eau contaminée avec une eau moins contaminée, ou par le changement de sources d'alimentation. En cas d'impossibilité, la mise en place d'un traitement de l'arsenic est nécessaire.

En concertation avec le Conseil Général 06, l'ARS Paca et l'Agence de l'eau nous avons mis en place un pilote de traitement de l'arsenic dans deux des communes touchées par de trop fortes concentrations en arsenic que sont St Sauveur sur Tinée et Berthemont-les-bains (commune de Roquebilière).

Dans le cadre de cette thèse, les phases solides naturelles qui favorisent la rétention de l'arsenic seront identifiées. Les phases solides ayant les meilleures propriétés adsorbantes vis-à-vis de l'arsenic seront retenues pour la mise en place d'un protocole de traitement économique et écologique pour les eaux naturelles contaminées par l'arsenic, basé sur les propriétés d'adsorption spécifique de solides naturels. Les finalités étant de tester les différents additifs minéraux, afin de sélectionner le meilleur candidat permettant une rétention optimale de l'arsenic dans les conditions physico-chimiques (pH, température, concentrations, flux, composition d'eau,…) des eaux naturelles, puis de quantifier les quantités de solide à utiliser, les protocoles de lavages des solides et leur fréquence en fonction des flux et débits, et enfin de concevoir un pilote de traitement en ligne des eaux de consommation pour garantir un niveau d'As dans les eaux potables inférieur à la norme en vigueur.

Chapitre 2.

Approches expérimentales de l'adsorption de l'arsenic

L'adsorption de l'arsenic est étudiée dans ce travail selon deux approches différentes et complémentaires. Les matériels et méthodes utilisées sont donc séparés en deux parties concernant d'une part l'étude d'un milieu naturel et d'autre part la description plus fine du processus d'adsorption de l'arsenic sur des argiles en réacteur fermé.

A - Campagnes d'échantillonnages et méthodologie d'analyses du milieu naturel.

Le projet dans lequel s'inscrivent ces campagnes de prélèvements concerne le fonctionnement chimique d'un système aquifère, le bassin versant du Var dans les Alpes Maritimes, au moyen d'une étude géochimique des eaux et des sédiments. Il s'agit d'établir un bilan géochimique, dans le temps et dans l'espace, des eaux de surfaces et de sédiments avec comme objectif de mieux comprendre le fonctionnement d'un système naturel, en intégrant les phénomènes de transfert solide/liquide.

Au sein du bassin versant du Var, notre étude concerne en particulier la basse vallée du Var, car il s'agit de la zone exutoire de ce bassin versant qui concentre d'une part tout les apports et contaminations naturelles liés à l'érosion, au ruissellement, à la percolation et à l'altération chimique, et d'autre part une forte pression anthropique : pollution agricole, industrielle, minière ou urbaine. L'accent est mis plus particulièrement sur une zone clef, qui est sous l'influence constante de l'hydrologie, du climat et des paramètres physico-chimiques de deux milieux distincts. Il s'agit des zones de confluences. Parmi les tributaires du fleuve Var, nous nous sommes focalisés sur l'un des plus importants, en termes de débit : la Tinée.

I - Prélèvements.

Les prélèvements effectués se divisent en deux catégories. D'un côté des prélèvements fluviatiles et de l'autre une campagne d'échantillonnage marine et estuarienne.

1. Cartographie et période de prélèvements

Dans le cadre de travaux précédents ce travail de thèse, quatre campagnes de prospection ont été effectuées sur l'ensemble du bassin versant du Var, entre Février 2007 et Mai 2009. A la suite de ces travaux préliminaires, nous avons effectué une campagne sur la basse vallée du Var en Décembre 2009. Dès lors, la zone atelier sélectionnée fut à la confluence de la Tinée et du Var. Quatre nouvelles campagnes ont été pratiquées, Avril 2010, Juillet 2010 et Novembre 2011, afin d'obtenir des conditions hydrologiques différentes.

a. Milieu fluviatile

Le tableau suivant (Tableau 2.1) relate les dates des campagnes de prélèvement et les conditions hydrologiques associées.

Date	Zone d'étude	Rivière	Charge particulaire observée	Charge particulaire mesurée (NTU) Var amont/ Var aval	Symbole	Débit ($m^3.s^{-1}$) Var amont/ Var aval
02-déc-09	Basse vallée du Var	Var	Blanc, « laiteux »	nd	+	25/27
		Tinée	Néant, « Translucide »	nd	-	1,6
13-avr-10	Confluence Tinée/Var	Var	Chargé, « terreux »	65/55	++	31/33
		Tinée	Néant, « Translucide »	1,4	-	1,8
08-juil-10	Confluence Tinée/Var	Var	Peu chargé, « Clair »	42/40	+	39/41
		Tinée	Peu chargé, « Très clair »	15	+	1,6
07-nov-11	Confluence Tinée/Var	Var	Crue	>1000	+++	151/230
		Tinée		>1000	+++	79

Tableau 2.1 : *Date et caractéristiques de campagnes de prélèvements sur le Var et ses affluents.*

La première campagne en 2009 a fait l'objet de prélèvements d'eau exclusivement. C'est à la suite des résultats que le prélèvement de particules à été décidé dans la zone atelier. Chaque campagne suivante à la confluence a fait l'objet de 3 types d'échantillonnage : eau, matières en suspensions et sédiments.

Lors de la première campagne nous avons prélevé 11 points (Figure 2.1) sur la rivière Var et 5 points répartis sur des cours d'eau confluents (une résurgence nommée « source chaude », la Vésubie, l'Estéron et deux sur la Tinée). Par la suite nous avons prélevé 4 points autour de la confluence. Deux sur la Tinée, un point en amont de la confluence sur le Var et un point après la confluence suite à une zone de mélange importante nommée « Mescla ». Seul les 7 et 8 juillet nous avons remplacé le prélèvement de la Mescla par un prélèvement plus en aval de la zone de mélange à cause de travaux effectués dans le lit de la rivière.

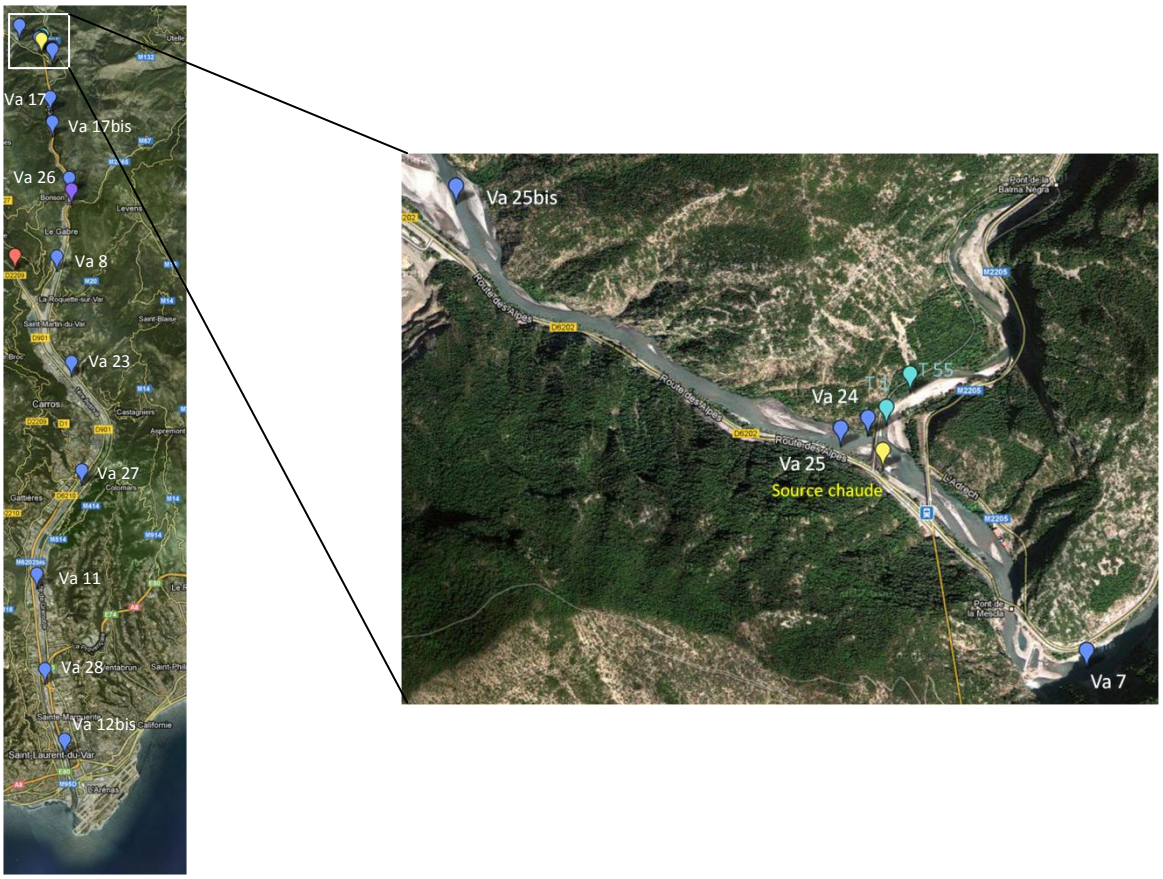


Figure 2.1 : *Localisation des points de prélèvements sur le Var et ses affluents. Les points en violet et rouge représentent respectivement la Vésubie et l'Estéron.*

b. Milieux marin et estuarien

En milieu marin, nous avons recueilli des sédiments et de l'eau à différentes profondeurs (0, 5 et 10m). Nous avons fait appel à l'entreprise GALATEA (partenaire du projet) pour effectuer les prélèvements sous marins. La figure 2.2 reporte les noms et localisations des prélèvements effectués. Les lieux de prélèvements en mer ont été choisis en fonction du panache particulaire exporté par la rivière. Six stations ont été choisies. La station A, face à l'hippodrome de St Laurent du Var, est la plus éloignée de l'embouchure, puis en se rapprochant on trouve la station B (Cros de Cagnes), la station C (Port de St Laurent du Var), la station D en plein cœur du panache de sédiments, la station E se situe avant l'aéroport constituant ainsi une station « témoin » puisque le courant ligure circulant d'Est en Ouest, le long de la côte, entraine les sédiments exportés par la rivière vers l'Ouest. La station F se situe dans l'estuaire, 300m avant l'embouchure.

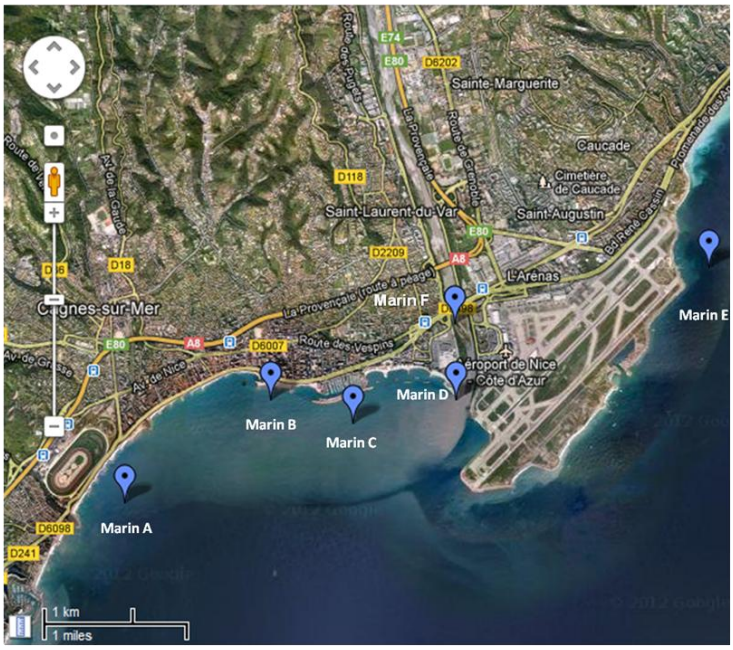


Figure 2.2 : *Localisation des points de prélèvements marins et estuariens. Echantillonnage du 29 Novembre 2010.*

2. Protocole d'échantillonnage, conditionnement et stockage.

Dans ce type de campagne de prélèvement, l'analyse de contaminants métalliques à l'état de traces impose l'application d'un protocole rigoureux incluant une attention très particulière aux manipulations effectuées sur le terrain ainsi que dans le choix des conteneurs et des pratiques de stockage (Chiffoleau J-F. et al., 1996). Des conteneurs en polypropylène (PP) ont été choisis pour leur bonne résistance chimique, et leur faible capacité de rétention des éléments traces sur leur paroi.

a. Eaux

Les flacons destinés aux échantillons pour l'analyse des éléments traces sont des flacons de 125 ml, en polypropylène (PP) de marque Azlon®. Pour éviter toute contamination, induite par le flacon lui-même, ils sont préalablement lavés en salle blanche avec une solution d'acide nitrique (HNO_3) à 10% (v/v). Cette solution est préparée à partir d'acide nitrique 65% PA-ISO (Panreac®) et d'eau ultra pure (milli-Q, appareil de purification UHQ Elga®). Les flacons sont remplis d'acide nitrique 10% durant une période minimale de 48h puis rincés 3 fois à l'eau ultra pure. Les flacons destinés aux échantillons pour les analyses d'éléments majeurs sont des flacons de 60 ml en PP de marque Azlon® et préalablement lavés avec HNO_3 10% comme indiqué ci-dessus.

Les prélèvements ont eu lieu, dans la mesure du possible, dans une zone éloignée de la berge, en dessous de la surface et dans le sens du courant. Lorsque l'accès et le débit ne permettent pas de rentrer dans la rivière, le prélèvement se fait de la berge avec un sceau en PP rincé trois fois avec l'eau à échantillonner. Lors de la première campagne, les échantillons sont filtrés sur place à l'aide de seringues et de filtre-seringues (seuil 0,45µm, Minisart NML, Sartorius®). Puis pendant les campagnes suivantes, l'eau est filtrée directement via l'unité de filtration (voir paragraphe suivant). Les flacons sont rincés avec l'eau filtrée, remplis puis stockée dans une glacière jusqu'au laboratoire.

Le lendemain, les échantillons sont acidifiés en salle blanche avec de l'acide nitrique ultra pur optima (Fisher Chemical®) avec 2 ml d'acide concentré 67-70% pour 125 ml d'échantillon. Enfin, les échantillons sont stockés à 4°C.

Un blanc de terrain est réalisé lors de chaque campagne de prélèvement. Un litre d'eau ultra pure est utilisé pour rincer le seau, puis un autre litre est versé dans le seau pour servir d'échantillon témoin. Cette eau est filtrée avec une seringue et filtre-seringue ou avec l'unité de filtration de la même façon que les autres échantillons. Les concentrations mesurées dans ces blancs de terrains sont données dans l'annexe 4.

b. Matières en Suspension

Les matières en suspensions (MES) n'ont été prélevées que lors des 4 campagnes de prélèvements sur la confluence. La quantité de MES est fortement dépendante de la période hydrologique. En période d'étiage (hivernal ou estival), la faible quantité d'eau et les faibles précipitations n'engendrent pas d'érosion importante des berges ou leur lessivage par le ruissellement d'eaux de pluie. Par conséquent on ne retrouve que très peu, voire pas du tout de particules charriées par le cours d'eau. Pour obtenir une quantité suffisante de matériel à étudier, il faudrait donc filtrer des volumes d'eau très importants, ce qui est difficilement réalisable à l'occasion des campagnes de mesures. En raison de ces contraintes d'ordre opérationnel, les caractéristiques de sorption des particules fines telles que les MES seront approximées à partir des propriétés estimées pour des supports particulaires matériellement accessibles en plus grande quantité tels que les sédiments de lits de rivière.

Toutefois en période de crues ou de décrues la quantité d'échantillons de MES nécessaires peut être suffisante. Pour cela nous avons utilisé un système d'unités de filtration réutilisable, en Nalgène (Thermo Scientific Nalgène®) associé à une pompe à vide électrique de terrain.

L'échantillon brut est introduit dans la partie supérieure à l'aide du seau et l'eau est filtré sur une membrane de seuil de coupure 0,45 µm (marque Millipore® en mélange d'acétate et nitrate de cellulose). Les membranes sont préalablement décontaminées avec HNO_3 ultra-pur dilué à 10% puis rincées avec à l'eau ultra pure. La membrane surplombée de MES est alors déposé, à l'aide d'une pince en plastique, dans une boite en PP avant d'être stocké au congélateur en arrivant au laboratoire. Le stockage au congélateur permet de conserver l'échantillon en attendant le traitement de l'échantillon par minéralisation. Un second volume d'eau est filtré sur une deuxième membrane. Cette membrane sera séchée à l'air dans un dessiccateur en vue d'une caractérisation de l'échantillon par diffraction de rayons X.

Par ailleurs, lors d'un prélèvement du 7 Novembre 2011, les difficultés d'accès, les conditions nocturnes et la crue n'a pas permis une filtration sur le terrain. Par conséquent, nous avons prélevé 5 litres d'eau brute chargée de matières en suspension dans des pots de stockage en polyéthylène haute densité (HDPE), puis conservée à 4°C en attendant la préparation des échantillons.

c. Sédiments de rivière

Les sédiments de rivière sont prélevés dans des pots en HDPE, soit directement dans le lit majeur de la rivière (Var en période d'étiage et Tinée), soit sur la berge au plus près de la rivière (Var crue, novembre 2011). En effet, à la suite d'une montée des eaux la rivière charrie un grand nombre de particules. Quelques jours après, lorsque le débit diminue, les particules sédimentent et se retrouvent parfois à l'air libre dans le lit majeur de la rivière. Il est alors aisé de pratiquer un prélèvement des fractions les plus fines. Seules les fractions inférieures à 2 mm environ sont échantillonnées (Figure 2.3) car le Var et la Tinée sont deux rivières de montagnes avec des pentes moyennes très fortes puisque, on passe d'une zone d'altitude de 2000-3000 m, au niveau de la mer en une courte distance de 100 à 110 km. Ceci à pour conséquence, en plus de la géologie du bassin versant composé en partie de poudingues (galets liés dans une matrice sédimentaire) de constituer des sédiments de taille très hétérogène (galets de quelques dizaines de centimètres à des particules fines micrométriques).



Figure 2.3 : *Prélèvement de sédiments de lit de rivière après une crue. En bord de Tinée (à gauche) puis du Var.*

d. Eaux et sédiments marins

En milieu marin, l'eau et les sédiments ont été prélevés par un plongeur, dans des pots en HDPE. Le plongeur a directement ouvert les pots à la profondeur souhaitée, évitant ainsi tout désagrément de panne avec l'utilisation de bouteilles Niskin par exemple (Figure 2.4). L'eau prélevée a ensuite été stockée à 4°C, dans des flacons lavés en salle blanche à l'acide nitrique 10%. Chaque échantillon est également acidifié avec 2 ml d'acide nitrique ultra-pur optima pour 125 mL d'eau, avant stockage.

En ce qui concerne les sédiments, ils ont été prélevés à l'aide d'un carottier manuel en PVC, à 10 m de profondeur, pour l'ensemble des stations d'échantillonnage. Puis, ils sont directement transvasés dans les pots en HDPE et stockés dans une glacière jusqu'au laboratoire avant d'être conservés à 4°C. La station F, est un peu particulière puisque les sédiments et l'eau prélevée viennent de la rivière. L'eau est donc douce et peu profonde. Les sédiments récoltés ont été prélevés au centre de la rivière sous environ 30 cm d'eau.

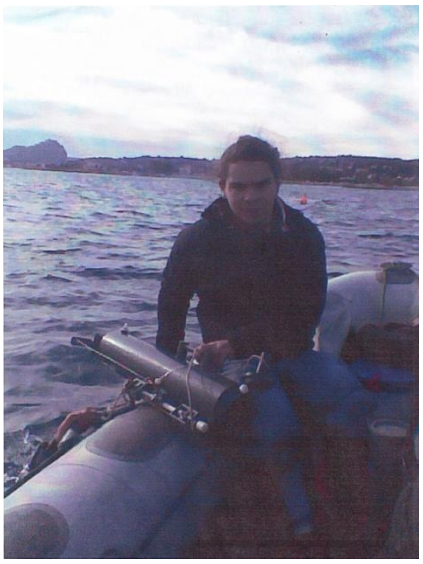


Figure 2.4 : *Photo campagne de prélèvement en mer, premier essai avec bouteille Niskin.*

II - Méthodes d'analyses et préparation des échantillons

1. Eaux

L'analyse des paramètres physico-chimiques a été faite pour l'ensemble des campagnes fluviales en plongeant les sondes directement dans la rivière. En ce qui concerne la campagne en mer, seule la température a été relevée in situ, les autres paramètres ayant été mesurés ex-situ en arrivant au laboratoire. Le pH, la conductivité et la température sont mesurés avec un appareil de terrain CONSORT C561. L'étalonnage de la sonde pH est effectué, chaque journée de prélèvement, juste avant la mesure, directement sur le terrain. La calibration de la constante de cellule du conductimètre est effectuée au laboratoire, avec une solution neuve, moins fréquemment car elle varie peu. La teneur en oxygène dissous (en mg/L et en pourcentage de saturation) est mesurée avec un oxymètre portatif HI 9147 (Hanna®). La calibration faite avant chaque mesure consiste à régler la valeur de saturation à 100% dans l'air ambiant (varie notamment en fonction de l'altitude). L'alcalinité est mesurée par titrage avec un kit d'analyse composé d'une cartouche d'acide sulfurique à 0,16 ou 1,6 N.

Par la suite, au laboratoire, les eaux de rivières acidifiées en salle blanche et conservées à 4°C sont simplement transvasées, le jour de l'analyse, dans des tubes à centrifuger de 15 ml en PP (Corning®), qui ont préalablement subi en salle blanche le même lavage que les flacons. Les éléments traces sont analysés par ICP-MS, tandis que les éléments majeurs sont analysés par ICP-OES. Dans l'eau de mer, l'arsenic est également analysé par ICP-OES. A cause de la forte teneur saline des échantillons marins, l'analyse par ICP-MS n'est pas possible. De plus,

toutes dilutions visant à diminuer la concentration en sel entrainent automatiquement une disparition du signal des éléments à l'état de trace atteignant ainsi les limites de détection de l'ICP-MS.

2. Sédiments

Les échantillons de sédiments subissent plusieurs étapes de préparation avant leur analyse. Ils sont tous d'abord congelés pour être séchés par lyophilisation. Une fois secs, ils sont tamisés sur un tamis mécanique au travers de 4 tamis de seuil de coupure 177 µm, 105 µm, 90 µm, 56 µm. Un seuil de coupure inférieur de 25 µm a été essayé mais après 72h de vibration très peu ou pas de particules ont été récoltées indiquant ainsi la limite inférieure granulométrique des sédiments récoltés.

Lorsque les sédiments sont secs et les fractions granulométriques différenciées, il est alors possible de peser une quantité de matières sèches et d'effectuer différents tests, de lixiviations et d'attaques acides.

a. Lixiviation

Nous utilisons la lixiviation pour extraire par voie liquide les éléments contenus ou fixés sur la matrice solide. Ce processus met en œuvre des mécanismes chimiques qui se produisent sur le terrain par la mise en suspension des particules dans l'eau ou par percolation de l'eau au sein même du sédiment. Au laboratoire, la reconstitution de ce phénomène se fait par la mise en œuvre de tests en batch (réacteur fermé). Le résultat de la lixiviation représente la disponibilité d'un constituant comme la fraction potentiellement mobilisable du contenu total en constituants sous des conditions de lixiviation agressives. Ces conditions, en théorie, devraient fournir une estimation de la masse maximale de substance qui pourrait être relarguée à très longue échéance (de l'ordre de quelques décennies) (Blanchard, 2000). La notion de disponibilité diffère de celle de contenu total en ceci que les constituants incorporés dans des phases relativement insolubles ou amorphes sont exclus (Blanchard, 2000). La disponibilité constitue ainsi le relargage potentiel ou maximal susceptible de survenir dans un environnement naturel extrême ou durant une phase de variations physico-chimiques extrêmes. Le protocole choisi est qualifié « d'extraction simple » car une seule extraction est pratiquée par échantillon. En comparaison, aux extractions séquentielles, qui correspondent à des extractions successives sur un même aliquote de sédiment. Le but est de définir l'extractibilité des éléments traces et notamment de l'arsenic, c'est-à-dire la faculté de

l'élément à passer en solution. L'extractibilité dépend de la solution d'extraction et de sa concentration, des conditions opératoires (rapport solide/solution, durée et mode d'agitation, température, méthode de centrifugation et filtration), de la matrice étudiée et de l'état de l'élément dans le sol. L'extractibilité est à différencier de la notion de mobilité et de biodisponibilité. La mobilité intègre en plus de la notion de changement de phase la notion de temps et la biodisponibilité est entendue comme la potentialité d'un élément à être adsorbé par une plante (Blanchard, 2000).

L'extractibilité des éléments traces est entreprise par 5 extractions simples. La première solution utilisée permet de dégager la fraction soluble en utilisant de l'eau ultra pure. Ensuite, quatre solutions d'acide phosphorique (H_3PO_4) à différentes concentrations (0,001M ; 0,01M ; 0,1M et 1M) sont préparées pour extraire la fraction mobilisable. Les sédiments utilisés sont les prélèvements effectués au niveau de la confluence et en mer, subdivisés en 4 fractions : fraction G < 56 µm, 90 µm < fraction D < 105 µm, 105 µm < fraction B+C < 177 µm et la dernière fraction brute dite « totale » tamisée à 2 mm. Le rapport volume/solide choisi est 40 g/L. Les réacteurs utilisés sont des tubes à centrifuger en HDPE (Corning®). La température est celle de la pièce contrôlée à 25 ± 2°C. Le temps d'agitation est fixé à 48h. Le système d'agitation utilisé est un agitateur rotatif, limité à 50 rotations par minute (rpm). Le système choisi permet une agitation par renversement dans lequel les particules demeurent en suspension et ne sédimentent pas, donnant lieu à de forts transferts de masse par solubilisation. Ce système n'a pas d'action mécanique directe sur les particules évitant ainsi leur érosion.

A la fin de la période d'agitation, les réacteurs sont centrifugés à 3940 rcf (relative centrifugal force) pendant une période de 5 min pour clarifier l'échantillon, puis les échantillons filtrés à l'aide de seringues et de filtre-seringues (seuil 0,45 µm) pour finir de séparer les fractions solide et liquide. Le volume de lixiviat récupéré est de 10 ml pour permettre une acidification de l'ensemble des échantillons avec 100 µl d'acide nitrique (>69%, TraceSELECT®, Fluka). L'analyse des lixiviats est effectuée par ICP-MS pour l'arsenic et par ICP-OES pour les éléments majeurs.

b. Minéralisation par attaque acide

La minéralisation par attaque acide consiste à solubiliser un matériau solide en vue de son analyse. En effet la méthode d'analyse choisie par ICP-OES nécessite l'introduction d'un échantillon par voie liquide.

Les minéralisations sont effectuées à l'aide d'acides concentrés (HNO_3 69%, TraceSelect ; HCl 37%, Chimie plus ; HF 48%, Sigma-Aldrich ; H_2O_2 30%, Fluka) sur une masse connue d'échantillon sec. Elles ont lieu dans un système fermé sous champs micro-ondes (MultiWave 3000, ANTON PAAR) et dont la température et la pression sont contrôlées et ajustées automatiquement durant l'opération. Préalablement à la minéralisation des échantillons, chaque liner (conteneur en PTFE) est lavé selon la procédure de lavage (figure 2.5), puis rincé 3 fois à l'eau ultra pure et séché dans une étuve à 40°C durant une nuit. Une fois la minéralisation effectuée chaque résidu est transvasé dans un tube à centrifuger, le liner est rincé à l'eau ultra pure et cette eau de rinçage servira à compléter l'échantillon jusqu'à 50 ml.

Plusieurs essais ont été nécessaires pour déterminer un protocole efficace pour réussir une minéralisation totale c'est-à-dire sans résidu au fond du réacteur. En effet, nous avons observé que selon les échantillons, les protocoles standardisés ne sont pas toujours efficaces. En premier lieu nous avons suivi la méthode 3051a de l'US EPA (United States Environnemental Protection Agency) puis le protocole SEDIMAR utilisé par Mamindy-Pajany (2010) valable pour des sédiments. Les résultats des attaques acides avec ces deux protocoles n'ayant pas été concluants nous avons testé différents protocoles faisant varier le programme de température, les volumes et types d'acides utilisés, la prise d'échantillon ou la granulométrie de l'échantillon jusqu'à obtenir le protocole « Sédiment Var » représenté dans la figure 2.5.

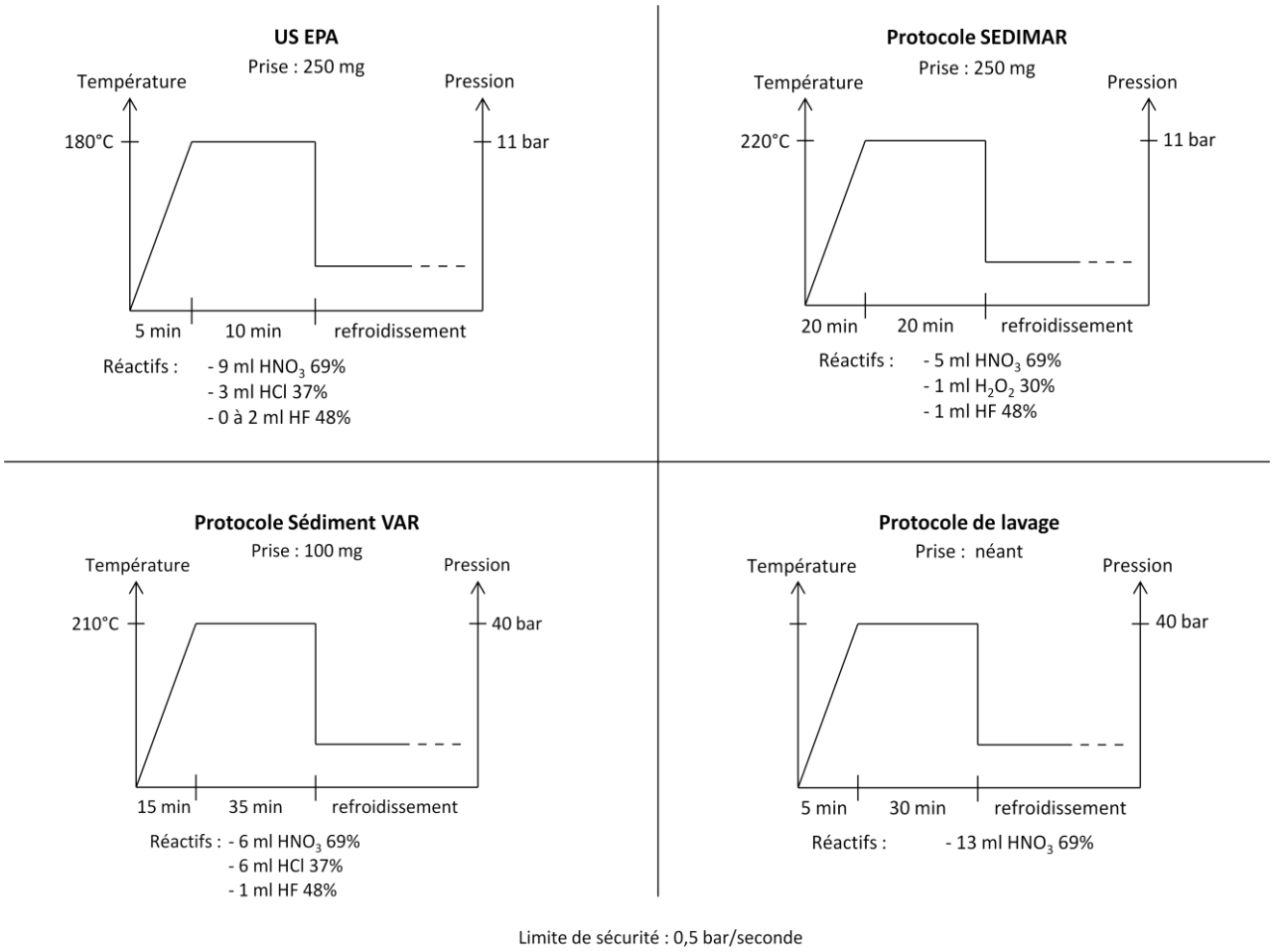


Figure 2.5 : *Protocoles de minéralisation.*

Pour contrôler la qualité de nos manipulations, pour chaque série de minéralisation, un sédiment de référence certifié pour son contenu en métaux ainsi qu'un blanc ont été inclus. Le matériau de référence utilisé est un sédiment marin, le IAEA-433, obtenu auprès de l'International Atomic Energy Agency (IAEA-Monaco).

3. Matières en suspension

Il s'agit des matières en suspensions contenues dans le prélèvement d'eau brute. La solution choisie pour séparer les matières en suspension de la phase aqueuse est la décantation dans un premier temps puis le séchage par lyophilisation dans un second temps. A ce stade l'échantillon de matière en suspension est considéré de la même manière qu'un sédiment. La granulométrie des matières en suspension est inférieure à 105µm.

4. Dosage des métaux

La préparation de l'ensemble des échantillons d'eaux, lixiviats et produits de minéralisation n'a pour seul but que de déterminer précisément la dose d'ETM qu'ils contiennent. Pour cela, l'utilisation de différents appareils de mesure est requise et dépend des éléments à analyser, des concentrations présentes ou des interférences analytiques. De plus, la validation des résultats a été réalisée par un contrôle de blanc de manipulation et par la justesse de valeurs obtenues par l'analyse de standards internationaux d'eaux et de sédiments.

a. Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

Les mesures des ETM ont été réalisées sur un ICP-MS (Perkin Elmer ELAN DRC II) permettant de détecter des concentrations jusqu'à 1 ng/L. Le principe de fonctionnement de l'ICP-MS est à voir en annexe 1. La mesure obtenue est la moyenne de 20 lectures par réplicat, pour 3 réplicats d'un même échantillon.

La qualité des performances de l'appareil est suivie à chaque journée d'utilisation par l'analyse d'une solution multi-élémentaire à 1 ppb, analysée en début et fin de séance. L'intensité du signal sur certains ions (Indium, Plomb, Magnésium notamment) est vérifiée, le taux d'oxydes et de doubles chargés doivent être inférieur à 3%, le bruit de fonds inférieur à 2 coups. En cas de manquement à ces indications, nous optimisons les performances de l'appareil en réglant par exemple le débit de gaz du nébulisateur, la tension appliquée à la lentille ionique, la position de la torche ou du nébulisateur. De plus, à la fin de chaque utilisation les cônes de l'interface sont nettoyés dans un bain d'acide nitrique à 10% et immergés dans une cuve à ultra-sons puis rincés à l'eau ultra pure.

Les interférences représentant les principaux problèmes analytiques en ICP-MS sont les interférences spectrales. Elles correspondent à la détection par le spectromètre de masse de deux espèces différentes ayant le même rapport m/z. Pour s'affranchir de ces interférences spectrales, il faut : sélectionner soigneusement l'isotope à analyser, en choisissant l'isotope le plus abondant ou celui qui à le moins d'interférences isobariques (deux éléments possédant un isotope de même masse) ; éviter la présence d'ions doublement chargés et la formation d'oxydes ; éviter la formation d'espèces polyatomiques au sein même du plasma. Pour s'affranchir de ces interférences, nous effectuons les vérifications citées précédemment à chaque jour d'utilisation, le logiciel intégrant également des équations mathématiques basées sur l'abondance isotopique. Nous évitons également d'utiliser de l'acide chlorhydrique pour

acidifier les échantillons ou dans leur préparation préalable. En effet, l'arsenic (^{75}As) par exemple qui est l'élément le plus étudié dans ce travail interfère avec la formation d'une espèce polyatomique $^{40}Ar^{35}Cl^{+}$.

Les performances de l'appareil dépendent aussi de la stabilité du signal tout le long de la journée d'analyse. La stabilité du signal est liée à différents paramètres physiques (électronique, variations de température) et surtout à des effets de matrice, très importants sur des échantillons environnementaux. Pour corriger au mieux cette interférence de matrice, on utilise un étalon interne. Il s'agit d'un élément chimique qui est ajouté volontairement à la solution à analyser pour servir de témoin (l'adjonction se fait par l'intermédiaire d'un système en « T », avant la chambre de nébulisation, lors de l'introduction de l'échantillon). L'étalon interne choisi est une solution mixte composée de Germanium (Ge) et de Terbium (Tb). Ce choix de Ge/Tb, comparativement à l'indium utilisé couramment en tant qu'étalon interne, a été établi au sein du laboratoire car ces éléments sont ceux ayant les variations de signaux mesurés au cours du temps les plus représentatives de celles des éléments analysés (Potot, 2011).

Enfin, pour établir la droite de calibration, un étalonnage externe est effectué, à chaque série d'analyses, par dilution d'une solution standard. Les solutions standards utilisées sont : une solution monoélémentaire d'arsenic total à 1000 µg/ml (Absolute Standards) ou une solution multi-élémentaire nommée QC n°4 à 100 µg/ml (PlasmaCAL, SCP Science).

b. Spectrométrie d'émission optique couplée à plasma inductif

Le dosage des métaux, plus particulièrement les majeurs en solution ont été effectués par un premier ICP-OES (Optima 4300DV et autosampler S10, Perkin Elmer) au sein du laboratoire. Le principe d'introduction et d'excitation par torche à plasma (ICP) est le même que celui de l'ICP-MS et le principe d'utilisation est synthétisé en annexe 1.

La droite de calibration est effectuée par étalonnage externe, à chaque série d'analyses par dilution de la solution standard QC n°4.

Un deuxième ICP-OES a été utilisé pour l'analyse spécifique de l'arsenic dans les minéralisats de sédiments et les eaux de mer. C'est un ICP-OES, Jobin-Yvon 238 de type simultané, équipé d'un monochromateur qui permet une analyse monoélémentaire plus précise. La limite de détection de l'arsenic passe donc de 50 µg/L pour le Perkin Elmer

(équipé d'un polychromateur) à 5 µg/L avec le Jobin-Yvon. La solution standard utilisée pour la droite de calibration est celle monoélémentaire d'arsenic total.

c. Validité des résultats et limites de détection

Chaque analyse d'échantillons environnementaux a été complétée avec l'analyse de standards internationaux certifiés correspondants au milieu de prélèvement. SLRS-4 et SLRS-5 pour les eaux de rivières, NASS-6 pour les eaux de mer tous trois obtenus par le Conseil National de Recherche du Canada et IAEA-433 est un sédiment marin, provenant de l'IAEA de Monaco, qui a subi la même préparation que les échantillons et qui est analysé dans les mêmes conditions opératoires.

De plus, des solutions utilisées pour les étalonnages externes ont parfois été analysées parmi la série d'échantillons, afin de vérifier la concentration mesurée. En cas de forts écarts, un nouvel étalonnage est effectué et des vérifications sont faites sur l'ensemble du système d'injection de l'appareil.

En plus du grand nombre d'échantillons étalons et d'eau de référence analysés, des réplicats étaient régulièrement réalisés sur certains échantillons, afin d'estimer la répétabilité des mesures sur la matrice correspondant à nos échantillons.

La vérification de la justesse des résultats sur les analyses de standards certifiées est effectuée en direct et lors du traitement des données, permettant ainsi de déceler tout problème lors de l'analyse puis d'estimer la pertinence de l'analyse de chaque élément. Les données obtenues pour chaque blanc d'échantillonnage et pour les eaux certifiées lors de chaque analyse sont présentées dans l'annexe 4.

En ce qui concerne le sédiment certifié IAEA-433 et le blanc de minéralisation des échantillons de sédiments issu du Var et de ses affluents, les résultats sont présentés dans l'annexe 6.Les données indiquent que les résultats s'accordent avec le sédiment certifié sur l'ensemble des éléments analysés.

L'utilisation d'acide chlorhydrique lors de la minéralisation ne permet pas d'utiliser l'ICP-MS pour mesurer l'arsenic à cause du problème d'interférence spectrale (Argon/Chlore). Nous avons donc choisi d'analyser l'arsenic à l'aide de l'ICP-OES (Perkin Elmer). La résolution moins fine de l'ICP-OES et les faibles concentrations d'arsenic à analyser ne donnent pas de résultats supérieurs à la limite de détection. Pour contourner ce

problème, nous avons donc poursuivi nos recherches sur l'arsenic avec un ICP-OES (Jobin-Yvon) à monochromateur spécifique à l'arsenic, permettant ainsi d'abaisser la résolution à 5 µg/L.

Les limites de détection et de quantification des appareils utilisés correspondent soit aux valeurs données par le constructeur (ICP-OES), soit sont déterminées par rapport à la moyenne des blancs d'analyses qui sont pris en compte dans le calcul final de concentrations des échantillons.

B - Matériels et méthodes utilisés pour décrire l'adsorption de l'arsenic sur des phases solides en réacteur fermé.

Une grande partie de ce travail a été focalisé sur l'étude de l'adsorption de l'arsenic sur différents oxydes de fer et différentes argiles. Chaque solide étudié sera décrit dans les chapitres qui leur sont dédiés. Le point commun à tous les solides étudiés est la méthode utilisée pour caractériser leur capacité de rétention de l'arsenic. Le protocole utilisé est celui décrit par l'Agence de Protection Environnementale des Etats-Unis (US EPA) « Batch-type procedure for estimating adsorption of chemicals » (EPA/530/SW-87/006-F). La méthode analytique mis en œuvre pour cette partie du travail est celle décrite précédemment pour l'ICP-MS et l'ICP-OES. La solution d'arsenic employée est également commune à toutes les expériences de sorption. Elle est préparée par dissolution d'un sel de $Na_2HAsO_4.7H_2O$ (<98,5%, Fluka). Une solution mère à 1g/L est préparée puis diluée en fonction des concentrations initiales choisies pour l'expérience. L'ensemble des expériences se déroulant en phase aqueuse, l'eau utilisée est de qualité ultra pure. Le sel de fond employé dans chaque expérience pour faire varier la force ionique est un sel de nitrate de sodium (Merck). Enfin, les pH sont ajustés par de petits ajouts d'acide nitrique dilué (69%, TraceSelect) ou par une solution de soude diluée à partir de pastilles (Fluka).

I - Protocole de sorption de l'arsenic total sur les phases solides.

La méthode expérimentale suivie est la technique en réacteur fermé (batch). Elle permet d'appréhender au mieux les phénomènes de sorption ou de solubilisation des polluants au sein des échantillons. Cette méthode d'étude des interactions à pour avantage de s'affranchir de la composante hydrodynamique, pour se concentrer sur les interactions physico-chimiques. Cependant, la mise en œuvre de ces expériences n'est pas statique, chaque échantillon est placé dans un agitateur rotatif à la vitesse de 50 rotations par minute. La température à

laquelle se déroulent les expériences est celle de la pièce contrôlée à 25 ± 2°C. Le principe des expériences d'adsorption est schématisé par la figure 2.6.

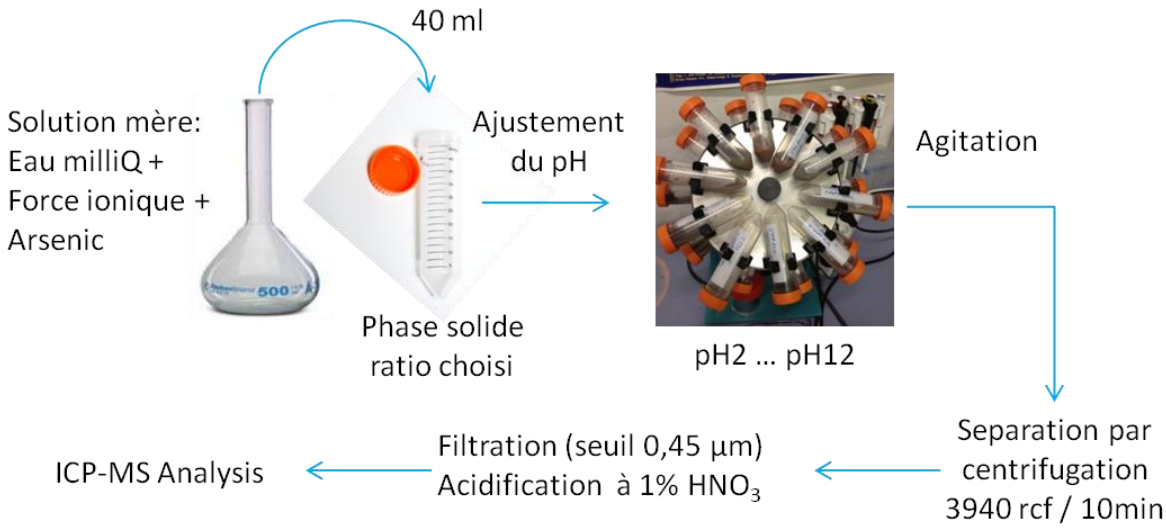


Figure 2.6 : *Principe des expériences d'adsorption.*

Le matériel commun à chaque expérimentation est décrit ci-après. Les réacteurs utilisés dans ces expériences sont des tubes en polypropylène de 50ml. Ces tubes en polypropylène ont l'avantage de résister à la centrifugation, d'être composés d'une matière inerte chimiquement ne présentant qu'une quantité négligeable de soluté adsorbé sur les parois. Le pH est mesuré par un pH-mètre avec une électrode de verre combinée (CONSORT C561), l'électrode est étalonnée chaque jour à partir de solution tampon de pH 4,01 et pH 7,00 à 25°C. Pour être représentatif de la suspension et de l'interaction solide/solution, le pH doit être mesuré avant l'étape de centrifugation, lorsque les deux phases sont en contact. Suite à la mesure du pH, les échantillons sont clarifiés par centrifugation (10 min à 3940 rcf). Pour filtrer, nous avons ensuite utilisé des seringues de 10 ml (Terumo) à usage unique munies de filtres en mélange d'acétate et nitrate de cellulose de porosité 0.45 µm (Minisart NML, Sartorius). Enfin, 10 ml de chaque échantillon est prélevé dans un tube en propylène neuf de 15 ml et acidifié à 1% (HNO_3, TraceSelect) et stocké à 4°C en attente de l'analyse.

Pour chaque série d'échantillon préparée, trois échantillons témoins sont ajoutés, subissant les mêmes étapes de préparation que les autres échantillons. Il s'agit d'un témoin « blanc milli-Q » composé uniquement d'eau ultra pure et du sel de fond donc sans solide. Il est destiné à vérifier qu'il n'y a pas de contamination par l'eau ultra pure ou le sel de fond et que les tubes ne relarguent pas l'élément étudié. Le second témoin « blanc de relargage » contient

l'eau ultra pure, le sel de fond et le solide mais pas d'arsenic. Son analyse révèle si le solide relargue, dans les conditions de l'expérience, l'élément étudié. Le troisième et dernier témoin « blanc eau chargée » contient l'eau ultra pure, le sel de fond et la même concentration initiale en arsenic que les échantillons étudiés. Il permet de connaitre la concentration exacte d'arsenic introduit. Cette valeur servira de référence dans le calcul de concentration adsorbé par la suite.

L'erreur expérimentale a été quantifiée à partir de 10 échantillons réalisés dans les mêmes conditions. L'erreur expérimentale associée à chaque point est donc égale à ± 5%. Pour des raisons de lisibilité, elle n'est pas représentée sur les graphiques.

Le mode opératoire permettant l'obtention des isothermes d'adsorption se divise en 3 parties. La détermination du rapport solide/solution, puis du temps d'équilibre et enfin la construction des isothermes. On peut rajouter à cela l'étude du comportement d'adsorption en fonction du pH et de la force ionique.

1. Détermination du rapport solide/solution

Pour commencer et quantifier l'adsorption il est nécessaire de fixer un rapport masse de solide sur volume de solution adéquat, afin d'éviter que le solide n'adsorbe la totalité du soluté mis à son contact. Pour cela, nous avons effectué différents tests en introduisant des quantités variables de solide pour un volume total et une concentration en arsenic constant. Durant nos expériences, des rapports solide/solution allant de 1/10ème à 1/5000ème, soit de 100 g/L à 0,2 g/L, ont été testés. Le volume de réaction total a été fixé à 40 ml. La concentration initiale en arsenic est fixée à 100 µg/L (pour les premiers essais) puis à 1000 µg/L lorsque, même en présence d'une faible quantité de solide, la totalité de l'élément est adsorbée. L'ensemble des tubes est dans un premier temps mis sur un agitateur rotatif pour une durée de 24h. Puis on procède à la séparation des deux phases avant l'analyse par ICP-MS. Une fois les résultats obtenus, un rapport présentant environ 30% d'adsorption est retenu pour la suite de l'étude. L'expression permettant le calcul de la concentration adsorbée $\%A$, est la suivante :

$$\%A = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \qquad \text{Equation 1}$$

Où C^0 représente la concentration initiale en arsenic et C correspond à la concentration d'arsenic obtenue après la période d'agitation, les deux en µg/L.

2. Détermination du temps d'équilibre

La 2ème étape du protocole consiste en la détermination pour chaque solide, du temps d'équilibre. C'est une cinétique de sorption qui permet d'identifier l'évolution de la concentration d'arsenic en solution au cours du temps. Dans ces expériences le rapport solide/solution choisi est de 20 ou 40 g/L selon le solide employé et la concentration initiale en arsenic est identique aux expériences précédentes, c'est-à-dire de 1000 µg/L (= 1ppm). La force ionique appliquée est de 0,01 M. Les temps d'agitation vont de 1h à 96h et jusqu'à 10 jours pour l'illite naturelle. Pour déterminer le temps d'équilibre, on emploie la formule à différents temps :

$$\%\Delta C = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \times 100 \qquad \text{Equation 2}$$

Où C_1 représente la concentration en arsenic au temps t_1 et C_2 correspond à la concentration en arsenic au temps t_2.

Le temps d'équilibre est atteint lorsque le taux de changement de teneurs dans le soluté est inférieur à 5% pour 24h.

3. Construction des isothermes d'adsorption.

La troisième étape du protocole consiste à former des isothermes en faisant varier les concentrations initiales en arsenic introduites, en fixant le pH, la quantité de solide (rapport choisi à l'étape 1) et le temps d'équilibre (étape 2). Les isothermes sont obtenues en traçant la quantité d'arsenic adsorbé ramené à la masse d'adsorbant (x/m), par rapport à la quantité d'arsenic restant en solution à l'équilibre :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{éq})}{m} \times V \qquad \text{Equation 3}$$

Où x représente la quantité adsorbée, m la masse d'adsorbant introduite dans le réacteur, en g, et C_0 et $C_{éq}$ représentent respectivement les concentrations en µg/L d'arsenic à l'instant initial et dans le surnageant à l'équilibre et V est le volume de la solution en L.

La nature de l'adsorption ainsi que les constantes de sorption sont déterminées par comparaison des courbes obtenues avec les modèles données par Henry (linéaire), Freündlich ou Langmuir. C'est modèles sont expliqués dans le paragraphe *« Modèlisation empirique » (Chapitre 1A.IV.4.b. p35-37).*

4. Dépendance aux paramètres physico-chimiques : Force ionique et pH

Une étape supplémentaire du protocole de l'EPA consiste en la construction d'isothermes de sorption en fonction du pH aussi appelé enveloppe de sorption. Le pH a un effet direct sur l'adsorption de soluté anionique tel que l'arsenic. Il doit par conséquent être finement étudié. Le choix du pH aura, par exemple, une forte influence sur les résultats des isothermes d'adsorption en fonction de la concentration initiale.

Le principe est celui décrit dans la figure 2.6. Le pH est ajusté par ajouts d'acide (HNO_3) ou de base (NaOH). La concentration initiale en arsenic, la force ionique et la quantité de solide sont constantes quel que soit le pH. Le temps d'agitation respecté a été déterminé par les expériences de cinétique et le pH relevé à la fin de la période d'agitation. Pour observer l'influence de la force ionique en fonction du pH, trois séries d'échantillons en fonction du pH sont effectuées à 3 forces ioniques différentes.

La force ionique d'une solution peut avoir plusieurs effets directs ou indirects sur les données d'adsorption. La mesure de ces effets dépend de la concentration du sel de fond, de sa nature et de la charge des constituants. La force ionique peut affecter l'adsorption en deux points : en changeant l'activité du soluté, et en changeant l'épaisseur (et donc les propriétés) de la double couche électrique diffuse associée aux particules colloïdales. Pour rendre compte de ces éventuels effets, nous avons choisi de travailler à trois forces ioniques différentes. L'une formant un milieu dilué 0,01 M, une deuxième intermédiaire 0,1 M et une troisième formant un milieu non dilué 0,5 M.

II - Principe du coefficient de partage : le K_d

Les résultats obtenus suite à ces expériences ont été exprimés avec la notion de K_d. Le paramètre K_d permet de quantifier la distribution d'un élément trace entre phases particulaire et dissoute. C'est le facteur de proportionnalité entre la concentration de l'espèce étudiée, dans la phase solide $\left(\frac{V}{m_{solide}}\right)$ et sa concentration dans la phase liquide $\left(\frac{(C_0-C_{éq})}{C_{éq}}\right)$. L'avantage de ce paramètre est que la distribution entre l'espèce adsorbée et l'espèce en solution est indépendante de la concentration totale de l'élément analysé. Il permet également de s'affranchir de la quantité de solide utilisée et donc de comparer plusieurs expériences avec des rapports solide/solution différents. Dans cette approche tous les sites de surface interagissent de façon équivalente vis-à-vis des espèces en solution. Ce concept

macroscopique de l'interface solide/solution est très simple à utiliser mais ne permet pas de distinguer les différents processus pouvant intervenir au cours de la sorption d'un élément sur une surface solide.

L'équation permettant l'obtention du K_d est la suivante :

$$Kd = \frac{(C_0 - C_{éq})}{C_{éq}} \times \frac{V}{m_{solide}} \qquad \text{Equation 4}$$

Où, C_0 et $C_{éq}$ représentent respectivement les concentrations en mg/L d'arsenic à l'instant initial et dans le surnageant à l'équilibre, V est le volume de la solution en L et m la masse d'adsorbant introduite dans le réacteur, en g.

- Prise en compte du relargage

Le relargage d'un solide correspond à la mise en solution de l'élément d'intérêt (ici l'arsenic). Il s'agit du phénomène de lixiviation ou de désorption. Nous l'appellerons relargage lorsque cette désorption se fait dans un contexte ou l'on étudie un solide unique et connu, dans un réacteur fermé et dans des conditions maitrisées. Le relargage est mis en évidence par le deuxième blanc témoin. Lorsque le « blanc de relargage » révèle une quantité non négligeable d'arsenic, il doit être pris en compte dans le calcul final. Cette correction s'applique au calcul du K_d et au calcul des isothermes (équation 3). Lorsque la concentration relarguée C_{relarg} est supérieure à la limite de quantification de l'appareil utilisé alors la concentration initiale en arsenic (C_0) est considérée comme la somme introduite initialement (déterminé par le troisième témoin « blanc eau chargée ») plus la concentration de l'élément analysé déjà présente dans le solide :

$$C_0 = C_{eau\ chargée} + C_{relarg} \qquad \text{Equation 5}$$

L'équation du Kd en fonction du relargage devient :

$$Kd = \frac{(C_{eau\ chargée} + C_{relarg} - C_{éq})}{C_{éq}} \times \frac{V}{m_{solide}} \qquad \text{Equation 6}$$

Le calcul du relargage est fortement dépendant du pH. Lorsque les données ne sont pas dépendantes du pH, alors le C_{relarg} est issu de la moyenne de 3 échantillons témoins ayant subi les mêmes conditions expérimentales que la série analysée. En revanche, pour les séries dépendantes du pH, il faut effectuer une série d'échantillons à part. Nous obtenons donc deux

séries ayant les mêmes paramètres expérimentaux à l'exception de l'ajout d'arsenic initial (une série A de sorption avec arsenic et une série B de relargage sans arsenic). Le résultat obtenu pour la série B donne une concentration d'arsenic relarguée en fonction du pH. La courbe obtenue est simplement modélisée par une courbe de tendance polynomiale d'ordre 5, obtenu sous Excel. L'équation de cette courbe de tendance est alors utilisée pour déterminer la concentration relarguée à chaque pH de la série A d'échantillons de sorption.

III - Titrages potentiométriques

Nous avons effectué les titrages potentiométriques afin de pouvoir déterminer les propriétés acido-basiques de surfaces des solides. Ces titrages permettront de calculer le nombre de sites réactifs (impliqués dans les réactions d'adsorption) par unité de surface du solide.

Pour cela, deux suspensions sont préparées à partir d'une masse connue de solide sous forme de poudre introduite dans un flacon en PP. 40 ml d'une solution de $NaNO_3$ (à différente force ionique selon l'expérience) sont ajoutés pour fixer la force ionique. Les suspensions ainsi obtenues sont mises en agitation pour une durée déterminer par le temps d'hydratation souhaité. Le temps d'hydratation est important pour permettre au système d'atteindre l'équilibre. En présence d'argile le temps d'hydratation est principalement lié au gonflement des particules.

Après hydratation, une des deux suspensions est dosée par une solution de soude à 0,1 mol/L et la deuxième suspension par une solution d'acide nitrique à 0,1 mol/L. Chaque solution titrante est préparée au préalable avec des pastilles de NaOH ou de l'acide nitrique concentré TraceSelect®. Deux solutions témoins contenant uniquement la solution de sel de fond sont aussi titrées pour obtenir un blanc de référence côté acide et côté basique utilisant les mêmes conditions expérimentales que ci-après.

Tous les titrages sont réalisés à 25°C, grâce à l'utilisation d'un bain thermostaté et sous flux d'argon à l'aide d'un titrimètre automatique Mettler-Toledo T70, équipée d'une électrode pH de verre combinée (Mettler-Toledo DGI 115-SC). L'agitation est maintenue constante à l'aide d'une hélice contrôlée par le titrimètre et l'étalonnage de l'électrode est effectué au matin de chaque journée de titrage.

Chapitre 3. Résultats

Les sédiments et eaux de rivières étudiés dans ce travail étant en milieu oxydant, la présence d'arsenic inorganique est très majoritairement sous la forme d'arséniate. Par conséquent, l'utilisation d'arsenic dans les tests de sorption se fait par l'intermédiaire d'une solution monoélémentaire d'arsenic(V). Par souci de simplification, le mot « arsenic » sera donc utilisé pour définir l'arsenic total présent en solution, mais sous-entend l'étude des formes pentavalentes.

A - L'adsorption de l'arsenic en milieu naturel, au niveau d'une confluence.

Dans les systèmes naturels, la biodisponibilité potentielle de l'arsenic est affectée par de nombreux processus partageant les ions arsenic entre la phase dissoute et la phase solide ou particulaire. Dans un bassin versant, le partage des éléments traces sur un fond géochimique naturel est plus difficile à quantifier à cause de sa nature diffuse, par rapport à des bassins versants impactés par des activités minières (Nriagu, 1994; Smedley and Kinniburgh, 2002). Cependant, quel que soit le contexte, la répartition des éléments traces dépend de la lixiviation des sols et des sédiments. Nous verrons dans la suite de ce travail que la capacité de rétention de l'arsenic par les phases minérales dépend de la structure minéralogique de chacune des phases porteuses, mais aussi des paramètres physico-chimiques. En milieu naturel, ce sont les variations saisonnières hydrologiques, biologiques et physico-chimiques qui font varier les paramètres tels que le pH, la force ionique, les processus de réduction/oxydation, les populations microbiennes et la présence de ligands qui peuvent concurrencer l'arsenic pour les sites d'adsorption à la surface des minéraux (Bissen and Frimmel, 2003). Dans les zones d'anomalies géochimiques (c'est-à-dire des zones de fortes concentrations en arsenic, issu de sources hydrothermales ou de filon de roche riche en arsenic), en présence de fortes concentrations en arsenic, l'ensemble de ces paramètres influence les cycles de dissolution et de précipitation de phases secondaires, contrôlant ainsi la concentration d'arsenic biodisponible (Guo et al., 1997; Smedley and Kinniburgh, 2002). Les principales phases porteuses de l'arsenic, capables de son transport (cité dans le premier chapitre) sont : les oxydes et hydroxydes de fer qui ont une très forte affinité pour l'arsenic (Chapitre 4) ; et les argiles (Chapitre 3) qui ont une capacité d'adsorption et une cinétique moindre que les oxydes de fer. Cependant, les argiles représentant une grande proportion des particules constituant les sédiments, ces phases peuvent agir comme source potentielle d'arsenic en constituant des pièges à arsenic plus ou moins efficaces, puis en relarguant cet arsenic, sous forme dissoute, des sédiments vers les eaux de surface.

Les objectifs de cette partie sont donc d'identifier la distribution de l'arsenic dans les lits du Var et de la Tinée, d'évaluer les conséquences d'une confluence sur la composition chimique des eaux de surface et sur cette distribution. Dans ce but, nous avons effectué un suivi physico-chimique des eaux de surfaces afin d'observer les variations spatio-temporelles des éléments dissous entre la confluence Tinée-Var et l'embouchure. Puis nous avons étudié la composition en arsenic des sédiments autour de la confluence par des minéralisations et des tests de lixiviation en batch. L'objectif final étant d'évaluer la présence d'arsenic et la contribution des phases solides dans le transport de l'arsenic.

I - Compartiment « Eau » : caractérisation, résultats et discussion

Les données qui ont été obtenues pour l'ensemble des campagnes de prélèvement sont synthétisées en annexes 2 et 3. Elles sont complétées par des données obtenues avec la banque de données HYDRO compilées par le Ministère de l'Écologie et du Développement Durable (Annexe 5).

Les résultats que nous présenterons dans les graphiques de cette partie se focaliseront sur l'arsenic qui est l'élément que nous suivons dans cette étude.

La première campagne de prélèvement consistait à identifier les différentes concentrations d'élément traces le long de la basse vallée du Var entre la confluence de la Tinée et l'embouchure. La figure 3.1 présente les concentrations d'arsenic le long du Var et dans les trois principaux affluents du fleuve de la basse vallée.

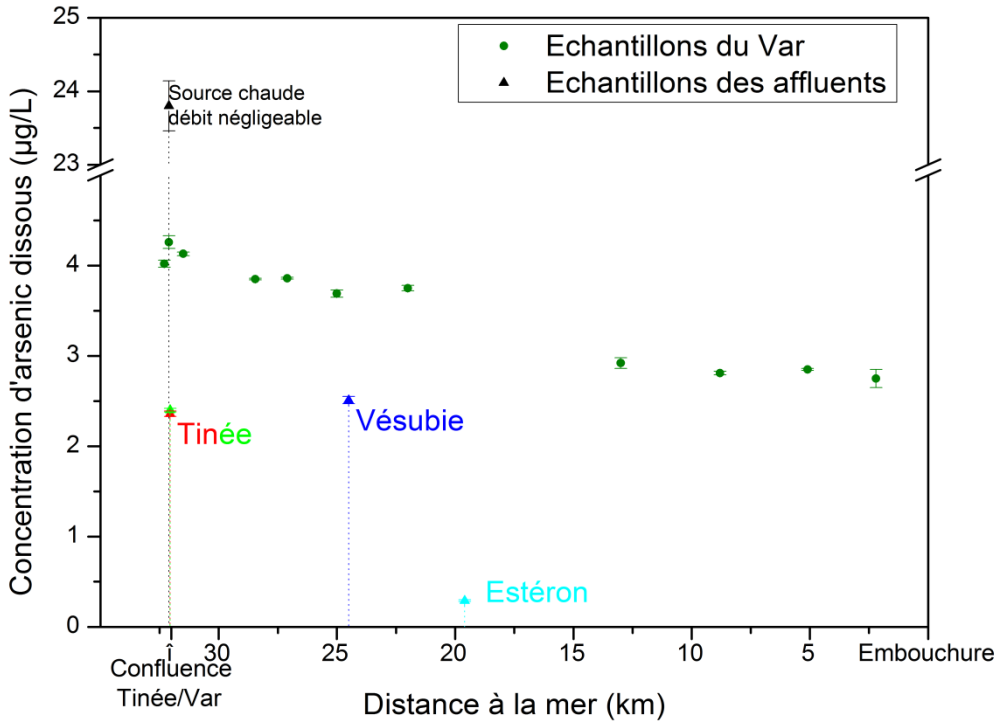


Figure 3.1 : *Concentration en arsenic dissous le long du Var et à la confluence avec chaque affluent de la Tinée jusqu'à l'embouchure, lors de la campagne du 2 Décembre 2009.*

Nous observons que la tendance générale est une diminution de la concentration en arsenic dissous le long du fleuve. Cependant, après la confluence avec la Tinée ou avec la Vésubie les concentrations mesurées augmentent légèrement. Pourtant, Tinée et Vésubie dans ce cas présentent une concentration en arsenic inférieure à celle du Var. Dans le *Chapitre 1*, figure 1.8, le suivi des concentrations d'arsenic dissous dans la Tinée met en lumière que les concentrations d'arsenic diminuent le long de la Tinée de 7,5 jusqu'à 1,2 µg/L à la confluence. Tandis que certains ruisseaux alimentant la Tinée donnent des concentrations d'arsenic de tout ordre, de moins d'1 µg/L à 130 µg/L. A la suite de ces deux observations, il est évident que le partage de l'arsenic entre le compartiment aqueux (arsenic dissous) et le compartiment solide (arsenic précipité ou adsorbé) est responsable du comportement de l'arsenic au sein de ce système fluvial. Pour s'en rendre compte, la confluence est une zone atelier de choix pour étudier l'état conservatif ou non des éléments traces.

1. Outil de modélisation graphique d'une zone de confluence.

Nous avons testé une méthode originale de détermination graphique pour mieux caractériser l'origine et l'éventuelle mobilisation ou libération des éléments traces lors du mélange des eaux de surface dans une confluence. Pour rappel, les éléments conservatifs sont

ceux qui ne changent pas de phases durant leur transport (ils respectent les lois de dilution) tandis que les éléments non conservatifs sont sujets aux phénomènes de piégeage et remobilisation entre la phase particulaire et la phase dissoute.

Pour les éléments conservatifs, les concentrations et débits de deux rivières qui se mélangent sont représentés par :

$$Q_1 \times C_1 + Q_2 \times C_2 = Q_3 \times C_3 \qquad \text{Equation 7}$$

où les indices $_1$ et $_2$ représentent les deux rivières formant la confluence tandis que l'indice $_3$ représente la résultante du mélange. Q est le débit de chaque rivière en m^3/s et C la concentration en élément en µg/L.

A la suite de cette équation, une relation linéaire est établie entre le rapport de concentration C_1/C_3 et C_2/C_3. La relation devient alors :

$$\frac{C_1}{C_3} = -\frac{Q_2}{Q_1} \times \frac{C_2}{C_3} + \frac{Q_3}{Q_1} \qquad \text{Equation 8}$$

En accord avec cette nouvelle équation, les éléments conservatifs représentés graphiquement par C_1/C_3 en fonction de C_2/C_3 définissent une droite passant obligatoirement par le point (1 ; 1). Les intersections avec l'axe des abscisses et l'axe des ordonnés est respectivement formé par les rapports de débits Q_3/Q_2 et Q_3/Q_1 (Figure 3.2).

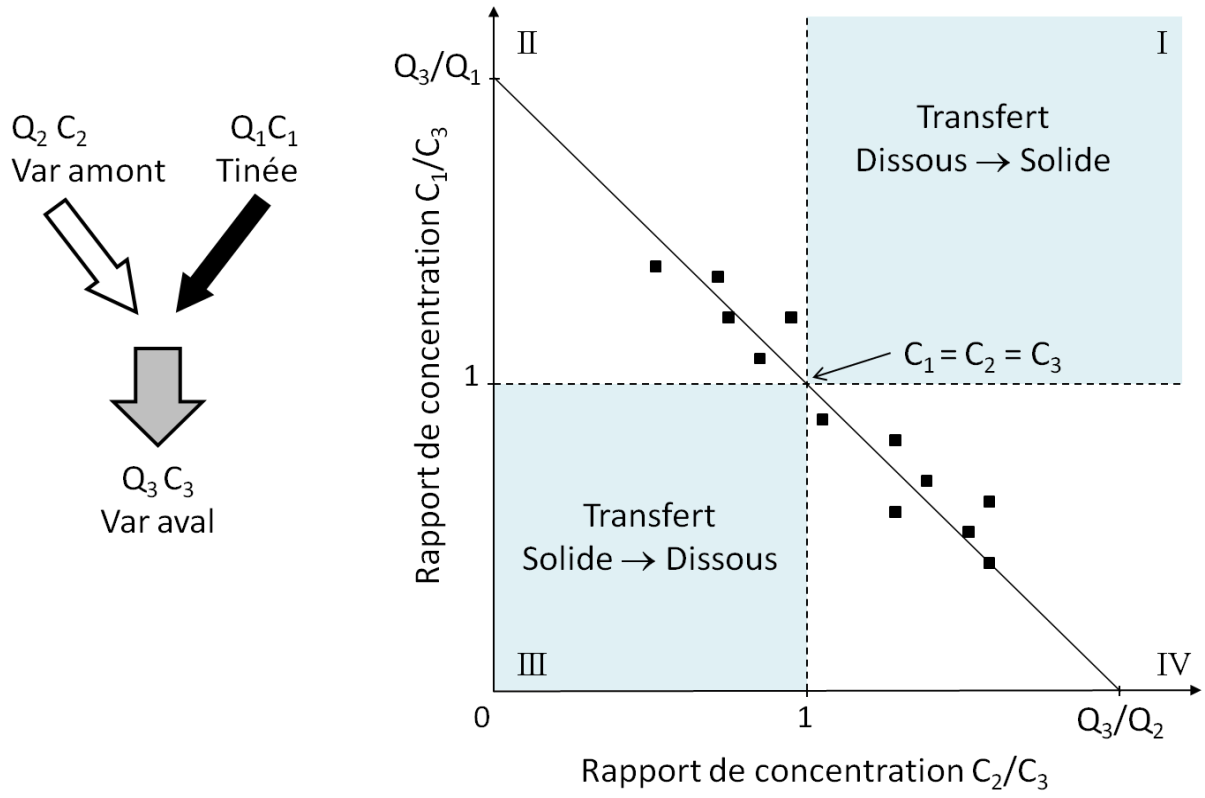


Figure 3.2 : *Graphique de mélange théorique. Les cadrans I et III, en bleu, représentent les domaines de non-conservativité. Les points noirs représentent des rapports de concentration théoriques s'alignant sur une droite qui définit les éléments conservatifs.*

Lorsqu'un élément est conservatif, si $C_3 > C_1$, nous devrions avoir $C_2 > C_3$ et donc $C_1/C_3 < 1$ et $C_2/C_3 > 1$. Par conséquent, les éléments conservatifs seront dans les cadrans II et IV. A l'opposé, lorsqu'un élément rentre dans les deux autres cadrans I et III, cela signifie qu'il n'est pas conservatif lors du mélange, qu'il y a un transfert entre les phases solide et liquide. Lorsqu'un élément non conservatif est localisé dans le cadran I, cela signifie que le transfert provient de la phase dissoute vers la phase solide (par précipitation ou par sorption), et à l'inverse (par dissolution ou désorption) lorsque l'élément se retrouve dans le cadran III. Ce diagramme nous donne donc des informations sur les processus qui se déroulent lors d'une confluence.

2. Cas de la confluence Var - Tinée

La figure 3.3 présente les diagrammes de mélange formés à partir des 4 campagnes de prélèvements d'éléments traces dissous sur la confluence. Pour la dernière campagne du 7 Novembre seul l'arsenic a été analysé.

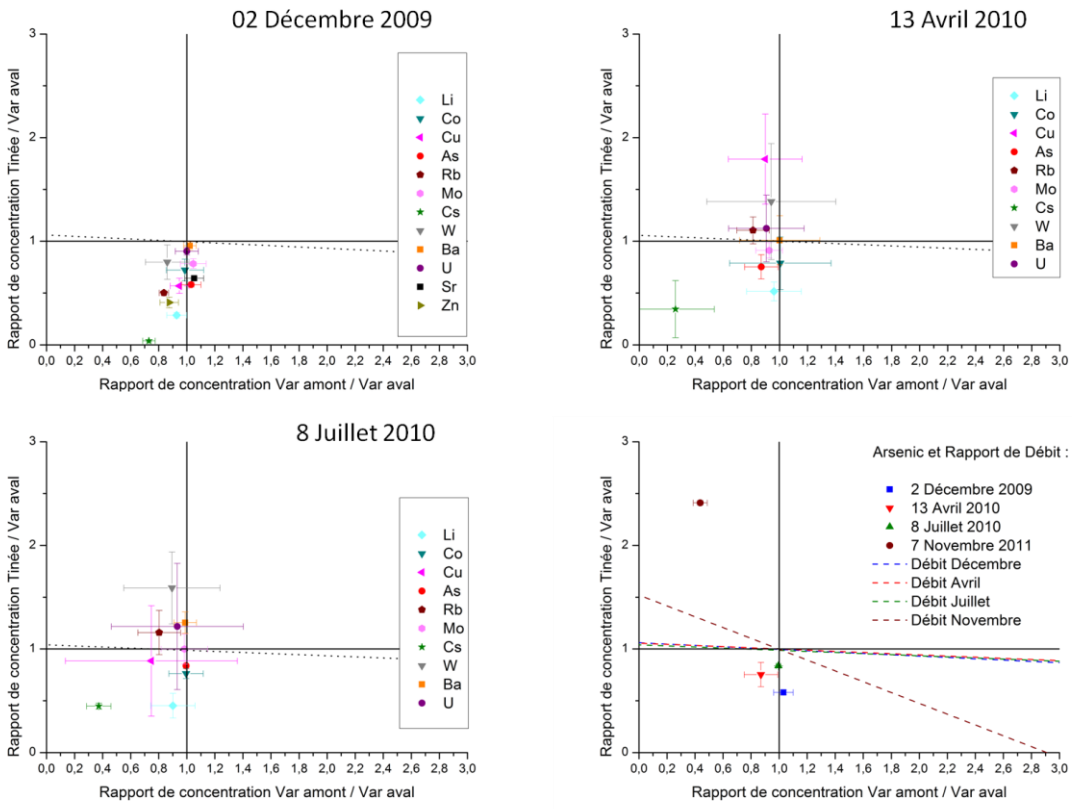


Figure 3.3 : *Graphique de mélange pour 3 campagnes de prélèvement. Les points de couleurs représentent les rapports de concentration des différents éléments analysés, les lignes pointillées représentent les rapports de débit en fonction du jour de prélèvement. Le quatrième graphique synthétise les données pour l'arsenic pour 4 campagnes de prélèvements ainsi que chaque rapport de débit.*

Ces graphiques de mélange donnent pour information que les comportements de chaque élément varient en fonction de la période hydrologique (à mettre en relation avec les débits et la charge en particules tableau 3.1). Les points remarquables sont notamment l'uranium et le baryum qui ont un comportement semblable. Selon ces graphiques, ce sont les deux éléments qui montrent le comportement le plus conservatif. Le baryum notamment est connu pour être un élément trace lithophile dont les concentrations ont uniquement une origine naturelle (Grosbois et al., 2007), sans lien direct, il semble également être référent en ce qui concerne les éléments conservatifs. A l'opposé, le Cs est l'élément qui s'écarte le plus du point (1 ; 1), il est donc non conservatif. Lors des trois campagnes de prélèvement le Cs était en plus grande concentration dans le Var aval que dans les deux affluents Tinée et Var amont, ceci suggère un processus de désorption du césium à la confluence. Une telle mobilité du césium a déjà été établie par Oscarson et al. (1987). Afin de contraster l'écart indéniable que l'on

retrouve entre le césium et les autres éléments non conservatif, il est à noter que les concentrations de Cs sont les plus basses concentrations (de 0,02 µg/L à 0,5 µg/L) que nous ayons obtenues parmi l'ensemble des données validées (le plomb notamment a été écarté, car les variations de concentration étaient inférieures à 0,02 µg/L).

Les points liés à l'arsenic se retrouvent, pour les 3 premières campagnes de prélèvement, en dessous de la droite de conservativité. Nous notons également que les rapports de concentration entre Var amont et Var aval sont égaux à 1. Cependant, la Tinée présente une concentration inférieure à celle du Var (rapport <1), par conséquent soit le comportement de l'arsenic est proche de la conservativité (faible débit de la Tinée n'impactant pas la concentration d'arsenic du Var), soit le déficit d'arsenic dissous dans la Tinée est compensé par une désorption de l'arsenic présent sur les particules en suspensions charriées par les deux rivières durant la période de mélange. Pour l'échantillon prélevé le 7 Novembre 2011 (quatrième graphique), nous observons que la ligne représentant la conservativité en fonction des débits possède une pente bien supérieure aux cas précédents. Il s'agit en effet d'une période de crue où le débit de la Tinée représente la moitié de celui du Var amont (tableau 3.1). Les conséquences sur l'arsenic sont opposées aux observations précédentes, le point formé par les rapports de concentration est en dessus de la ligne de conservativité. Selon notre méthodologie, nous pouvons donc présager qu'une partie de l'arsenic est retenue par la phase solide. L'apport en arsenic du Var amont est de 0,43 µg/L tandis que celui de la Tinée est de 2,36 µg/L. Après le mélange, la concentration d'arsenic est de 0,98 µg/L. Le calcul du budget c'est-à-dire le calcul du bilan de masse (concentration × débit) d'arsenic en période de crue donne une indication sur la perte d'arsenic dans la phase dissoute (tableau 3.2).

Aux périodes de basses eaux, pour tenter d'écarter l'hypothèse d'un phénomène de désorption des particules en suspension par rapport à une simple conservation par loi d'action de masse, nous pouvons également faire appel aux budgets d'arsenic (tableau 3.2) et aux observations faites sur la charge particulaire (tableau 3.1) lors de la campagne de prélèvement.

Tableau 3.1 : *Débit et charge en particules de chaque rivière lors des campagnes de prélèvement. - : absence de particules, + : charge particulaire faible, ++ : forte charge particulaire, +++ : crue, charge particulaire très importante.*

Date de prélèvement	**Débit (m^3/s)**			**Charge en particules**	
	Var amont	Tinée	Var aval	Var	Tinée
02/12/2009	25,1	1,62	26,72	+	-
13/04/2010	31	1,75	32,75	++	-
08/07/2010	38,9	1,64	40,54	+	+
07/11/2011	151	79	230	+++	+++

Tableau 3.2 : *Budget d'arsenic issu des débits de chaque rivière et des concentrations mesurées pour chaque campagne de prélèvement.*

Budget en arsenic (mg. s^{-1})			
Date de prélèvement	$Q_1C_1 + Q_2C_2$		Q_3C_3
02/12/2009	98,75	=	98,86
13/04/2010	65,99	<	76,31
08/07/2010	162,73	≈	164,59
07/11/2011	251,07	>	225,4

Ces deux tableaux permettent de compléter nos observations précédentes en remarquant que la charge en particules joue un rôle important dans le budget de l'arsenic. En effet, en période de basses eaux où la Tinée possède un débit plus de 15 fois inférieur à celui du Var, lorsque la charge particulaire est faible et équivalente, le budget d'arsenic est équilibré. En revanche lorsque le Var présente une charge particulaire nettement supérieure à celle de la Tinée (échantillonnage de 13 Avril) alors le budget d'arsenic est déséquilibré en faveur du Var aval. Ceci signifie que le comportement de l'arsenic est proche de celui d'un élément conservatif, mais pour atteindre ces résultats, dans la zone de mélange, une partie de l'arsenic particulaire doit être remobilisé pour aller dans la phase dissoute. En ce qui concerne la période de crue de début novembre 2011, les charges particulaires sont très importantes pour chacune des rivières et le budget en arsenic obtenu est déficitaire à la suite de la zone de mélange. Par conséquent et tel que le suggère le diagramme de mélange, l'arsenic dissous apporté par la Tinée semble bien être adsorbé sur les particules charriées par le fleuve Var.

3. Discussion

Pour replacer notre zone d'étude dans un contexte mondial, il est intéressant de constater que la concentration en arsenic dissous dans le fleuve Var est supérieure aux concentrations moyennes observées pour d'autres rivières non polluées directement (mines, industries…) et supérieure à la moyenne mondiale (Tableau 3.3). De plus, la Tinée, que nous n'avons pas étudiée sur sa longueur, est une rivière qui présente des concentrations en arsenic de 2 à 15 µg/L en fonction de la distance à la source. Par ailleurs, selon l'INERIS (Bisson et al., 2006), il est défini une concentration dite : « Concentration sans effet prévisible pour l'environnement » (PNEC : predicted no-effect concentration) qui fixe pour l'arsenic une valeur seuil de 4,4 µg/L. Cette valeur est considérée comme le fond géochimique naturel n'ayant pas d'effets écotoxicologiques.

Tableau 3.3 : *Concentration en arsenic dissous dans plusieurs rivières du monde (µg/L)*

Rivière	Arsenic	Référence
Garonne	2,14	Masson et al. (2007)
Dordogne	1,05	
Isle	2,82	
Changjiang	0,82	Rapporté par Elbaz-Poulichet et al. (1996)
Huanghe	2,02	
St Laurent	0,54	
Lena	0,15	
Rhône	1,95	
Var	3,28	Cette étude
Moyenne mondiale	1,7	Rapporté par Elbaz-Poulichet et al. (1996)

Les données que nous avons recueillies, pour le fleuve Var et son affluent la Tinée, sont proches ou dépassent cette concentration seuil. Cependant pour une même rivière les variations de concentration en arsenic peuvent être très importantes, en fonction des conditions hydrologiques. La littérature ainsi que nos observations sur le terrain nous ramènent à relier les variations de concentrations en arsenic, à la quantité de matières en suspension transportées, ainsi qu'à leur nature. Nous avons donc, par nos analyses, étudié les concentrations d'arsenic en solution et particulaire aux trois points caractérisant une confluence. Cette approche nous permet d'appréhender les processus et les facteurs influençant le transport de l'arsenic entre les deux compartiments, solide et dissous. Grâce à cela nous aurons une idée plus précise de la concentration et de la mobilité de l'arsenic qui

dans ce système pourrait avoir des conséquences sur l'exploitation de la ressource et l'environnement.

Les anomalies observées dans les profils longitudinaux établis en amont de ce travail de thèse (Féraud et al., 2009) laissaient à penser que l'arsenic – présent dans des concentrations supérieures aux normes en certains lieux et en quantité infinitésimale en d'autres lieux – faisait état d'un comportement non conservatif. Le suivi des concentrations d'arsenic dissous, le long du Var (Figure 3.1) et de la Tinée, durant l'hiver 2009, confirme une diminution au fil de ces cours d'eau. De plus, à la suite d'une confluence, la concentration en arsenic du fleuve Var peut être supérieure aux concentrations relevées dans les deux affluents. Pour compléter nos relevés, nous avons mis en place un outil de modélisation graphique des zones de confluence permettant, grâce aux concentrations d'élément dissous et au débit des cours d'eau, d'estimer la conservativité de chaque élément analysé. Les résultats (Figure 3.3) indiquent que la migration de l'arsenic d'un compartiment à l'autre est fonction de la période hydrologique – correspondant à des débits et des charges en matières en suspension distinctes. Selon notre méthodologie, en période de basses eaux, lorsque le débit de la Tinée est 15 fois inférieur à celui du Var, l'arsenic suit un comportement qui peut être considéré comme étant proche de la conservativité. Les hypothèses émises sont donc que le faible débit de la Tinée n'impacte pas la concentration totale d'arsenic dissous du Var, ou que le déficit en arsenic de la Tinée est compensé durant le mélange par un processus de désorption des sédiments charriés par le Var. Pour distinguer une hypothèse de l'autre, nous avons mis en évidence les débits et charge en particules ainsi que le budget d'arsenic exporté (Tableau 3.1 et 3.2). Les conclusions obtenues indiquent que lorsque la charge particulaire est faible, alors le budget en arsenic est équilibré et donc nous sommes dans un cas proche de la conservativité. En revanche si la charge particulaire est asymétrique et déficitaire pour la Tinée alors le budget d'arsenic est déséquilibré en faveur du Var aval, par conséquent l'hypothèse d'une remobilisation vers le compartiment eau de l'arsenic fixé sur des particules dans la zone de mélange peut être avancée.

La période de crue, marquée par de forts débits et des charges en particules très importantes pour chaque rivière, révèle des concentrations en arsenic dissous après le mélange qui sont inférieures à celles obtenues pour le Var amont et la Tinée. Cette observation implique un changement de phase pour l'arsenic qui est assimilé à un processus d'adsorption sur les sédiments transportés.

La conservativité ou non d'un élément chimique n'est pas universelle. Elle dépend de la composition géochimique et physico-chimique du milieu. Elbaz-Poulichet et al.(1996) estiment que l'arsenic, le cuivre, le nickel et le plomb sont conservatifs dans la zone de mélange de l'estuaire du Rhône, puis, que les concentrations de ces éléments traces dans la phase particulaire décroissent jusqu'à la mer. Johannesson et Tang (2009) présentent leurs résultats issus d'une étude sur une eau souterraine en milieu oxique dont le pH est supérieur à 8. Ils rapportent que l'arsenic est conservatif dans leur condition d'étude, car il est contrôlé par les interactions eaux/roches (c'est-à-dire dissolution des verres volcaniques présents dans leur aquifère, oxydation de sulfures et désorption des surfaces minérales) qui impliquent donc une libération de l'arsenic présent sur les phases solides. Ren et al. (2010) rapportent que le comportement de non-conservativité des éléments dans les zones de mélange est également lié à l'agrégation/coagulation des colloïdes et pour partie à la sédimentation des particules en suspension. Ce qui, selon leurs conclusions, peut engendrer une masse importante de contamination stockée dans les sédiments de rivière et qui peuvent avoir une importante implication sur l'environnement. Pour Masson et al. (2007), le budget en arsenic de la Garonne et de ses rivières affluentes est non conservatif en lien direct avec la température de l'eau et le rapport flux d'eau/charge en particules. La température joue un rôle sur l'activité phytoplanctonique (augmentation de la phase particulaire) qui peut adsorber l'arsenic dissous et à l'opposé la température contribue au développement de certaines bactéries capable de réduire As(V) en As(III) entrainant ainsi la libération d'arsenic dans la fraction dissoute. Le caractère torrentiel du système fluvial que nous étudions – fortement oxygéné, à forte pente – ne nous mène pas à penser que le phytoplancton ou les bactéries puissent jouer un rôle dans le transport de l'arsenic dans le bassin versant du Var et particulièrement à la confluence. Toutefois, c'est une donnée supplémentaire observée par plusieurs auteurs cités par Masson et al. (2009) qui peut être pris en compte dans des systèmes lotiques tels que celui de la Garonne ou d'autres rivières à faibles pentes.

II - Compartiment « Sédiment » : caractérisation, résultats et discussion.

1. Composition minéralogique et chimique

a. Caractérisation par Diffraction de Rayons X

L'étude de l'arsenic dissous ne suffit pas à interpréter son comportement au sein de la confluence. Pour compléter ces données, nous avons également étudié les particules solides

charriées par chaque rivière. Nous avons donc caractérisé par diffraction des rayons X, les différentes phases minérales constituant les sédiments et matières en suspension.

Les échantillons analysés ont été prélevés lors de chaque campagne de prélèvement et sont analysés soit directement sur filtres pour les MES soit en poudre pour les sédiments. Les résultats présentés dans le tableau 3.4 donnent les différentes phases minérales qui ont pu être identifiées à partir des diffractogrammes obtenus (Annexe 7) et de la base de données (ICDD, International Center for Diffraction Data) du logiciel du diffractomètre utilisé.

Tableau 3.4 : *Synthèses des phases minérales identifiées par DRX sur les échantillons de MES et sédiments du Var et de la Tinée. La marque « - » indique qu'il n'y a pas eu d'échantillonnage.*

	Prélèvement 02/12/2009	**Prélèvement 13/04/2010**	**Prélèvement 07/07/2010**	**Prélèvement 07/11/2011**
Var amont	-	Quartz Calcite et Dolomite Muscovite	Quartz Calcite Muscovite Chlorite	Quartz Calcite Muscovite Vermiculite
Tinée	**-**	Calcite Quartz	Quartz Calcite Muscovite Illite Chlorite	Quartz Calcite Muscovite Chlorite Vermiculite
Var aval	Quartz Calcite Muscovite Chlorite Montmorillonite	-	Quartz Calcite Muscovite Chlorite Montmorillonite	Calcite Muscovite Chlorite Quartz

Il est nécessaire de rappeler que la démarche d'identification des phases minérales cristallines par DRX sur un échantillon naturel est sujette à l'appréciation de l'utilisateur. Par conséquent, les résultats obtenus représentent les phases cristallines majeures discernées dans chaque échantillon. Il est également à noter qu'une phase cristalline dont la concentration totale est inférieure à 5 % de l'échantillon ne sera pas visible dans les résultats.

Les informations apportées par le tableau 3.4 indiquent que quartz et calcite sont les phases minérales majoritaires, même en présence de très faible charge particulaire telle que celle de la Tinée en avril 2010. Et, lorsque la charge particulaire augmente, les phases minérales

retrouvées sont principalement composées d'argiles (muscovite, illite, kaolinite et montmorillonite) et de chlorite (argile riche en fer) pour l'ensemble des rivières et des lieux de prélèvement étudiés. Aucune phase cristalline pouvant être attribuée à des oxydes métalliques n'a été retrouvée lors des analyses DRX. Ceci indique que les échantillons étudiés ont une teneur en oxydes métalliques inférieure à 5% et/ou que ces oxydes métalliques sont sous forme amorphe et donc non détectable par DRX.

La composition minéralogique des sédiments est un facteur prépondérant favorisant ou non la rétention de l'arsenic. Pour continuer la caractérisation de nos sédiments et notamment la présence d'oxydes de fer amorphe, nous avons étudié la composition minéralogique après dissolution totale des sédiments.

b. Caractérisation chimique par minéralisation

La teneur totale en éléments chimiques, comprenant les concentrations en éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Si) a été déterminée pour chaque échantillon préalablement séché par lyophilisation puis tamisé. La fraction employée pour la minéralisation de chacun de ces sédiments est la fraction la plus fine, c'est-à-dire inférieure à 56 µm. Les quantifications sont effectuées par ICP-OES après minéralisation du sédiment par attaque acide. La validité de la méthode analytique a été vérifiée par l'analyse d'un matériau de référence certifié IAEA-433 (Annexe 6).

Le tableau 3.5 donne les valeurs pour différents sédiments de la confluence pour deux périodes de prélèvement. Les sédiments Tinée, Tinée $_{rose}$, et Tinée $_{jaune}$ représentent des prélèvements en un même lieu (Figure 3.4). Ces 3 échantillons ont été prélevés à cause de leur couleur. En effet, en un même lieu les sédiments déposés par la légère crue de la veille n'ont pas la même couleur, il semblait donc intéressant de les caractériser pour découvrir s'ils avaient une composition différente capable de faire varier la quantité d'arsenic piégé par exemple.



Figure 3.4 : *Photographie du lieu de prélèvement sur la Tinée. Échantillonnage de sédiments rose, jaune et brun.*

Tableau 3.5 : *Concentration multi élémentaire des sédiments de la confluence en Juillet 2010 et Novembre 2011 après minéralisation.*

Unité	Analyte	Juillet 2010					Novembre 2011		
		Var amont	Tinée	Var aval	Tinée $_{rose}$	Tinée $_{jaune}$	Var amont	Tinée $_{rose}$	Var aval
g/kg	Aluminium	27,6	46,9	26,2	43,9	43,1	24,2	25,0	29,0
	Calcium	122,0	87,2	160,9	66,7	77,3	168,4	149,9	160,9
	Fer	26,8	29,7	23,9	36,7	34,3	20,4	22,2	20,0
	Potassium	11,7	32,6	11,6	30,7	29,4	12,5	17,1	15,3
	Magnésium	7,1	14,4	10,2	13,1	14,8	6,7	10,4	8,3
	Silicium	148,8	179,1	136,7	178,2	171,3	122,6	125,6	118,1

Tableau 3.6 : *Composition en taux d'oxyde des minéralisats de sédiment de la confluence.*

Unité	Analyte	Juillet 2010					Novembre 2011		
		Var amont	Tinée	Var aval	Tinée $_{rose}$	Tinée $_{jaune}$	Var amont	Tinée $_{rose}$	Var aval
% oxyde	Al_2O_3	5,20	8,84	4,94	8,27	8,14	4,57	4,71	5,48
	CaO	17,18	12,28	22,66	9,39	10,89	23,72	21,12	22,66
	Fe_2O_3	4,13	4,56	3,68	5,64	5,28	3,14	3,41	3,08
	K_2O	1,41	3,92	1,39	3,70	3,55	1,50	2,06	1,84
	MgO	1,18	2,40	1,70	2,18	2,46	1,12	1,73	1,38
	SiO_2	32,34	38,93	29,72	38,74	37,25	26,65	27,30	25,67

Le tableau 3.6 indique que comme pressenti lors de l'échantillonnage la concentration en fer dans les sédiments de la Tinée augmente en fonction de la couleur, Tinée < Tinée $_{jaune}$ < Tinée $_{rose}$, soit respectivement 4,56 ; 5,28 et 5,64 %. La part de fer dans nos échantillons est supérieure dans Tinée $_{rose}$ et Tinée $_{jaune}$ que dans le Var. Ce qui peut être traduit par un changement d'état d'oxydation ou interprété comme une augmentation de la quantité d'oxydes de fer amorphe, induisant ainsi les différentes couleurs aux sédiments. Ces résultats confirment ceux de DRX sur le fait que les concentrations en fer ne sont pas dominantes, ni cristallisées. Toutefois 5% d'oxyhydroxydes de fer amorphe ne seraient pas visibles par DRX et ont une réactivité vis-à-vis de l'arsenic très importantes.

Lorsque l'on compare les valeurs des sédiments de Tinée entre Juillet 2010 et Novembre 2011, nos résultats donnent une composition géochimique en éléments majeurs qui est variable selon la période hydrologique de prélèvements. Pour expliquer ces signatures géochimiques différentes, nous ne pouvons que revenir à la définition de la charge particulaire dans un cours d'eau, qui est la résultante de l'érosion du bassin versant que draine la rivière. Ces signatures géochimiques sont donc fonction de la localisation des intempéries qui érodent un sous-bassin versant de la Tinée, géologiquement, très diversifié. Le bassin versant de la Tinée étant formé par plusieurs formations géologiques cette hypothèse peut être avancée pour la signature géochimique des particules ainsi que pour la couleur des sédiments puisqu'une partie du bassin versant est composée de pélites rouges. En revanche, la géologie du sous-bassin du Var amont est essentiellement constituée de roche sédimentaire, ce qui induit une composition géochimique présentant moins de variations entre les deux périodes hydrologiques.

Concernant l'impact de la confluence, la composition chimique des particules prélevées reflète quelques anomalies remarquables. En juillet 2010 tout d'abord, la concentration de calcium augmente dans les sédiments du Var aval par rapport au Var amont alors qu'elle est faible dans la Tinée. A l'opposé les concentrations en Fe, Si et Al dans les sédiments, diminuent dans le Var aval alors qu'elles sont plus fortes dans la Tinée que dans le Var amont. En Novembre 2011, les compositions chimiques de chaque échantillon sont assez proches, indiquant un fort brassage des particules ainsi qu'une composition de la Tinée issue de terrain sédimentaire, c'est-à-dire d'origine identique que la charge particulaire du Var. Ces observations permettent de constater que pour certains éléments majeurs il y a une anomalie qui pourrait indiquer un changement de phases c'est par exemple le cas pour le calcium ou le

fer. Toutefois nous ne pouvons pas discriminer un artefact lié au sous-échantillonnage en lien avec l'hétérogénéité (minéralogique et géochimique) de nos sédiments.

c. Lixiviation

En parallèle des expériences de minéralisation, nous avons effectué des tests d'extraction qui permettent de déterminer les concentrations d'arsenic extractibles de nos sédiments. Ces tests n'apportent pas d'interprétation géochimique précise sur le comportement physico-chimique qui contrôle le relargage du contaminant, mais permettent d'estimer dans notre cas la contamination potentielle d'arsenic qui peut avoir lieu lors de variations physico-chimiques.

La fraction disponible de la concentration totale en polluant se rapporte à la quantité libérable depuis la phase solide, excluant celle qui est immobilisée par incorporation dans les phases minérales vitreuses, amorphes ou stables géologiquement (Garrabrants, 1998). Si l'on se réfère aux extractions séquentielles étudiées par d'autres auteurs, cette fraction disponible inclut les fractions soluble, échangeable et adsorbée de manière spécifique ou physique. Ces tests d'extractions simples ont été appliqués avec pour principal objectif l'obtention d'une « échelle d'extractibilité ». Les résultats de ces extractions simples (respectivement à l'eau ultra pure puis à l'acide phosphorique à différentes concentrations) fournissent une estimation quantitative de la disponibilité des polluants des sédiments sans faire intervenir de facteur temps.

Les propriétés chimiques du phosphore proches de celles de l'arsenic (Smith et al., 1998) ; la formation d'oxyanions d'arséniates et de phosphates pour les états d'oxydation (+V) observée pour les deux éléments ; les constantes de dissociation de l'acide arsénique et de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) très proches ; et leur charge identique dans les gammes de pH similaires font que ces deux espèces chimiques sont en compétition pour les sites d'adsorption disponibles dans les sédiments (Mamindy-Pajany et al., 2010). Cornu et al. (2004), définissent l'arsenic labile d'un sol comme la fraction extraite par la solution de phosphates. Dans nos expériences, la fraction extraite par la solution d'acide phosphorique 1 M représente le maximum d'arsenic mesuré. L'extraction simple à l'acide phosphorique (0,3M) est selon Montperrus et al. (2002), la meilleure technique pour lixivier, dans les sédiments, l'arsenic échangeable s'il est lié aux formes ou au solide acido-soluble. Les concentrations ainsi obtenues sous-estiment la quantité totale d'arsenic contenu dans le

sédiment puisqu'elles ne prennent pas en compte l'arsenic lié à la matrice sédimentaire. En revanche, cette technique permet de s'affranchir de la perte d'arsenic non quantifiable lié à la génération d'hydrure lors de la minéralisation par attaque totale.

Tableau 3.7 : *Concentration d'arsenic (mg/kg) dans des lixiviats de sédiments de rivière par de l'eau ultra pure et de l'acide phosphorique. « nd » : non déterminé.*

Granulométrie	Concentration d'acide phosphorique (en M)	Juillet 2010					Novembre 2011		
		Var amont	Tinée	Var aval	Tinée $_{rose}$	Tinée $_{jaune}$	Var amont	Tinée $_{rose}$	Var aval*
Total	0 M	0,02	0,16	0,06	0,21	0,23	0,03	0,18	0,05
	0,001 M	0,68	1,68	0,35	1,11	1,33	0,40	0,90	0,99
	0,01 M	0,79	2,13	0,36	1,41	1,71	0,45	1,03	nd
	0,1 M	nd	4,25	1,30	4,02	3,60	0,75	2,55	1,47
	1 M	3,85	20,11	8,80	11,31	13,94	7,19	10,80	0,09
105 µm < Fraction B+C < 177 µm	0 M	0,05	0,19	0,09	0,15	0,11	0,06	0,20	
	0,001 M	0,24	1,27	0,55	1,00	1,84	0,32	0,73	
	0,01 M	0,30	1,66	0,67	nd	nd	0,39	0,93	
	0,1 M	0,30	2,79	0,91	2,55	5,04	0,44	1,39	
	1 M	2,10	10,82	5,71	nd	nd	3,95	9,44	
Fraction G < 56 µm	0 M	0,00	0,08	0,02	0,09	0,13	0,02	0,09	Identique à Fraction Totale
	0,001 M	0,25	2,81	1,13	2,43	2,66	0,60	0,97	
	0,01 M	0,50	3,11	1,28	2,85	4,14	0,58	1,20	
	0,1 M	0,59	5,45	nd	5,89	5,78	0,93	2,14	
	1 M	7,01	43,97	12,59	27,77	44,33	8,03	10,89	

* Les données présentées pour le Var aval sont amputées de la série à 0,01M, car la quantité d'échantillons récoltée n'était pas suffisante pour pouvoir réaliser l'expérience complète. De plus, cet échantillon Var aval de Novembre 2011 est un échantillon de particules en suspension récupéré par décantation de l'eau brute prélevée dans des conditions extrêmes sur le terrain. En conséquence de son origine, la totalité de cet échantillon est d'une granulométrie inférieure à 56µm. C'est pourquoi il n'existe pas de données pour les fractions supérieures.

Le tableau 3.7 représente les concentrations en arsenic dans la fraction totale et deux fractions granulométriques étudiées. Nous observons que la présence d'arsenic est fonction de la granulométrie, ce sont les échantillons composés des fractions les plus fines qui sont les plus concentrés en arsenic. La fraction totale présentant logiquement des concentrations intermédiaires entre les fractions grossière et plus fine. Lorsque nous comparons les deux

périodes hydrologiques, c'est la période de basses eaux de juillet 2010 qui présentent des concentrations en arsenic supérieures à la période de crues de Novembre 2011. Nous apportons donc ici l'information complémentaire montrant que dans la période de basses eaux les sédiments contiennent plus d'arsenic que durant la période de crue. Ce qui s'accorde avec l'hypothèse avancée suite à l'étude des courbes de mélange indiquant que durant les périodes de basses eaux l'arsenic contenu dans les sédiments aurait tendance à se désorber. Cette tendance est certainement liée à la faible quantité de particules et donc à la capacité de lixiviation de la rivière tel que l'on peut l'observer dans l'expérience de lixiviation à l'eau ultra pure (tableau 3.7 ; 0 M).

Suite aux lixiviations, les concentrations les plus fortes au sein de la confluence sont retrouvées dans la Tinée. Les sédiments Tinée et $Tinée_{jaune}$ libérant une concentration équivalente d'arsenic et supérieure à celle de $Tinée_{rose}$. Pour chaque granulométrie, en Juillet 2010, les sédiments de la Tinée contiennent plus d'arsenic que ceux du Var aval qui en contiennent eux-mêmes plus que le Var amont. Par conséquent, la concentration d'arsenic contenue dans les sédiments du Var aval sont bien la résultante d'un mélange. Il est cependant impossible de distinguer si la concentration obtenue dans les sédiments du Var aval est la résultante de procédés géochimiques du type désorption / réadsorption ou dissolution / précipitation, c'est-à-dire l'obtention d'un sédiment dont la concentration en arsenic serait homogène ou si nous sommes en présence d'un mélange de sédiments hétérogène (Var + Tinée) qui présenterait des concentrations en arsenic différentes selon le sous-échantillonnage. La répartition de l'arsenic entre les rivières est également différente entre les périodes de crue et la période de basses eaux. Lors du phénomène de crue, c'est le Var aval qui est moins concentré en arsenic que le Var amont, les sédiments de la Tinée étant toujours les plus concentrés en arsenic. Les deux rivières apportent donc une concentration en arsenic particulaire plus forte que celle retrouvée après le mélange. En conséquence, cette faible quantité d'arsenic relevée dans les sédiments du Var aval est un signe révélateur de la désorption des particules charriées en période de crues, c'est-à-dire d'une lixiviation des sédiments superficiels.

Les observations tirées de nos résultats (Tableau 3.7) montrent que les fractions solubles (lixiviation à l'eau ultra pure) fournissent des concentrations en arsenic très faible comprises entre 0,4 et 4,7 µg/L. Puis la quantité d'arsenic libéré en solution s'accroit avec l'augmentation de la concentration en acide phosphorique employé. Les concentrations

maximales en arsenic sont obtenues pour la plus forte concentration en acide phosphorique. Ces données peuvent être directement mises en relation avec la capacité de lixiviation de chaque solution employée. En effet, plus la solution sera concentrée, plus son pH sera faible et plus elle aura la faculté de dissoudre et dégrader le sédiment. Par conséquent, la quantité d'arsenic libéré sera dépendante de son affinité minéralogique.

Les concentrations en éléments majeurs dans les lixiviats de chaque échantillon (Annexe 10) permettent d'identifier l'impact des solutions d'acide phosphorique sur la dégradation du sédiment au cours de la lixiviation. On peut y observer, pour la fraction totale, que les concentrations d'Al, Ca, Fe, K, Mg, Si et d'arsenic sont les plus élevées lorsque nous utilisons une solution de lixiviation d'H_3PO_4 1M. Pour les solutions moins concentrées (0 ; 0,001 ; 0,01 et 0,1M), la lixiviation des sédiments n'entraine peu ou pas d'Al et de Fe tandis qu'on observe des concentrations croissantes de K, Si, Mg et Ca. Les diagrammes de corrélations entre éléments majeurs et arsenic (figure 3.5) indiquent une adéquation entre l'augmentation d'arsenic et celles de Ca+Mg (sauf pour Var aval de Juillet 2010), Si et K. Les concentrations croissantes en H_3PO_4 (jusqu'à 0,1M) entrainent un accroissement de la concentration d'arsenic et la libération exponentielle de Ca et Mg, de Si ou K. Les corrélations identifiées entre l'arsenic et ces éléments sont expliquées par i. la dissolution de phases solides carbonatées telles que par exemple la calcite et ii. la désorption de l'arsenic piégé à la surface des solides par des liaisons dépendant du pH (les phases argileuses notamment). L'absence de Fe et d'Al indique que les phases oxyhydroxydes ne sont pas dégradées.

En revanche, la figure 3.6 présente les diagrammes de corrélations entre arsenic et éléments majeurs pour les échantillons lixiviés par la solution la plus concentrée en H_3PO_4. Nous observons une très forte adéquation entre l'arsenic et le fer, ainsi qu'entre l'arsenic et le couple silicium et aluminium. Par contre, le potassium n'est pas bien corrélé avec l'arsenic et enfin, le couple calcium et manganèse présente une corrélation négative avec l'arsenic. Les corrélations identifiées pour cette série de mesure indiquent que l'augmentation de la concentration en arsenic n'est plus liée aux solides carbonatés mais est la conséquence d'une part de la dissolution des phases oxyhydroxydes (fer et aluminium), d'autre part il peut être remobilisé à cause de l'altération chimique des phases argileuses (augmentation des concentrations en aluminium et silicium) induisant ainsi la libération de l'arsenic associé chimiquement à ces phases solides.

Selon ces données comparant l'arsenic aux éléments majeurs après lixiviation par différente concentration en H_3PO_4, nous n'observons pas de distinction dans la répartition de l'arsenic ni en fonction de la période hydrologique, ni en fonction du lieu de prélèvement autour de la confluence.

Figure 3.5 : *Diagramme de corrélation entre l'arsenic et les éléments majeurs (Ca+Mg, Si et K) pour fraction totale des sédiments de rivière, lixiviés par de l'eau ultra pure puis de l'H_3PO_4 (0,001 M ; 0,01 M ; 0,1 M).*

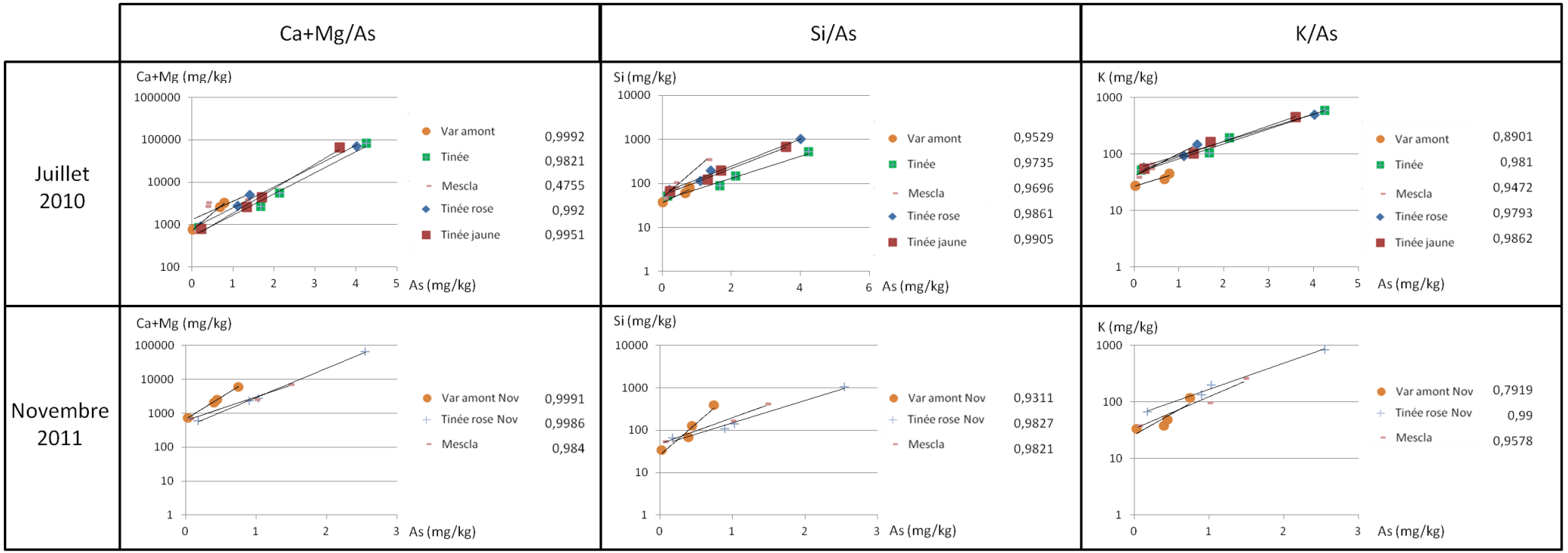
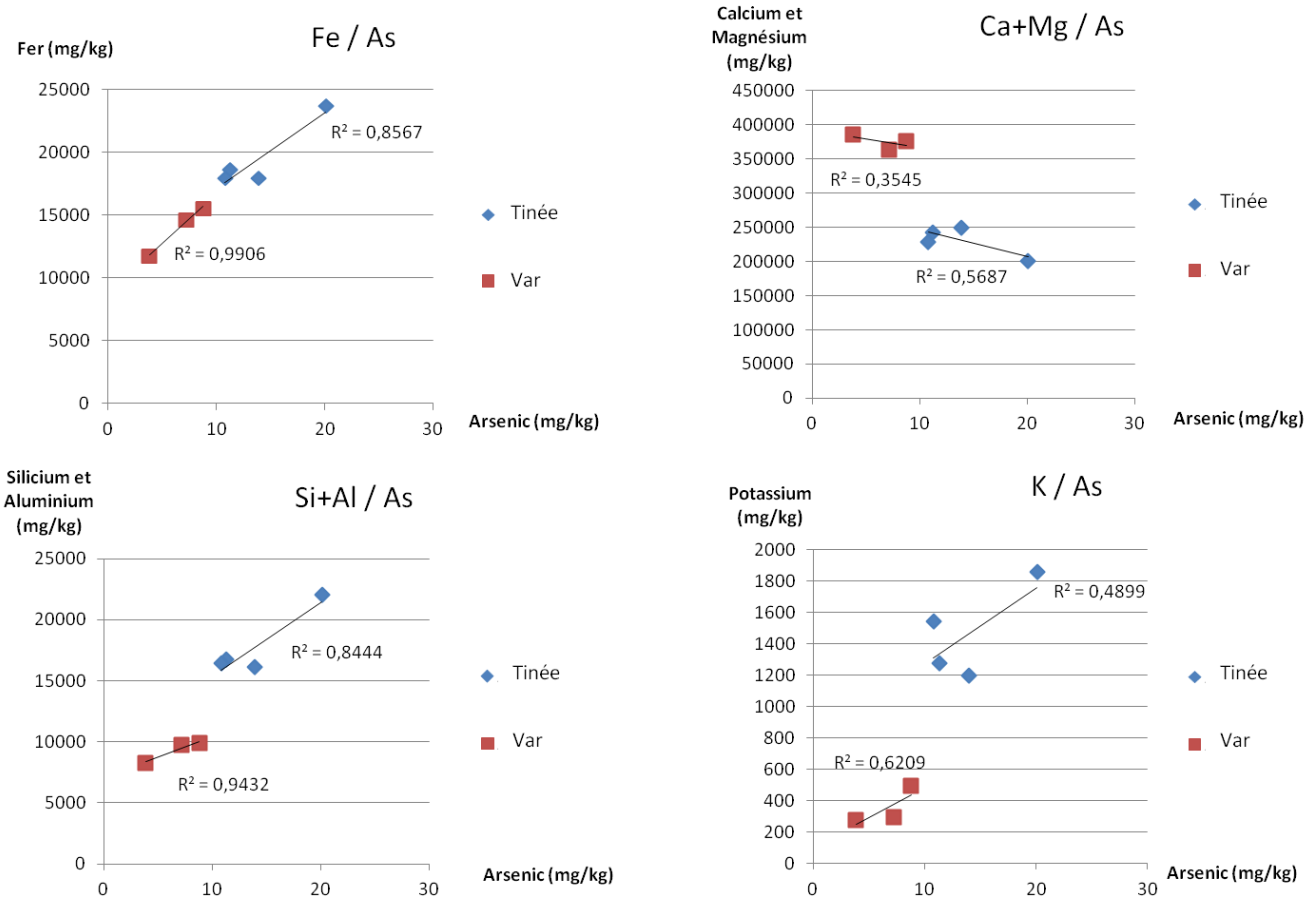


Figure 3.6 : *Diagramme de corrélation arsenic/majeurs de la fraction totale des sédiments de rivière, lixiviés par l'H_3PO_4 1 M.*



2. Affinité minéralogique

En supplément des corrélations entre l'arsenic et les éléments majeurs tels que le fer, calcium, magnésium, silicium, aluminium et potassium qui ont été étudiés (figure 3.5 et 3.6), nous pouvons ajouter une distinction granulométrique de la répartition de l'arsenic dans ces sédiments.

Pour tous les échantillons analysés tableau 3.7, la fraction la plus fine concentre les plus fortes concentrations en arsenic. Cependant lorsque l'on regarde uniquement les séries à 0M, on remarque que ce sont les fractions plus grossières qui ont pour chaque site d'échantillonnage des concentrations en arsenic supérieures. En conclusion à ces observations, nous pouvons exprimer le fait que l'affinité de l'arsenic pour la fraction la plus fine – composée de particules argileuses et certainement de colloïdes de fer peu ou pas cristallisés – est supérieure à celle pour les fractions plus grossières. Ces deux fractions se distinguent par leur différence de surface spécifique. La forte affinité de l'arsenic pour les oxyhydroxydes de fer et les argiles, qui ont de plus, de fortes surfaces spécifiques, permet la rétention de l'arsenic sur ces particules. Les minéraux tels que le quartz ou la calcite (déterminé par DRX) constituent la fraction la plus grossière. Le quartz n'est pas capable de piégé l'arsenic et la calcite qui selon les expériences de lixiviation contient de l'arsenic est le minéral le plus facilement lixiviable. Cependant les conditions de pH (8,3) de la zone atelier ne favorisent pas sa dissolution.

On retrouve dans la littérature des données qui correspondent à ces conclusions. Par exemple, selon Bossy (2010) dans un bassin versant contaminé à l'arsenic par la présence d'anciennes mines aurifères, ce sont les aluminosilicates et les oxyhydroxydes de fer qui sont responsables du transport de l'arsenic dans les eaux de surface du ruisseau étudié. Les particules en suspensions qui charrient l'arsenic sont principalement constituées d'aluminosilicates tandis que les sédiments piègent l'arsenic par précipitation d'oxyhydroxydes de fer de type ferrihydrite. Par la suite, l'enfouissement des sédiments crée des conditions réductrices entrainant la dissolution des oxyhydroxydes de fer (suite à la réduction du Fe(III) en Fe(II)), permettant la libération d'arsenic (Matera, 2001; Bissen and Frimmel, 2003; Bossy, 2010). Dans notre cas, la présence d'oxyhydroxydes de fer est limitée à 5% en masse, ce qui fait des argiles la phase majoritaire présente dans les sédiments. Les oxydes de fer amorphes montrent un pourcentage nettement plus fort de fixation de l'arsenic que les oxydes de fer cristallisés (Bowell, 1994) et que les aluminosilicates, en accord avec

des surfaces spécifiques plus élevées. D'autres auteurs ajoutent que l'arsenic est corrélé à la présence de fer et de manganèse (via les phénomènes d'oxydoréduction pour le manganèse) (Nath et al., 2009; Mamindy-Pajany, 2010). De plus Nath et al. (2009) poursuivent en indiquant que l'adsorption d'arsenic est attribuée à l'altération de phyllosilicates dans le sédiment lorsqu'il n'y a qu'une faible présence d'oxydes de fer et de mica ; et qu'une petite quantité d'arsenic peut être liée à la fraction carbonatée. Gao et al. (2006) confirment que l'adsorption et la désorption sont des processus importants affectant la solubilité de l'arsenic dans les sédiments de lit du lac étudié. Ces sédiments adsorbent l'arsenic dans la gamme de pH naturel du milieu (entre 7,5 et 8,5). Selon leur modèle de complexation de surface, ils indiquent qu'en milieu oxydant, les oxydes de fer et d'aluminium et les argiles jouent un rôle important dans l'adsorption de l'arsenic. Enfin, en accord avec nos observations, dans un bassin versant influencé par une mine d'or (rivière Isle, France), Grosbois et al. (2011) publient que lors des périodes de crues, l'arsenic est porté par les argiles (muscovite/illite, kaolinite, montmorillonite) et les argiles riches en fer (chlorite) plus que par les oxydes de fer. Et durant les périodes de basses eaux ce sont également les argiles (excepté la kaolinite) et les argiles riches en fer qui sont les plus importants porteurs d'arsenic et ils contiennent plus d'arsenic que durant les périodes de crues. Durant cette période, les oxyhydroxydes de fer sont eux faiblement concentrés en arsenic et sont même rarement présents dans les particules en suspension (Grosbois et al., 2011).

Oxyhydroxydes de fer et argiles sont donc les deux phases principales capables de transporter l'arsenic. Les oxyhydroxydes de fer se distinguent par une forte affinité pour l'arsenic, tandis que les argiles se différencient par leur forte concentration dans notre système malgré une affinité pour l'arsenic moindre. Toutefois ces deux phases minérales se recoupent par le phénomène d'adsorption par complexation de surface leur permettant d'immobiliser l'arsenic, soit par adsorption spécifique (formations de complexes de sphère interne) soit par adsorption non spécifique (formations de complexes de sphère externe). Argiles et oxyhydroxydes de fer présentent des maximums d'adsorption compris respectivement entre pH 4 et 6 (Goldberg and Glaubig, 1988 ; notre étude *chapitre 3B*) et entre pH 4 et 5 (Pierce and Moore, 1982) puis l'adsorption diminue dans les deux cas pour des pH plus alcalins. Les conditions physico-chimiques de la confluence varient entre pH 8,0 et 8,5. Ceci implique que les conditions de sorption ne sont pas optimales et sont donc soumises à un grand nombre de contraintes telles que par exemple les phénomènes de compétition.

3. Conclusions

L'étude du fleuve Var et de la confluence Tinée/Var nous a permis de mieux comprendre le comportement de l'arsenic dans ce système fluvial. L'objectif fixé étant d'essayer de répondre aux questions suivantes : L'arsenic a-t-il un comportement conservatif ou non lors d'une confluence ? Est-ce que le contexte environnemental de ce bassin versant peut entraîner une élévation de la concentration en arsenic à des niveaux excédant les normes de potabilité ?

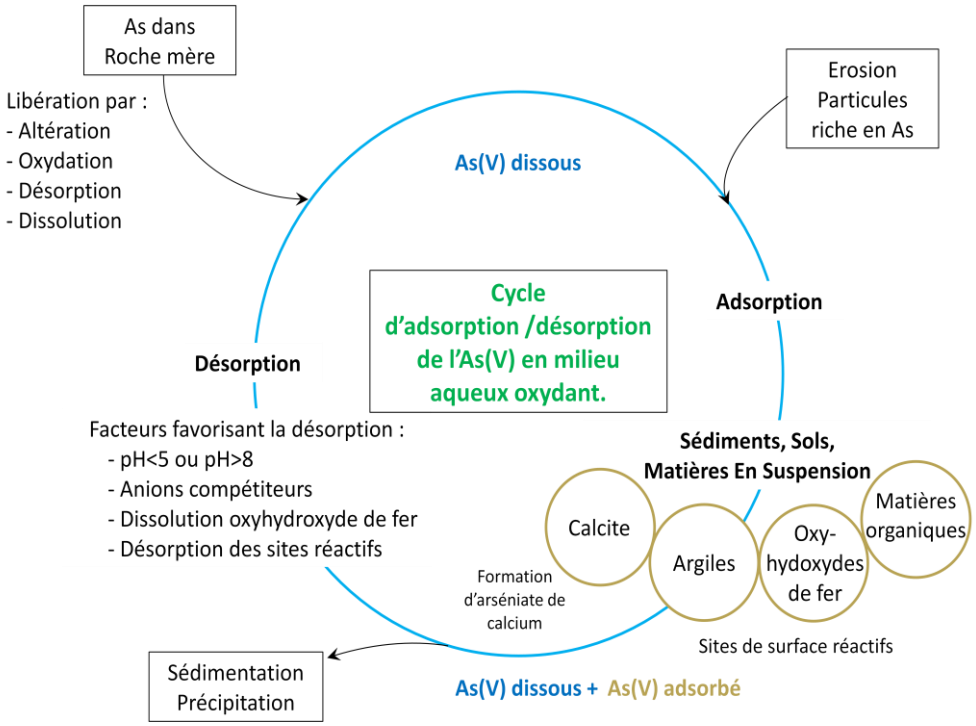
Selon nos résultats (schématisés figure 3.7) et l'ensemble des données et observations obtenus dans la littérature, nous pouvons conclure que le principal facteur influençant le comportement de l'arsenic dans le système de confluence Tinée/Var est associé à la charge en particules. La concentration en matière en suspension est donc responsable de la conservativité ou non de l'arsenic et plus généralement de tout élément. Lors de période de basses eaux, à la confluence, la conservativité de l'arsenic sera dépendante de la « symétrie » entre les charges particulaires. Une asymétrie entrainera des phénomènes de piégeage et remobilisation tandis que des flux équivalents de matières en suspensions ne créeront pas de déséquilibre, et nous pourrons retrouver des concentrations en arsenic dans l'intervalle de conservativité.

En période de crue, en revanche, il est plus difficile de se prononcer à la lueur des données que nous avons recueillies. Nous n'avons pu échantillonner qu'une seule période de crue, deux jours après le pic de débit. Nos résultats présentent une opposition entre les conclusions de la fraction dissoute et de la fraction particulaire. Les concentrations en arsenic particulaire mènent à conclure que suite à la confluence les particules en suspension libèrent l'arsenic initialement piégé. L'arsenic particulaire serait donc désorbé suite à la confluence, mais notre étude du compartiment dissous indique un déficit d'arsenic dans la zone de mélange. Nous ne pouvons discriminer aucune des deux méthodes malgré des conclusions contradictoires. La seule hypothèse capable d'expliquer cette opposition est la prise en compte de la fraction qui par définition n'est ni dissoute, ni particulaire, c'est-à-dire la fraction colloïdale. En effet, la fraction dissoute a été prélevée à l'aide d'un filtre de porosité 0,45 µm et la fraction solide est soit directement prélevée sur le terrain, soit obtenue par décantation de l'eau brute. Par ces méthodes, la fraction colloïdale ne peut pas être identifiée. Elle est connue pour être très réactive avec une surface spécifique très importante capable donc de contenir des quantités d'arsenic significatives. Chaque méthode peut être longuement discutée de par les calculs de débits et choix d'échantillonnage d'une part ou via les méthodes de préparation des

échantillons et techniques d'analyse d'autre part. Cependant, établir une méthode robuste d'estimation des processus géochimiques actifs lors d'une confluence est complexe à cause du nombre peu important d'échantillonnages pour chaque période et à cause de l'ensemble des facteurs mis en jeu et variable selon les conditions de chaque jour. La minéralogie des particules, la physico-chimie, les débits, les concentrations en éléments dissous issus de chaque rivière, le type de particules et leur granulométrie sont chacun un facteur influençant la conservativité de l'arsenic.

Pour répondre à nos objectifs, l'arsenic n'est pas conservatif en présence de particules en suspension. Étant non conservatif, l'arsenic est capable de changer de phase et de se désorber. Les données de lixiviation montrent que dans des conditions extrêmes les concentrations en arsenic peuvent être très élevées. Par conséquent, seules les particules immobilisent une quantité d'arsenic importante. Cependant, seule une faible partie de cet arsenic est remobilisable dans les conditions naturelles. La fraction soluble ne représente donc pas une menace de contamination envers les eaux destinées à la consommation ou à l'environnement du fleuve.

Figure 3.7 : *Schématisation finale du cycle de l'arsenic en milieu aqueux oxydant tel que la zone de mélange à la confluence de deux rivières.*



B - L'adsorption de l'arsenic en milieu naturel, observation à l'embouchure.

Nous venons de voir que l'arsenic est présent à l'entrée de la basse vallée du Var. Le flux d'arsenic se répartit entre la phase dissoute, la phase particulaire et certainement une phase colloïdale de forte réactivité. L'objectif de cette nouvelle partie est, de par nos résultats, de suivre la répartition de l'arsenic entre phase dissoute et phase sédimentaire jusqu'à l'exutoire (c'est-à-dire dans l'eau de mer aux alentours de l'embouchure du Var) et dans les sédiments côtiers situés à 10 m de profondeur maximum.

L'exutoire du Var se caractérise selon la définition (Dictionnaire Le Petit Robert, 2007) par une embouchure et non un estuaire. Un estuaire est une zone de mélange entre un fleuve et la mer dessinant un golfe évasé et profond. L'hydrologie de l'estuaire est caractérisée par différentes zones saumâtres dont la concentration en sel dissous est croissante jusqu'à la mer. L'histoire géologique de la région fait qu'à l'échelle des temps géologiques, un estuaire a existé. La montée des eaux, au fil des derniers millions d'années, a enfoui cet estuaire au fond de la mer (Sage, 1976). De nos jours, la zone de mélange ne remonte pas dans le lit du fleuve et se situe donc dans la mer au niveau de l'embouchure. Cette particularité géographique du fleuve a deux conséquences sur notre étude. La première concerne le compartiment eau. Il n'existe pas de zone de mélange caractérisée permettant de suivre le long du Var les conséquences de la salinité sur l'arsenic dissous et particulaire. La deuxième concerne le prélèvement de sédiment. En effet à l'embouchure du fleuve se dresse un canyon sous-marin profond d'une cinquantaine de mètres (selon le relevé sonar effectué le jour de l'échantillonnage), dans lequel s'accumule la majorité des éléments les plus grossiers transportés par le fleuve. Nos prélèvements ont été effectués sur le plateau continental, à une profondeur unique de 10 m, pour chaque station de mesure. De ces relevés bathymétriques, on observe que le plateau continental est très court, en s'étendant sur des distances comprises entre 50 m (Hippodrome, Marin A) et 3 m (Panache, Marin D) de la plage. Ensuite le fond marin plonge directement avec une forte pente jusqu'à une cinquantaine de mètres de profondeur. De plus comme observé sur la figure 3.8, l'aéroport a été construit puis agrandi sur les bords de l'estuaire sous marin (Sage, 1976), formant ainsi une barrière face au courant ligure qui déplace les masses d'eaux et sédimentaires le long de la Côte d'Azur d'Est en Ouest. Le point de prélèvement « Aéroport, Marin E » à donc pour but d'être un témoin des concentrations d'arsenic observées hors influence du fleuve.

Le tableau 3.8 présente l'ensemble des paramètres mesurés pour les prélèvements d'eau de mer. Les valeurs de Salinité et de TDS (Solide Total Dissous) sont des données déterminées directement à partir des mesures conductimétriques et calculées selon l'échelle pratique de salinité. Elles permettent d'identifier la zone de mélange. Les concentrations en arsenic mesurées pour chaque échantillon d'eau sont inférieures à 10 µg/L. Le pH et la salinité sont identiques pour l'ensemble des prélèvements en mer. Seul le prélèvement de surface dans le panache (zone de mélange de l'eau douce et de l'eau de mer) présente une conductivité et donc une salinité inférieure. Ceci représentant la stratification de la zone de mélange en une couche d'eau saumâtre en surface (30 mS/cm) puis une zone non mélangée (48 mS/cm) au moins à partir de 5 m de profondeur (tableau 3.8). Cette observation avait été identifiée par le plongeur grâce à la différence de température entre l'eau froide du Var en surface et l'eau plus chaude de la mer en profondeur. On peut également remarquer que la zone de mélange (bien marqué par les particules visibles dans la figure 3.8 est identifiable par une baisse de la conductivité et de la salinité dans les échantillons de Saint Laurent du Var (les plus proches du Panache) à la surface (échantillon N°9) et en profondeur (N°8). Les valeurs de turbidité sont très hétérogènes, elles sont la conséquence de remobilisation des sédiments par les courants et de l'apport de particules par le fleuve Var. Pour la station de l'Aéroport (Marin E) nous pouvons imaginer que la houle présente lors du prélèvement lessive les enrochements qui forme la digue et entraine ainsi une augmentation de la turbidité.

1. Compartiment marin dissous

L'information que nous obtenons avec ces mesures est que l'apport d'arsenic par le fleuve ne permet pas d'élever la concentration en arsenic dans le compartiment dissous à une teneur supérieure à 10 µg/L, dans la zone de mélange et dans l'eau de mer. Dans la littérature (Maher et Butler, 1988 ; Michel, 1993), en milieu marin, la concentration en arsenic total dissous est comprise entre 1 et 2 µg/L et les espèces d'arsenic dissous sont limitées aux arséniates, arsénites et aux composés organoarséniés dérivés de l'activité biologique (Maher and Butler, 1988). Vandenhecke et al. (2010) rapportent que le comportement de l'arsenic dissous varie fortement, d'un système à l'autre. Des mélanges conservatifs ont été observés, dans des estuaires tels que la Krka en Yougoslavie (Seyler and Martin, 1991), la Lena en Russie (Martin et al., 1993) ou la Baie de Galway en Irlande (Anninou and Cave, 2009). Ces estuaires sont en général dépourvus d'activités anthropiques, ont des charges particulaires faibles et de faibles concentrations en arsenic (inférieure à 0,4 µg/L) entrantes, c'est-à-dire apportées par l'eau douce. La non conservativité de l'arsenic est selon Anninou and

Cave (2009) associé à la capacité de piégeage de l'activité biologique mais cette activité est considérée comme faible et avec une cinétique lente ce qui explique la conservativité décrite pour la Baie de Galway. Des comportements non conservatifs ont également été rapportés (la perte du métalloïde étant plus fréquemment observé que son gain) par Elbaz-Poulichet et al. (1996) ou Vandenhecke et al. (2010). Ces derniers publient que la perte d'arsenic issu du compartiment dissous dans la zone de mélange a été observée dans plusieurs estuaires du Royaume-Uni tels que l'Avon, Humber, Tamar et la rivière de Beaulieu. La perte d'arsenic pour les études citées est à chaque fois associée à une forte charge en fer dans les systèmes étudiés entrainant l'élimination de l'arsenic par co-précipitation avec le fer ou par piégeage sur les oxyhydroxydes de fer comme le propose Cutter et al. (2001) dans leur étude sur le panache de l'Amazone. Enfin, Elbaz-Poulichet et al. (1996) relatent une étude qui décrit l'arsenic comme élément conservatif en période de basses eaux, puis comme élément non conservatif en périodes de hautes eaux dans l'estuaire du Huanghe (Rivière jaune, Chine). Ces résultats s'accordent avec ceux de notre étude qui associe la charge particulaire à la non-conservativité.

Si l'ensemble de ces études apporte plusieurs approches des mécanismes essentiels qui gouvernent le comportement de l'arsenic, elles sont souvent, de la même manière que nos résultats, limitées par la nature et la densité des données rapportées ; et ne peuvent être considérées comme convenablement représentatives de la variabilité d'un estuaire (Michel et al., 1999).

Dans leur revue sur l'arsenic en milieu marin, Maher et Butler (1988) indiquent que tout l'arsenic dissous présent dans un estuaire ne passe pas dans l'océan, des processus physiques tels que la floculation particulaire et l'adsorption d'arsenic dissous sur des oxydes de fer précipités transfèrent les éléments dans les sédiments. A cela, on peut rajouter les données de notre étude qui indiquent également l'adsorption de l'arsenic sur les phases argileuses qui sont présentes en majorité dans notre système. L'arsenic exporté par le fleuve est donc en partie exporté par la phase dissoute et en partie exporté par la charge particulaire. La répartition entre ces deux phases est très variable selon les fleuves et selon les estimations des différents auteurs. Par conséquent, l'eau de mer étant sous-saturée vis-à-vis d'un grand nombre de phases solides, l'adsorption sur la matière particulaire est le processus physique qui limite la concentration d'arsenic dissous en association avec la dilution, due au milieu marin ouvert.

Tableau 3.8 : *Arsenic dissous dans les eaux de mer.*

N°	Profondeur	Localisation	pH *Ex-situ*	Conductivité (mS/cm)	Salinité (sans unité)	Solide Total dissous (g/L)	Turbidité	Concentration As dissous
1	-10m	Hippodrome Marin A	8,06	48,4	30,7	28,1	**7,12**	**< 10 µg/L**
2	-5m		8,08	48	30,5	28	**0,60**	
3	Surface		8,05	47,5	30,2	27,6	**0,46**	
4	-10m	Cros de Cagnes Marin B	8,04	46,6	29,5	27,1	**2,98**	
5	-5m		8,06	47,9	30,4	27,8	**6,06**	
6	Surface		8,04	45,8	29	26,6	**0,81**	
7	-10m	Saint Laurent du Var Marin C	8,15	48,8	31,1	28,5	**0,76**	
8	-5m		8,12	44,1	27,7	25,6	**5,55**	
9	Surface		8,11	44,5	28,1	25,8	**9,72**	
10	-10m	Panache Marin D	8,14	48,6	31,1	28,5	**1,40**	
11	-5m		8,1	48,1	30,5	27,9	**4,13**	
12	Surface		8,17	30	18,1	16,9	**7,61**	
13	-10m	Aéroport Marin E	8,1	48,5	31,1	28,4	**12,03**	
14	-5m		8,12	48,1	30,7	28,1	**3,65**	
15	Surface		8,15	49	31,3	28,7	**10,80**	
16	Surface	Var « Marin » F	8,55	0,525	0,3	0,28	**14,28**	
17	Interface sédiment		8,45	0,525	0,3	0,28	**16,25**	

2. Compartiment marin particulaire

Concernant l'arsenic particulaire, les concentrations dans les sédiments côtiers non pollués sont comprises entre 0,1 et 50 mg/kg (Maher and Butler, 1988; Vandenhecke et al., 2010) et inférieures à 15 mg/kg dans l'estuaire de la Seine (Bisson et al., 2006). Les sédiments sujets à des entrées anthropiques (mines, fonderies…) peuvent dépasser une teneur en arsenic de 1000 mg/kg. Dans notre étude, les valeurs d'arsenic lixiviés dans les sédiments sont comprises entre 1,3 et 26,8 mg/kg. A 30 km à l'Ouest de notre lieu de prélèvement, face à Cannes, la baie de Lérins présente dans les sédiments en bordure littorale (100 à 150 m du rivage) des teneurs totales en arsenic se situant entre 5 et 20 mg/kg. Les valeurs les plus élevées étant observées au droit des embouchures de vallons particulièrement impactés par des activités anthropiques (communication personnelle, Lyonnaise des Eaux).

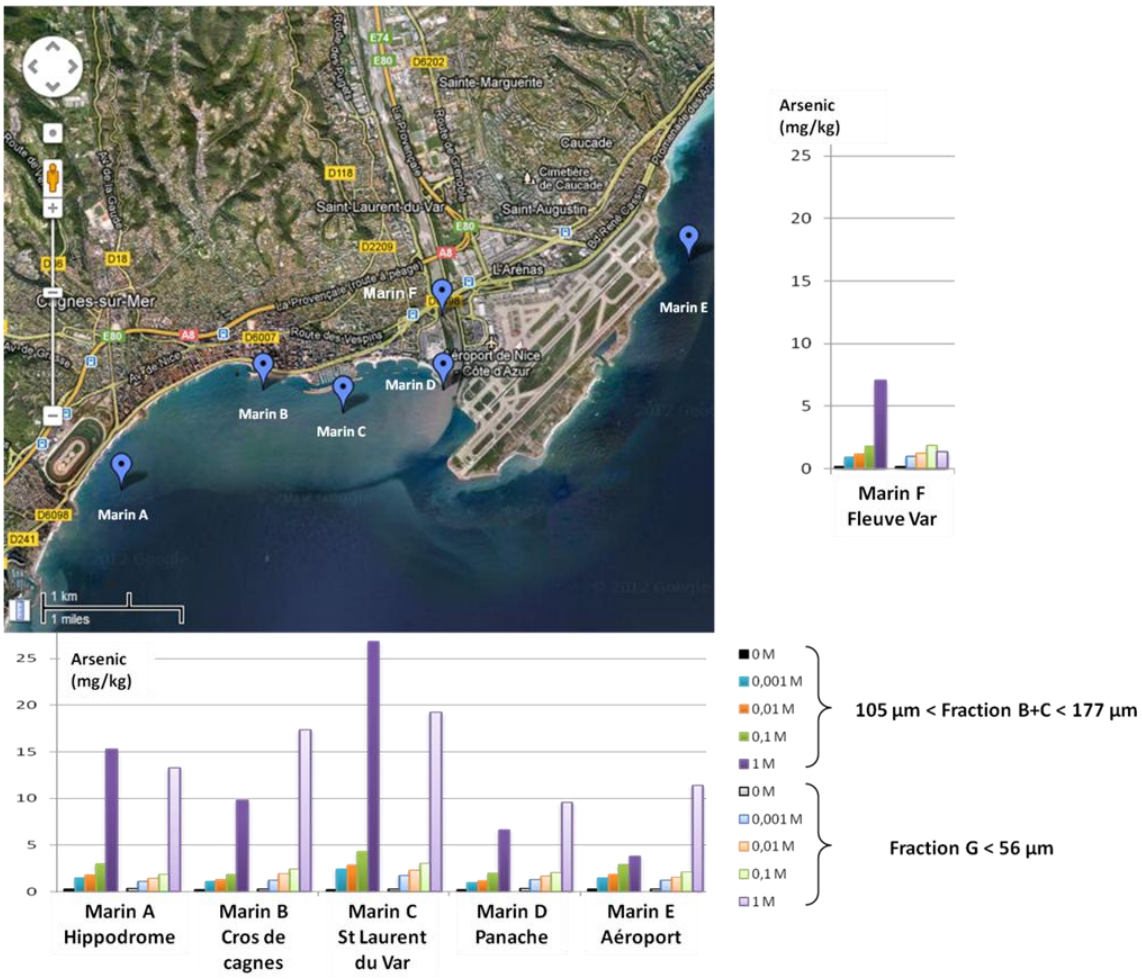


Figure 3.8 : *Concentration d'arsenic dans les lixiviats de sédiments marins en fonction de leur localisation.*

Tableau 3.9 : *Concentration multi-élémentaire des minéralisats de sédiment marin selon leur granulométrie. « B+C » : Fraction comprise entre 140 et 90 µm ; « G » : Fraction inférieure à 56µm ; « nd » : non déterminé.*

Unité (% d'oxyde)	Analyte	Hippodrome Marin A	Cros de Cagnes Marin B	St Laurent du Var Marin C	Panache Marin D	Aéroport Marin E	Var Marin F
Fraction B+C	Al_2O_3	1,11	1,40	0,75	0,55	0,57	0,42
Fraction G		4,38	3,61	4,06	2,88	4,48	3,18
Fraction B+C	CaO	19,77	9,58	12,90	17,39	17,90	26,38
Fraction G		23,45	18,92	22,27	21,24	20,65	22,21
Fraction B+C	Fe_2O_3	2,04	1,54	2,57	2,20	1,61	4,67
Fraction G		2,18	1,97	2,77	2,60	2,01	2,99
Fraction B+C	K_2O	2,47	1,92	2,10	1,71	1,57	3,21
Fraction G		1,45	1,71	1,56	1,63	1,76	1,56
Fraction B+C	MgO	1,58	0,82	1,03	1,04	2,90	1,72
Fraction G		2,20	2,17	1,59	1,49	2,22	1,31
Fraction B+C	SiO_2	nd	34,03	34,11	29,83	32,68	45,70
Fraction G		25,99	26,45	25,73	24,94	nd	28,03

Maher et Butler, (1988) rapportent que dans les sédiments marins un enrichissement d'arsenic important est observé dans les nodules ferromagnésien. Des niveaux d'arsenic si élevés ne résultent pas seulement de la sédimentation des particules riches en fer, mais aussi de l'adsorption directe à la surface des sédiments. Bien que le fer puisse être crucial dans la liaison de l'arsenic aux sédiments, il y a également une forte corrélation entre arsenic et manganèse en phase solide certainement parce que les deux éléments ont un comportement de mobilité géochimique similaire (Maher and Butler, 1988). Les études d'extraction séquentielles révèlent qu'en plus des phases oxydes, l'arsenic est associé aux phases organiques et carbonatées (Maher, 1984). Les données présentées dans le tableau 3.9, vont dans le sens de ces observations. Fer et magnésium sont retrouvés dans des concentrations équivalentes de l'ordre de 2% en taux d'oxydes. Tandis que le silicium et le calcium sont les éléments majoritaires pour des concentrations comprises respectivement de 25 à 46% et de 10% à 27% d'oxydes.

Tableau 3.10 : *Synthèse des phases minérales cristallines identifiées par DRX sur les échantillons de sédiments marins. (Diffractogrammes en annexes 8 et 9)*

Granulométrie	Hippodrome Marin A	Cros de Cagnes Marin B	Saint Laurent du Var Marin C	Panache Marin D	Aéroport Marin E	Var Marin F
90 µm < Fraction B+C < 140 µm	Calcite Dolomite (calcite magnésienne) Quartz	Calcite Quartz Albite (silicate)	Calcite Quartz Glauconite (alumino-silicate)	Calcite Quartz Muscovite Clinochlore (alumino-silicate) Albite	Calcite Quartz Halite	Calcite Quartz Clinochlore Muscovite
Fraction G Inférieure à 56 µm	Calcite Quartz Dolomite	Calcite Quartz Illite Clinochlore	Calcite Quartz Muscovite Dolomite Chlorite	Calcite Quartz Muscovite Hydroxyde de fer sulfaté	Calcite Quartz Muscovite	Quartz Calcite Muscovite Illite

Ces résultats (tableau 3.10) indiquent que les minéraux dominants les échantillons sédimentaires marins sont la calcite, le quartz et les argiles. Il s'agit des mêmes phases dominantes que pour les sédiments de rivière et ce résultat est en accord avec l'analyse multi-élémentaire qui indique la présence majoritaire de silice et de calcium.

En ce qui concerne les lixiviations (figure 3.9), nos données indiquent que le point le plus concentré se situe à la station de St Laurent du Var (Marin C) puis l'éloignement avec l'embouchure entraîne une diminution de l'arsenic dans les sédiments les plus fins. Pour les

sédiments de granulométrie supérieure, la répartition est plus hétérogène. Le maximum est aussi situé au point de St Laurent du Var. Les points situés à l'aéroport (Marin E) et dans le panache donnent les concentrations d'arsenic les plus faibles des stations marines. Nous observons des concentrations en arsenic dans les sédiments marins plus importantes que dans le Var. Les concentrations en arsenic obtenues pour les sédiments de chaque station de prélèvements sont de même ordre de grandeur. Un maximum est observé à St Laurent du Var ce qui correspond à la zone de dépôts fluviaux la plus proche de l'embouchure. Le prélèvement de l'aéroport est moins concentré en arsenic (14,24 mg/kg) que les zones de St Laurent du Var (22,03 mg/kg), Cagnes (20,16 mg/kg), ou Hippodrome (16,10 mg/kg). Nous pouvons donc distinguer une zone où l'entrée d'arsenic par le fleuve Var est mise en évidence par une augmentation des concentrations dans les sédiments marins par adsorption sur les particules qui sédimentent. Les sédiments de la zone du panache sont, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, moins riche en arsenic que les zones plus éloignées. Ceci est certainement dû à la présence du canyon sous-marin, qui empêche le prélèvement dans l'axe de l'embouchure et dans lequel sédimente la majorité des particules les plus grossières issues du fleuve. Les points les plus éloignés sont ceux moins concentrés certainement à cause du mélange avec les sédiments benthiques.

D'après les données d'analyses des éléments majeurs issus des tests de lixiviation (Annexe 11), nous observons que l'augmentation de la concentration en H_3PO_4 favorise la libération de ces éléments tels que Ca, Mg, Si et K ainsi que de l'arsenic. En revanche, les concentrations en Fe et Al ne sont visibles que pour l'expérience de lixiviation à 1M. De même sorte que pour les sédiments de rivière, l'arsenic semble associé aux phases solides acido-soluble et par adsorption. En revanche, lorsque nous essayons de corréler l'arsenic avec ces éléments majeurs suite à l'expérience avec H_3PO_4 1M, nous n'observons aucune corrélation, ni pour la fraction la plus fine ni pour la fraction B+C. Pour rappel, la minéralisation n'indique dans l'ensemble des sédiments marins que 2% d'oxydes de fer. Par conséquent, selon nos résultats, les conditions marines font que les phases oxyhydroxydes de fer jouent un rôle moins important dans le piégeage de l'arsenic que dans les conditions d'eaux douces.

De plus, de nombreuses études mettent en évidence des gradients de concentrations suggérant que l'arsenic adsorbé sur les phases oxyhydroxydes de fer des sédiments de surface est remobilisé dans les eaux interstitielles lors de l'enfouissement de ces sédiments. L'enfouissement de sédiment impose au milieu des conditions réductrices et anaérobies qui

entraînent la dissolution des phases oxyhydroxydes. L'approvisionnement de la couche sédimentaire supérieure en arsenic se produit par diffusion et par compactage des sédiments qui impose une remontée des eaux interstitielles (Maher and Butler, 1988). Le rôle critique des oxyhydroxydes de fer vis-à-vis de l'arsenic en milieu marin a notamment été mis en évidence par Sullivan et Aller (1996) dans le delta de l'Amazone, par Peterson et Carpenter (1986) dans le Puget Sound (États-Unis), par Belzile (1988) dans le golfe et l'estuaire du Saint-Laurent et de Mucci et al. (2000) dans le fjord du Saguenay (Canada). Dans toutes ces recherches, les observations montrent qu'il y a production d'arsenic dissous dans la zone où les oxyhydroxydes de fer sont réduits et consommation d'arsenic dissous au voisinage de l'interface eau-sédiment où il y a formation d'oxyhydroxydes de fer.

En conclusion, en milieu marin, l'arsenic est présent en faible concentration dans la colonne d'eau. L'entrée d'arsenic par le déversement du fleuve ne permet pas de distinguer une élévation de la concentration dans la phase dissoute. En revanche, dans la phase sédimentaire marine de surface ce sont les échantillons situés dans les zones de dépôts des sédiments fluviaux qui présentent les concentrations en arsenic les plus élevées. La granulométrie la plus fine représente la fraction la plus riche en arsenic (excepté pour la zone de dépôts). Et les phases porteuses d'arsenic dans ces sédiments sont les solides acido-solubles (contenant du calcium tel que la calcite), les phases argileuses par adsorption et enfin les oxyhydroxydes de fer en moindre quantité que dans les sédiments fluviaux.

C - Les mécanismes de sorption par les argiles : approche expérimentale

Dans cette étude, une kaolinite et une illite ont été choisies comme phases naturelles solides de faible coût permettant la rétention de l'arsenic. Effectivement, les argiles naturelles sont des objets intéressants à étudier en raison de leur présence largement répandue dans l'environnement (sols et sédiments). De plus les argiles possèdent des propriétés d'échange ionique qui leur confèrent un rôle important dans la mobilité des polluants, organiques ou inorganiques. On s'intéressera ici à leurs capacités de rétention de l'arsenic. Le but de ce travail est donc d'examiner le comportement d'adsorption des ions arséniates, As(V), en solution vis-à-vis de ces deux phases argileuses. Pour cela nous avons utilisé la méthode en réacteur fermé dite « batch » en fonction du pH, de la force ionique et de la concentration initiale en arsenic. Les isothermes d'adsorption seront analysées en suivant les modèles empiriques de modélisation de Langmuir et Freundlich. Le contexte de cette étude, détaillé dans le *Chapitre 1B*, s'inscrit dans le cadre de la compréhension d'une zone pilote, dans un

environnement naturel en se focalisant sur deux fractions minéralogiques capables d'accumuler une espèce anionique dans les sédiments.

I - Travail spécifique sur la kaolinite

Pour décrire le travail sur la kaolinite, commençons par indiquer que la kaolinite est un silicate d'aluminium hydraté appartenant aux groupes des argiles à structure TO décrit dans le premier chapitre. Son épaisseur totale est de 7 Å. Elle est composée de silice (SiO_2) et d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ formant ainsi un minéral dont la structure générale est $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Pour cette étude nous avons utilisé une kaolinite commerciale fournie par Sigma®. La granulométrie indiquée par le constructeur est de 0,1 à 4 µm. Dans les expériences que nous avons menées, cette kaolinite a été utilisée sans subir de prétraitement.

1. Résultats de sorption

a. Rapport solide/solution

La première étape lors de tests de sorption est d'étudier l'influence du rapport « masse de solide/volume de solution » sur l'adsorption du polluant utilisé. En effet, un ratio trop fort entraîne l'utilisation de beaucoup d'adsorbant ou un volume de solution trop faible et favorise l'adsorption de la totalité de l'élément, empêchant l'utilisateur de quantifier l'efficacité de l'adsorption. L'effet contraire avec un faible ratio, c'est-à-dire pas assez de solide pour un volume de solution donné, entraînera de trop faibles différences et ne permettra pas de quantifier correctement l'adsorption. Le guide de l'US EPA (Roy et al., 1992) pour les procédures en batch indique qu'un taux d'adsorption compris entre 10 et 30%, pour la plus forte concentration initiale en polluant testé, est un critère suffisant pour sélectionner le ratio à utiliser dans les étapes suivantes.

Cette méthode permet également de modéliser les données avec les équations de Langmuir et Freundlich lorsque l'équilibre est atteint. Ces données forment une ECI (« Environmental Conservative Isotherm ») ou isotherme formée par la méthode de ratios solide/solution variables. Cette isotherme a l'avantage de permettre la mise en avant des effets de compétition ou tout autre processus induit par le solide dans l'adsorption de l'élément, sans pour autant que la nature de ces interactions soit connue. La figure 3.9 présente ces ECI pour l'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite. La concentration initiale en arsenic est de 1 mg/L soit 13,3 µmol/L et la force ionique est fixée à 0,01 mol/L. Par série, chaque point représente un échantillon avec un rapport solide/solution différent, soit respectivement de 100 à 0,2 g/L.

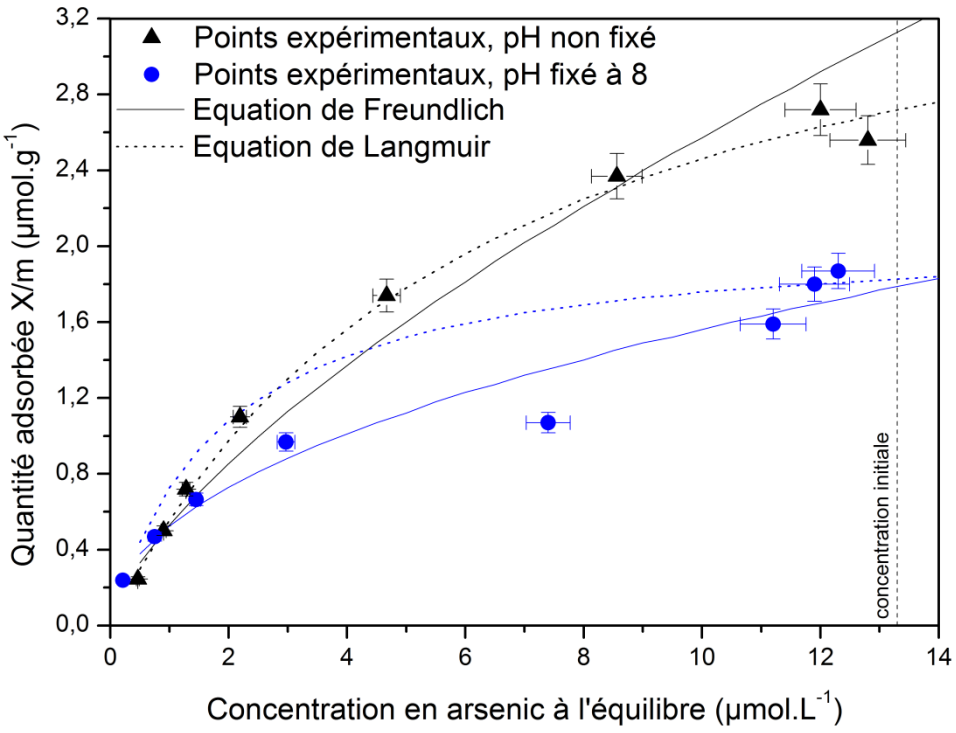


Figure 3.9 : *Adsorption de l'arsenic par la kaolinite à 25°C, décrit par les équations de Langmuir et Freundlich. Les pH mesurés à l'équilibre pour les deux expériences sont de 4,0 à 5,5 pour (▲) et de 6,7 à 7,2 pour (●).*

Tout d'abord, il est à noter que lorsque le pH n'est pas fixé durant l'expérience, il atteint naturellement la valeur de 4,6±0,6. Lorsque le pH est fixé en début de manipulation à 8, il varie durant la période d'agitation et les pH mesurés après 24h, à l'équilibre, atteignent 6,9±0,2.

Les résultats montrent que lorsque le pH n'est pas fixé, les données ne s'éloignent pas du modèle de Langmuir indiquant que la variation de la quantité de phase adsorbante, dans cette gamme de rapport solide/solution, ne change pas la durabilité de l'état d'équilibre entre l'arsenic et la kaolinite. En revanche lorsque le pH est fixé à 8, les données se distribuent moins idéalement le long des équations modèles, indiquant l'importance et l'influence du pH dans cet équilibre de sorption. En ce qui concerne les points les plus proches de la concentration initialement introduite en arsenic, ils représentent une adsorption inférieure à 10 %, ce qui explique qu'ils ne peuvent être complètement associés à un modèle général.

Les coefficients Q_{max}, représentant la quantité maximum d'adsorption (aussi représentée par le début de saturation formé par l'isotherme de Langmuir), sont respectivement de 4,0 et

2,0 à pH libre et à pH fixé à 8. Nous pouvons donc, dès à présent, observer l'influence du pH sur l'adsorption de l'arsenic par une kaolinite et l'amélioration de l'adsorption à pH acide.

Il est également à ajouter que la quantité d'arsenic retenue par le solide augmente avec le ratio solide/solution. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que l'introduction d'une masse plus importante de solide entraîne une augmentation de la surface disponible et par conséquent du nombre de sites disponibles pour l'adsorption, d'où une augmentation de la concentration en éléments adsorbés. La concentration initiale en élément devient donc le facteur limitant. Sur la figure 3.9, le fait que ces isothermes ne soient pas linéaires indique que la capacité de rétention de l'arsenic par cette kaolinite n'est pas atteinte pour chaque rapport solide/solution testé.

La suite des expérimentations se fera donc avec un ratio solide/solution optimal, choisi à 20 g/L.

b. Détermination du temps d'équilibre

L'adsorption aux interfaces solide/solution est un processus thermodynamique, et les mesures d'adsorption doivent être prises quand le système est à l'équilibre. Pour déterminer l'équilibre du système, nous vérifierons les variations de concentrations dans un intervalle de temps donné. Lorsque les variations de concentrations seront inférieures à 5% pour un intervalle de 24 heures, alors nous supposerons que le temps d'équilibre est atteint. La figure 3.10 présente l'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite pour une durée de 192 heures, avec une force ionique de 0,1 M, une concentration en arsenic initiale de 1 mg/L et un rapport solide/solution de 20 g/L.

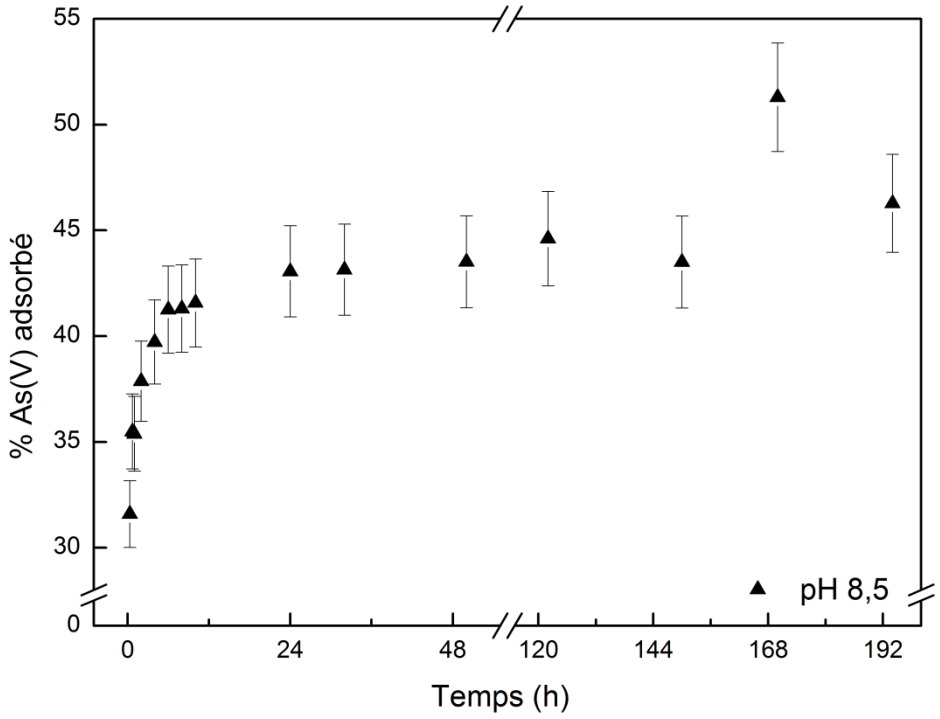


Figure 3.10 : *Adsorption d'arsenic par une kaolinite en fonction du temps de contact.*

La conclusion directe obtenue avec ce résultat est la confirmation du temps de contact de 24h nécessaire et suffisant pour atteindre un état d'équilibre dans le système kaolinite - arsenic. L'artefact obtenu après 170h est certainement lié aux erreurs expérimentales ou d'analyses. Le temps d'équilibre de 24h déterminé par cette expérience est en accord avec les résultats d'autres auteurs tels que (Roy et al., 1992).

Dans un second temps, nous pouvons observer que l'adsorption de l'arsenic est très rapide. Plus de 42 % de l'arsenic initialement introduit est adsorbé après 6h de mise en contact, puis l'augmentation d'adsorption est faible. Ceci témoigne d'une interaction rapide et unique de l'arsenic avec les sites d'adsorption disponibles à la surface de la kaolinite.

Dans la suite de nos expérimentations nous utiliserons donc un rapport solide/solution de 20 g/L et un temps d'équilibre de 24h pour rendre compte des phénomènes de sorption entre l'arsenic et la kaolinite.

c. Dépendance aux paramètres physico-chimiques : pH et force ionique

Dans la littérature, le comportement d'adsorption d'un élément sur une surface solide en fonction du pH est également appelé « enveloppe d'adsorption ». La figure 3.11 montre l'effet de 3 forces ioniques (0,01 ; 0,1 et 0,5 M) sur l'enveloppe d'adsorption de l'arsenic.

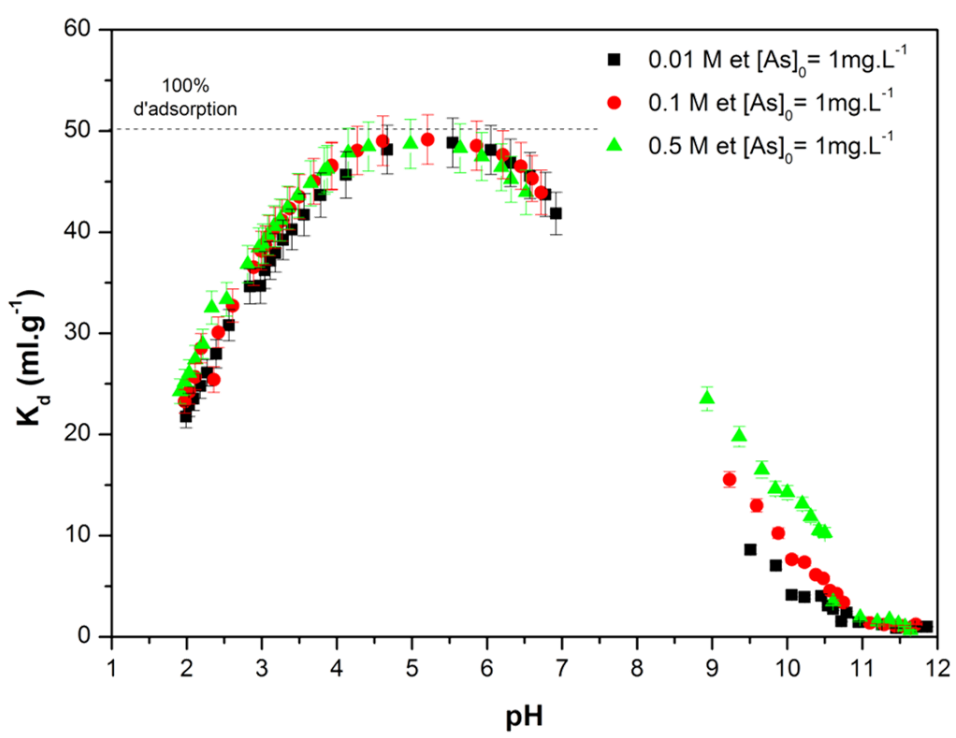


Figure 3.11 : *Effet de la force ionique sur l'enveloppe d'adsorption de l'arsenic sur une kaolinite.*

Nous pouvons observer trois tendances sur la courbe d'adsorption en fonction du pH. La quantité d'arsenic adsorbée augmente entre pH 2 et pH 4,5, puis elle atteint un maximum entre pH 4,5 et 6 et enfin décroît en milieu basique jusqu'à une absence d'adsorption à partir de pH 11. L'adsorption de l'arsenic est donc fortement dépendante du pH, ce qui correspond aux observations faites parmi d'autres études sur la kaolinite ainsi que des oxydes d'aluminium. La sorption de l'arsenic est donc à mettre en relation avec la charge de surface. La charge de surface est responsable de la meilleure adsorption de l'arsenic à faible pH. Lorsque le pH augmente, la surface de l'argile devient de plus en plus négative limitant ainsi l'approche d'anions près de la surface et explique l'absence d'adsorption aux pH les plus basiques. Nous reviendrons sur les effets du pH dans la partie *2.Discussion* qui suit, en abordant la spéciation de l'arsenic en solution ainsi que la répartition des charges à la surface de la kaolinite.

En ce qui concerne la force ionique, la figure 3.11 montre qu'il y a peu d'influence sur l'enveloppe de sorption de l'arsenic. Ceci indique la bonne affinité entre l'arsenic et les sites de sorption de la kaolinite.

Hayes et al. (1988), propose une méthode macroscopique et indirecte pour distinguer la formation de complexes de sphère interne ou de sphère externe par l'étude des effets de la force ionique sur les enveloppes d'adsorption. En accord avec cette méthode, la formation de complexes de sphère interne n'est pas affectée par la force ionique, tandis que la présence de complexes de sphère externe est indiquée par un changement de comportement de sorption lorsque la force ionique est modifiée (en lien avec l'adsorption compétitive de contre-ions). En se basant sur cette théorie l'arsenic forme, ici, préférentiellement des complexes de sphère interne quels que soient le pH et la force ionique. Ajouyed et al. (2010), rappelle qu'en général, le mécanisme de sorption par complexation de surface est significativement affecté par le pH, tandis que le mécanisme de sorption par échange ionique est influencé par la force ionique. La forte dépendance au pH et l'indépendance à la force ionique de l'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite suggèrent que le mécanisme de rétention est dominé par la formation de complexe de surface de sphère interne. Ces observations sont en accord avec Goldberg and Johnston (2001) et Arai et al. (2001) qui se basent sur des données spectroscopiques, de sorption et de mobilité électrophorétique à propos des mécanismes de sorption de l'arsenic à l'interface avec un oxyde d'aluminium. Travaillant sur la kaolinite et en se basant sur des mesures de mobilité électrophorétique, Mohapatra et al. (2007) arrivent aux mêmes conclusions. Manning et Goldberg (1997) précisent qu'aucun effet compétiteur du sel de fond à la surface de la kaolinite n'est observé et donc que l'augmentation de la concentration de l'ion NO_3^- n'affecte pas l'adsorption de l'arsenic. Cependant Cornu et al.(2003) montrent que la présence de $Ca(NO_3)_2$ comme sel de fond, implique que l'adsorption de l'arsenic sur une kaolinite n'est plus pH-dépendante et donc que le calcium a une forte influence sur l'adsorption. Le choix de l'électrolyte semble donc un paramètre important à prendre en compte pour caractériser l'adsorption de l'arsenic sur une surface solide.

Nous nous sommes également intéressés à l'effet de la concentration initiale en arsenic sur l'enveloppe d'adsorption en fonction de la force ionique. Pour cela nous avons étudié le comportement de l'arsenic dans les mêmes conditions que précédemment en changeant uniquement la concentration initiale en arsenic, passant de 1 mg/L à 100 µg/L. La figure 3.12 cumule donc les résultats obtenus ainsi que ceux de la figure précédente.

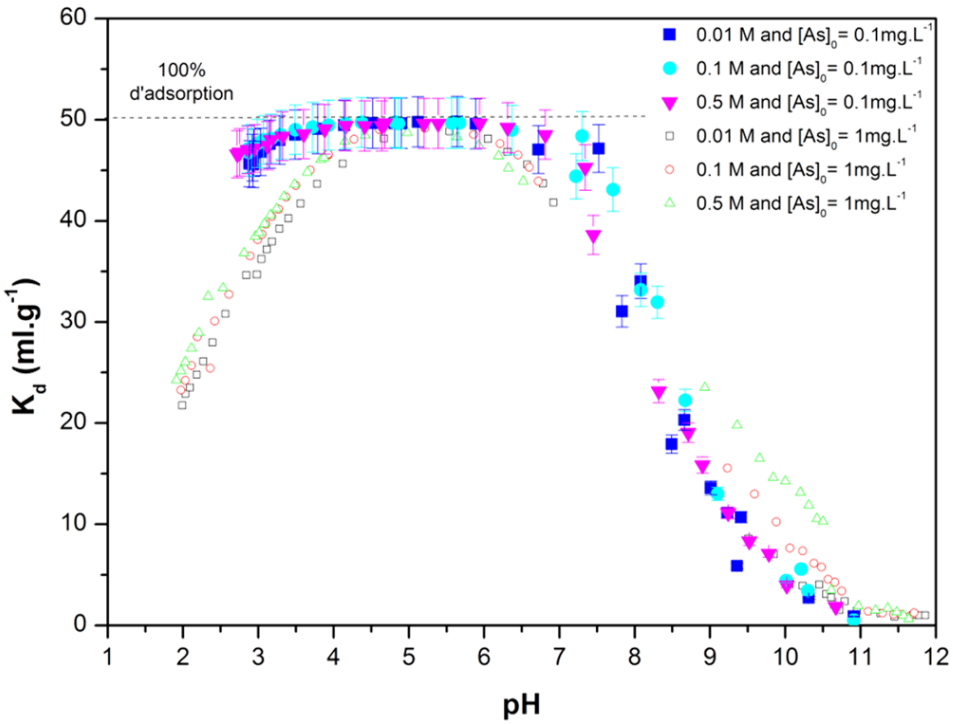


Figure 3.12 : *Effet de la force ionique sur l'enveloppe d'adsorption de l'arsenic sur une kaolinite en fonction de deux concentrations initiales en arsenic.*

Les résultats indiquent que l'introduction d'une plus faible concentration initiale en arsenic forme un maximum d'adsorption sur une gamme de pH s'étendant de 3,5 à 6,5. Effectivement, lorsque l'on augmente la quantité d'arsenic à adsorber, l'efficacité de l'adsorption peut diminuer, mettant en cause le nombre de sites d'adsorption actif qui deviennent limitant. Dans cette expérience, lorsque l'adsorption est possible entre pH 2,5 et 7, elle est maximale car c'est la quantité de sites réactifs disponibles qui est largement supérieure à la quantité d'arsenic introduite. Ces résultats mettent également en évidence le saut de sorption atteint à pH 7,5 symbolisant un abrupt changement dans le mécanisme de sorption de l'arsenic. La superposition des 3 courbes à 0,1 $mg.L^{-1}$ et à force ionique différente confirme la faible influence de la force ionique sur l'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite.

d. Construction des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption, pratiquées selon les paramètres expérimentaux déterminés précédemment, sont effectuées à deux pH différents représentant des conditions favorables d'adsorption (pH 3,5) ou des conditions non favorables (pH 8,5). Les résultats expérimentaux ainsi que les données modélisées avec les équations de Langmuir et Freundlich sont représentés dans la figure 3.13.

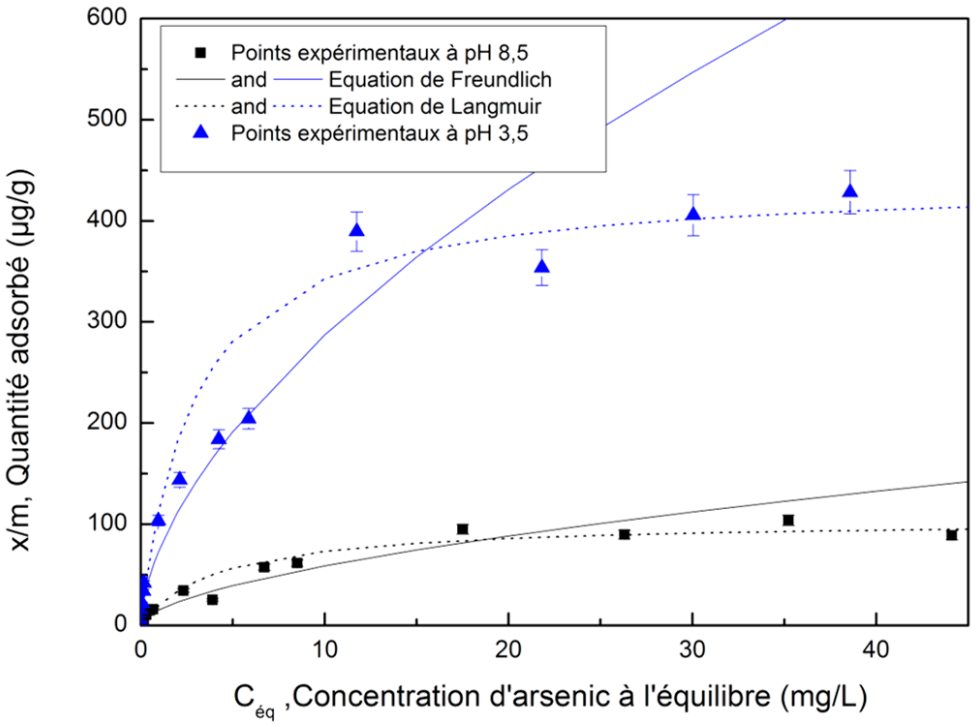


Figure 3.13 : *Isothermes d'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite, à 25°C, décrit par les isothermes de Langmuir et Freundlich pour les pH 3,5 et 8,5.*

Tout d'abord, nous pouvons constater que l'augmentation de la concentration initiale en arsenic de plusieurs ordres de grandeur (50µg/L à 50 mg/L) est en accord avec nos observations précédentes. L'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite est plus favorable à pH 3,5 qu'à pH 8,5. Le choix de l'équation de régression de type Langmuir ou Freundlich, la plus représentative des données expérimentales n'est pas évident pour ces courbes. Pour déterminer ce choix, l'utilisation du coefficient de détermination (r^2) est employée (Roy et al., 1992). Les valeurs des constantes obtenues pour chaque équation et de r^2 sont représentées dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11 : *Paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite en lien avec la figure 3.13*

pH à 25°C		**3,44±0,03**	**8,35±0,07**
Constantes Langmuir	Q_{max} (µg/g)	440	104
	K_L (L/mg)	0,35	0,24
	r^2	0,98	0,96
Constantes Freundlich	K_F	$7,46x10^{-2}$	$1,54\ x10^{-2}$
	1/n	0,586	0,584
	r^2	0,96	0,95

En s'appuyant sur les résultats des coefficients de détermination, on observe que les deux types d'isothermes peuvent aussi bien rendre compte des données expérimentales. Ainsi, pour représenter l'adsorption d'arsenic(V) sur une kaolinite, l'isotherme de Langmuir à pH 5 à été préféré par Mohapatra et al. (2007) et l'isotherme de Freundlich par Roy et al. (1992) à pH 7,8 et par Saada et al. (2003) à pH 7.

En s'appuyant sur l'équation de Langmuir, le paramètre Q_{max} donne la concentration maximum d'arsenic que la kaolinite est capable d'adsorber dans ces conditions expérimentales. La saturation des sites d'adsorption de la kaolinite est donc atteinte pour 0,44 mg d'arsenic par g de kaolinite à pH 3,5 et pour 0,1 mg/g à pH 8,5.

L'utilisation de ces isothermes dites CSI (« Constant Soil/solution ratio Isotherms ») ou isothermes formées par l'utilisation d'un ratio solide/solution constant permettent de rendre compte de l'état de saturation de la surface. Par ailleurs, la définition des isothermes apporte quelques éléments supplémentaires sur les conditions de fixation de l'élément sur la surface. Le modèle de Langmuir indique que l'adsorption est monocouche, et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les particules adsorbées). Les deux jeux de données indiquent que lorsque la concentration initiale en arsenic est inférieure à 10 mg/L alors l'adsorption est favorable, le nombre de sites réactifs est supérieur à la concentration d'ions en solution, par conséquent les modèles de Freundlich et Langmuir sont correctement corrélés aux données expérimentales. En revanche en dessus d'une concentration initiale d'arsenic de 10 mg/L, il y a plus d'ions arsenic en solution que de sites de surfaces disponibles, donc la saturation est atteinte et est représentée par le modèle de Langmuir. Le modèle de Freundlich prédit une adsorption multicouche et infinie à des concentrations infinies, ce qui montre les limites de ce modèle pour ce système dès lors que la concentration d'arsenic restant en solution est supérieure à 10 mg/L pour 20 g/L de kaolinite en solution.

2. Discussion et Conclusion

Pour essayer d'expliquer le profil de sorption de l'arsenic sur la kaolinite et étant donné que le pH du système contrôle aussi bien la spéciation de l'arsenic en solution que la réactivité de la surface de l'argile, nous avons exploré la spéciation de l'arsenic(V) en solution (Figure 3.14).

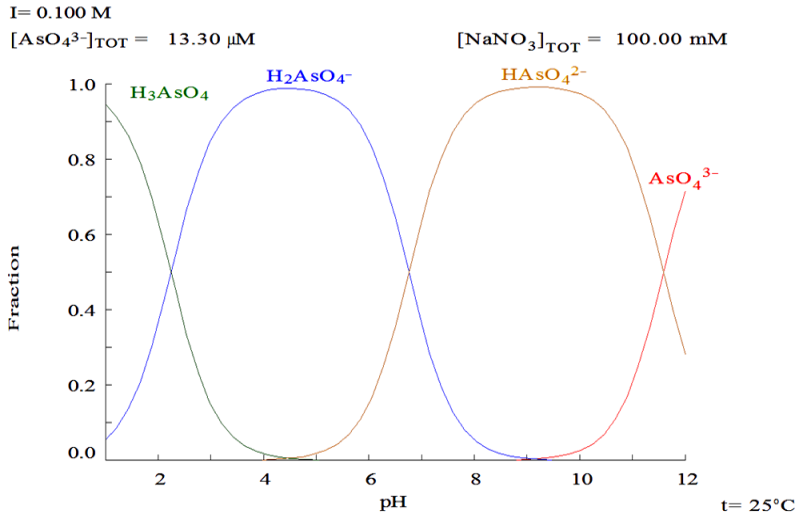


Figure 3.14 : *Répartition des espèces d'arsenic(V) en fonction du pH (calculée avec le logiciel Medusa (Puigdomench, 2001)) pour une concentration initiale en arsenic de 1 mg/L et une force ionique de 0,1 M sous conditions atmosphériques.*

En ce qui concerne la charge structurale de la kaolinite, cinq types de groupes fonctionnels de surface sont présents (Davis and Kent, 1990) : les cavités siloxanes ditrigonales sur la face de la couche tétraédrique, les aluminols sur la face des couches octaédriques, les silanols et aluminols exposé aux bordures de feuillets et les sites d'échange de Lewis en bordure de feuillets. Les ions oxygène de la face des aluminols sont coordinnés avec deux ions aluminium, et sont donc considérés comme non réactifs. Le taux de substitution dans la kaolinite est très faible. Il en résulte une faible charge permanente des cavités ditrigonales le long de la couche tétraédrique non réactive. Les principaux sites de complexation de surface sont donc les silanols, les aluminols et les sites « acide de Lewis » localisés en bordure de feuillets. Les sites « acide de Lewis » sont formés par la chimisorption d'une molécule d'eau sur un ion Fe(II) « nu » ; c'est un site uniquement donneur de protons qui peut donc adsorber par complexe de sphère externe des cations mais ne peut pas adsorber d'anions. Les sites aluminols et silanols sont des groupes donneurs de protons qui peuvent donc former des complexes avec les ions métalliques (cations). Mais seulement les sites aluminols de bord de feuillet sont des sites réactifs accepteurs de protons et peuvent donc complexer les anions (Davis and Kent, 1990).

Par ailleurs, la charge de surface de la kaolinite est une donnée importante qui permet d'appréhender les phénomènes de répulsion ou d'attraction électrostatiques à la surface du solide. Le point pour lequel la charge de surface est nulle est d'un intérêt tout particulier car il

représente le pH auquel il n'y a plus de répulsion électrostatique entre les différentes particules. Le pH au point de zéro charge (pH_{pzc}) indique donc le point au-dessus duquel la surface des particules est chargée positivement et le point en dessous duquel la surface des particules est chargée négativement. En ce qui concerne la kaolinite, le pH_{pzc} est souvent indiqué comme étant de 4,6. Nos observations indiquent que cette valeur correspond à la valeur obtenue lors de nos expériences, lorsque nous avons mesuré le pH d'équilibre de la kaolinite en solution quel que soit le rapport solide/solution. Toutefois, l'adsorption de protons à la surface des sites réactifs implique localement une modification du pH du point de charge nul à la bordure des feuillets d'argiles, c'est le PZC_{edge} (Manning and Goldberg, 1996). Les ions réagissent à ces charges locales en bordure de particules, le PZC_{edge} peut donc affecter spécifiquement l'adsorption d'anion tel que $HAsO_4^{2-}$. Manning et Goldberg(1996) indiquent l'importance du PZC_{edge} à la surface des argiles. Ils rapportent que le PZC_{edge} de la kaolinite est proche de 7,5±0,3, ce qui pourrait suggérer un abrupt changement de l'attraction électrostatique entre les anions et les bordures de particules argileuses, ce qui expliquerait la présence du saut de sorption important dans cette région de pH.

En considérant la spéciation de l'arsenic(V) en solution, on remarque que l'enveloppe de sorption de l'arsenic sur la kaolinite suit la présence de l'espèce $H_2AsO_4^-$. Ces ions chargés négativement peuvent se fixer favorablement sur les sites aluminol par réaction d'échange de ligand. Par la suite, lorsque le pH devient supérieur à 5 (supérieur au pH_{pzc} du solide en présence d'arsenic) la concentration d'arsenic adsorbé diminue à cause de l'augmentation des forces de répulsion électrostatique. En accord avec cette théorie, Xu et al. (1988) ont observé que l'arsenic(V) forme des complexes de sphère interne par réaction d'échange de ligand (bidentate ou monodentate) sur l'alumine (α-Al_2O_3) et sur la kaolinite, d'où la forte affinité d'interaction entre les anions d'arsenic et les groupes aluminol. Dans des études plus récentes, l'adsorption d'arsenic(V) sur la kaolinite a été modélisée en utilisant un modèle à capacité constante (CCM), suggérant que l'arsenic(V) forme des complexes de sphère interne avec la surface de la kaolinite via un mécanisme d'échange de ligands (Manning and Goldberg, 1996; Goldberg, 2002). Enfin, des analyses par EXAFS ont indiqué que les molécules tétraédriques d'arsenic(V) sont coordinnés sur les octaèdres d'aluminium par des liaisons bidentates binucléaires (~3,5 Å) (Arai, 2010).

Dans ce travail, nous avons établi l'enveloppe de sorption de l'arsenic sur une kaolinite de pH 2 à 12. Nos observations indiquent que la rétention de l'arsenic augmente de pH 2 à 4,5. Contrairement aux études citées précédemment qui présentent une adsorption maximale en

milieu acide jusqu'à pH 5 ou qui n'étudient pas les pH inférieurs à 4. Seuls Maning et Goldberg (1996) observent le même phénomène qu'ils attribuent à la dissolution de la kaolinite, ce qui entraine une libération des ions Al^{3+} soluble en dessous de pH 4,5 (Wieland and Stumm, 1992) et donc la formation de complexe $AlH_2AsO_4^{2+}$ ou $AlHAsO_4^{+}$; et/ou à l'adsorption préférentielle de l'espèce $H_2AsO_4^{-}$, qui prédomine à de pH 3 à 7 (Frost and Griffin, 1977). Nos résultats (figure 3.15) indiquent l'augmentation de la concentration en solution de l'aluminium lorsque le pH est inférieur à 4, ce qui est en accord avec l'hypothèse de dissolution de la kaolinite.

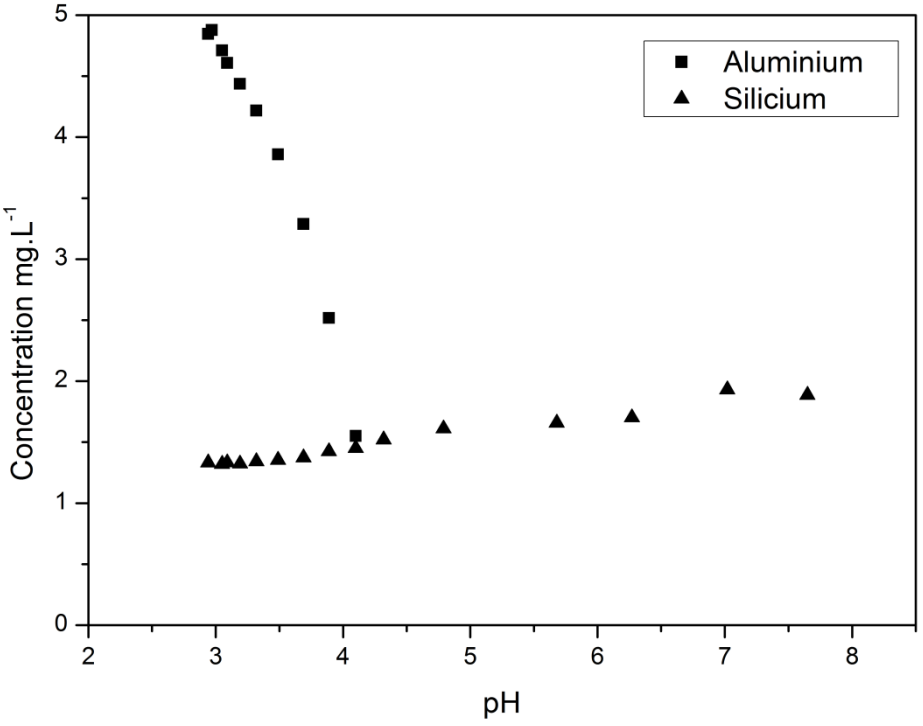


Figure 3.15 : *Concentration en Silicium (Si) et Aluminium (Al) dans le surnageant des expériences de sorption de kaolinite. m/V=40g/L, FI=0,1M et* $[As]_0$*=1mg/L.*

En conclusion, les mécanismes d'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite sont fonction du pH et du taux d'occupation des sites à la surface du solide. Les données des isothermes d'adsorption rapportent que l'adsorption de l'arsenic suit l'isotherme de Langmuir indiquant que l'adsorption est monocouche et sur un seul type de sites, ce qui est en accord avec le fait que seuls les sites aluminols sont réactifs pour l'arsenic à la surface de la kaolinite. La forte influence du pH et l'indépendance à la force ionique suggèrent que l'adsorption est principalement dominée par le processus de complexation de surface par échange de ligand avec formation de complexes de sphère interne. Enfin, la capacité maximale d'adsorption Q_{max} calculée grâce à l'équation de Langmuir donne respectivement 440 et 104 µg d'arsenic/g

de kaolinite à pH 3,5 et 8,5. Nous comparerons ces données avec les capacités d'adsorption des argiles testées ci-après, ainsi qu'avec celles des phases les plus adsorbantes comme les oxydes de fer (*Chapitre 3C Partie IV ; p 152*).

II - Travail spécifique sur l'Illite

Les travaux effectués sur l'illite sont partagés dans ce document en deux parties. D'une part on présentera l'illite naturelle et les résultats d'adsorption qui y sont consacrés, d'autre part l'illite purifiée avec son protocole de purification et les résultats d'adsorption qui y sont associés.

A. Illite naturelle du Puy-en-Velay

1. Description du solide

Dans la classification des phyllosilicates, l'illite appartient au groupe des argiles à structure TOT. Dans les illites, pour une demi-maille, la charge des feuillets est comprise entre 0,5 et 0,8. Leur charge permanente est d'origine essentiellement tétraédrique ce qui lui confère son appartenance au groupe des micas *sensu-stricto.* Ce sont aussi des micas dioctaédriques car les octaèdres sont occupés par des cations trivalents. Le cation compensateur interfoliaire, le potassium, se situe entre deux couches siliciques et est fortement attiré par le défaut de charge tétraédrique. La superposition des feuillets parfaitement ordonnée ne permet pas à cette argile d'être « gonflante » contrairement aux vermiculites ou aux montmorillonites. De ce fait, l'échange du potassium localisé entre deux feuillets d'illite, ne peut, dans les conditions environnementales, se réaliser. Seuls les cations compensateurs superficiels basaux (charge permanente) et ceux de bordure (charge dépendante du pH) sont à l'origine de la CEC de l'illite. Celle-ci varie entre 20 et 30 méq/100g d'argile (Bardot, 1998). La formule générale d'une demi-maille d'illite présentant des substitutions isomorphiques tétra- et octaédriques s'écrit : $(Si_{4-x}\ Al_x)\ (Al_{2-y}\ Mg_y)\ O_{10}\ (OH)_2\ K_{x+y}$

Le matériau utilisé pour les expériences qui suivent est une illite naturelle, car fournie directement par l'exploitant. Cette argile est issue d'un gisement de dépôts sédimentaires lacustres, datant de l'Oligocène et provenant du bassin du Puy-en-Velay (Haute-Loire, France). L'illite de ce gisement a été employée et étudiée dans des études précédentes révélant que l'illite du Puy-en-Velay peut présenter des substitutions isomorphiques en position octaédrique. De plus, cette illite est issue de l'altération de montmorillonite par des eaux de ruissellement riches en calcium, celles-ci impliquent la présence de calcium comme cations

compensateurs superficiels du matériau brut étudié (Gabis, 1963; Bardot, 1998). Le matériau utilisé est une poudre dont le taux d'humidité ne dépasse pas 6%, le fournisseur indique également une granulométrie inférieure à 77 µm, une composition minérale estimée à plus de 85% d'illite, montmorillonite et kaolinite et une composition chimique moyenne présentée dans le tableau 3.12.

Tableau 3.12 : *Composition chimique moyenne de l'illite naturelle (données fournisseur) et de notre échantillon (minéralisation). nd = non déterminé.*

		Composition moyenne fournisseur (%)	Echantillon Illite naturelle (%)
Oxyde de silicium	SiO_2	42,60	45,11
Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	25,50	8,73
Oxyde de fer	Fe_2O_3	8,50	5,81
Oxyde de manganèse	MnO	0,11	nd
Oxyde de magnésium	MgO	3,50	0,96
Oxyde de calcium	CaO	8,20	5,77
Oxyde de sodium	Na_2O	3,05	0,08
Oxyde de potassium	K_2O	7,10	5,99
Oxyde de titane	TiO_2	0,80	0,75
Oxyde de phosphore	P_2O_5	0,25	nd
TOTAL		99,61	73,20
Perte au feu (900°C)		14-15%	nd

Afin de préciser la composition chimique de notre échantillon, nous avons soumis cette illite à une attaque acide totale dans les mêmes conditions que les sédiments naturels. Les informations obtenues sont présentées dans le tableau 3.12. Il est à noter que comme pour les sédiments naturels, le taux d'aluminium est sous-estimé par un biais expérimental ou d'analyse.

Dans d'autres études, l'illite naturelle du Puy-en-Velay est décrite comme contenant, en masse : 70 % d'illite, 20 % de calcite, 5% de kaolinite et 5% de quartz (Poinssot et al., 1999; Missana et al., 2009).

2. Résultats de sorption

La détermination du rapport solide/solution a fait l'objet d'une seule expérience sans contrôle du pH et à faible concentration initiale en arsenic (100 µg/L). Elle reporte une adsorption croissante de l'arsenic avec l'augmentation de la quantité de solide, sans atteindre

de saturation. Suite à cela, un ratio de 40 g/L d'illite a été employé pour l'ensemble des expériences suivantes.

a. Détermination du temps d'équilibre

La cinétique de sorption est établie dans un premier temps sans apporter de modification au pH naturel de l'argile en solution. Dans ces conditions, on observe que l'état d'équilibre est atteint au bout de 24 heures avec un Kd de 10 ml/g (Figure 3.16). Les mêmes conditions expérimentales ont été employées pour vérifier la cinétique de sorption à différents pH (Figure 3.16). A pH 11, l'adsorption paraît plus efficace qu'aux pH neutres et acides, de plus l'état d'équilibre est atteint dans un laps de temps inférieur à 24 heures. Aux pH 7 et 2, l'adsorption de l'arsenic atteint un état d'équilibre dans un délai supérieur à 7 jours (168 h).

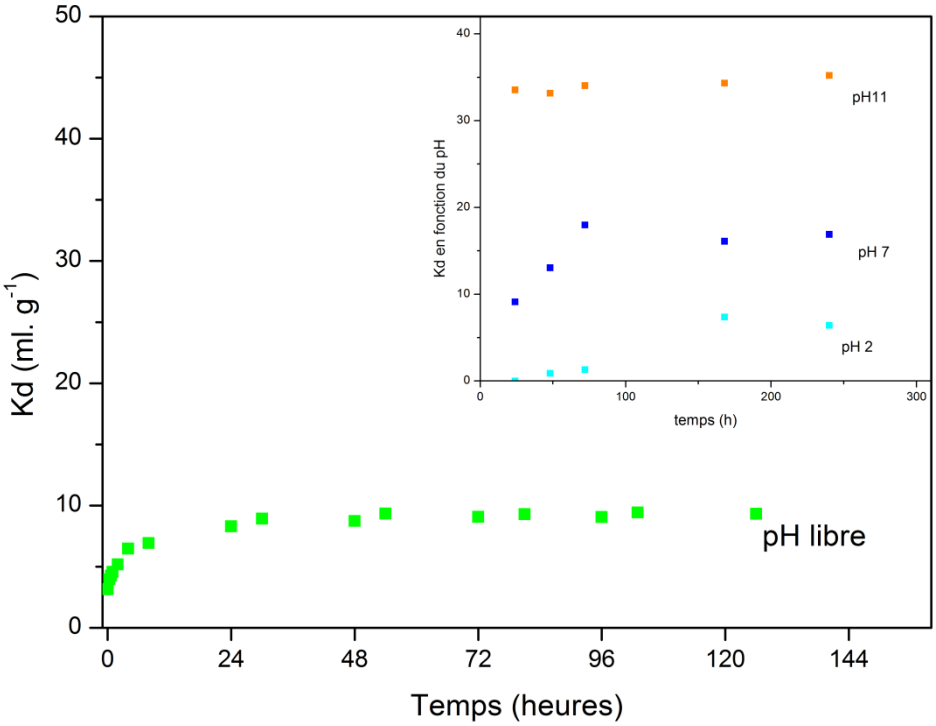


Figure 3.16 *: Cinétiques d'adsorption de l'arsenic sur l'illite naturelle à pH libre durant 7 jours et à pH fixé à 2, 7 et 11 durant 10 jours. ratio m/V=40g/L,* $[As]_0$ *=1mg/L.*

La durée de l'agitation est un paramètre important, qui ne peut être négligé afin d'obtenir des résultats comparables. Dans ces conditions et pour vérifier l'état d'équilibre quelque soit le pH, nous avons réalisé les études de l'adsorption de l'arsenic en fonction du pH et en fonction de la force ionique en utilisant deux temps d'agitation bien distincts (24 heures et 10 jours). Le but étant de nous permettre d'interpréter les résultats et de vérifier que l'état d'équilibre est bien atteint. Ces données sont présentées dans la figure 3.17.

b. Dépendance aux paramètres physico-chimiques : pH et force ionique

L'enveloppe de sorption de l'arsenic sur cette illite (figure 3.17), indique une adsorption quasiment nulle lorsque le pH est inférieur à 6 et ceci pour les deux forces ioniques testées. Puis les tendances d'adsorption sont identiques de pH 6,5 à 8,5, quel que soit la force ionique appliquée au système ou le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption. Enfin une troisième étape est visible, l'adsorption est nettement favorisée aux pH supérieurs à 8,5 sauf à faible force ionique et pour une durée d'agitation du système limitée à 24 h. Nous remarquons donc que la force ionique joue un rôle dans la sorption de l'arsenic aux pH alcalins. Lorsque l'agitation est limitée à 10 jours, une faible force ionique ne permet pas d'observer un pic de sorption, mais lorsque le temps d'agitation est équivalent à 10 jours, le pic d'adsorption est présent dans les deux cas, mais moindre à faible force ionique et décalé à des pH plus basiques.

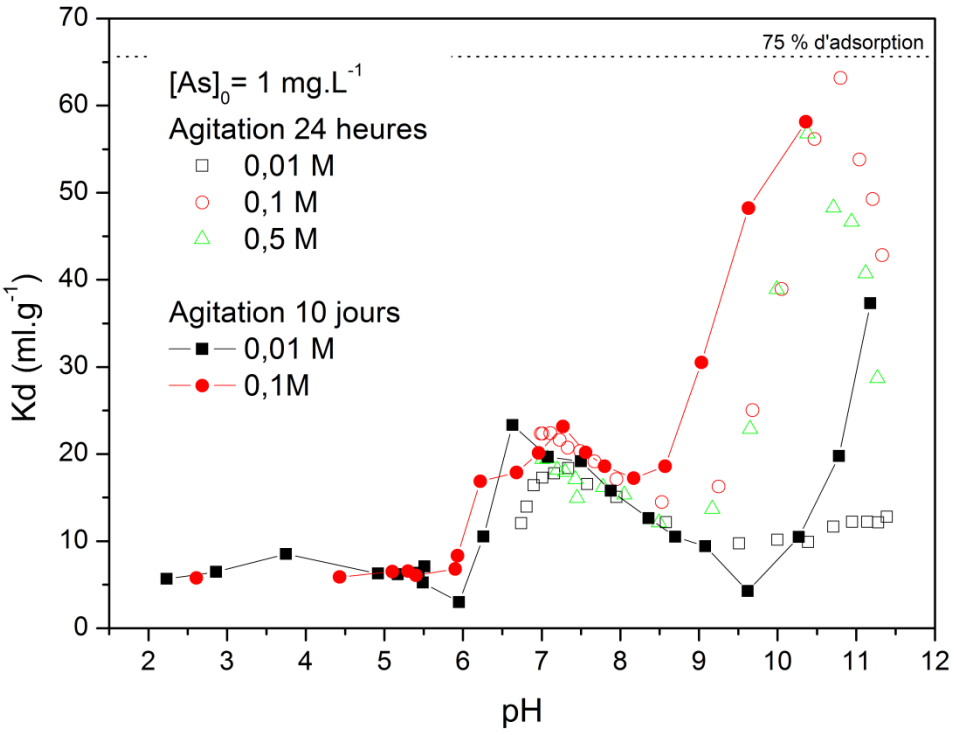


Figure 3.17 : *L'adsorption de l'arsenic par l'illite naturelle dépendant du pH, de la force ionique et du temps d'équilibre.*

Le comportement d'adsorption de l'arsenic sur l'illite (ci-dessus), qui consiste à une augmentation de l'adsorption lorsque le pH de la solution augmente, est inverse à celui observé dans la littérature pour des particules argileuses, pour une illite, ou d'autres micas (Goldberg and Glaubig, 1988; Chakraborty et al., 2007).

Par conséquent, nous nous sommes penchés sur les raisons d'une telle différence. En nous appuyant, sur la composition minéralogique de cette illite observée par d'autres auteurs, sur des observations de manipulations et sur des analyses multi-élémentaires de nos expériences de sorption (Si, Al, Ca).

c. Impact de la calcite

L'illite que nous avons utilisée n'a subi aucun prétraitement avant son utilisation pour les expériences de sorption. Par conséquent l'ensemble des minéraux accessoires, présents dans le matériau à l'état brut, n'ont pas été éliminés. Les auteurs de différentes études citées précédemment ont observé qu'une partie de ce matériau est composé de calcite. Nous pouvons donc présumer de l'impact de ce minéral sur nos résultats expérimentaux. De plus, lors de nos expérimentations, le pH naturel de stabilisation de l'illite du Puy-en-Velay en solution est de 8,3. Cette valeur est également la valeur du pH d'équilibre d'une calcite en solution, à l'équilibre avec la pCO_2 atmosphérique. La calcite est un carbonate de calcium capable d'adsorber de l'arsenic et qui se dissous facilement à pH acide selon la formule suivante $CaCO_{3(s)} \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$. Nous avons donc vérifié la présence de calcium en solution dans une expérience de sorption de l'illite naturelle en fonction du pH (Figure 3.18).

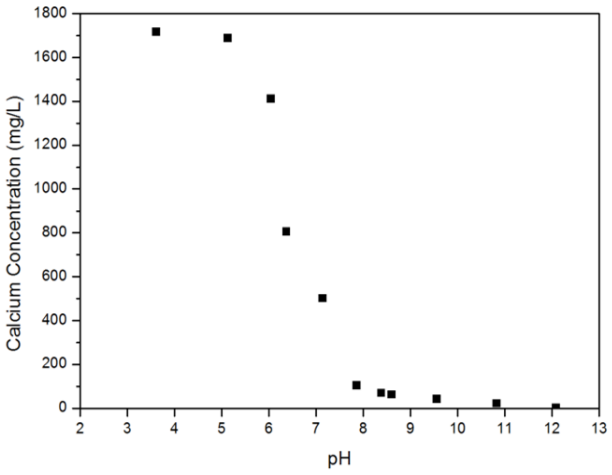


Figure 3.18: *Concentration en calcium dans le surnageant des expériences de sorption d'illite naturelle. m/V=40g/L, FI=0,1M et* $[As]_0$*=1mg/L.*

La courbe présente bien une augmentation importante de la concentration en calcium aux pH acides. Corroborant ainsi l'hypothèse de la présence de calcite. Pour rappel, la présence de calcium est synonyme de dissolution de la calcite mais aussi de la désorption des ions Ca^{2+} en temps que cations compensateurs superficiels du matériau brut. La présence de calcite a de

plus pu être confirmée par DRX, et infrarouge (Figure 3.21 et 3.22, paragraphe « *Caractérisation du solide : vérification du protocole de purification* » *Chapitre 3C II.B.1b.* p133-134).

d. Discussion sur l'enveloppe de sorption de l'illite naturelle.

Pour décrire l'enveloppe de sorption obtenue (figure 3.17), nous avons tout d'abord émis deux hypothèses permettant d'expliquer l'augmentation de l'adsorption de l'arsenic avec l'augmentation du pH. La première est que la présence de calcium en solution peut former avec les arséniates, un précipité d'arséniate de calcium. Cette hypothèse fut envisagée pour l'étude de l'adsorption des arséniates sur une calcite à température ambiante (Bothe Jr and Brown, 1999). Elle est très peu probable ici en raison des trop faibles concentrations en arséniates et calcium. La seconde hypothèse, lié au calcium, est que sa présence affecte les propriétés de surface du solide impactant ainsi l'adsorption de l'arsenic. Lorsque le pH augmente, la charge de surface du solide devient de plus en plus négative. Celle-ci entraîne normalement la répulsion de l'arsenic, lui aussi chargé négativement. Mais, le calcium présent en solution peut alors s'adsorber sur la surface négative du solide et ainsi la neutraliser. L'adsorption de l'arsenic est alors favorisée par la présence de ponts calciques (Smith et al., 2002; Cornu et al., 2003).

En ce qui concerne les pH acides de nos données, l'adsorption de l'arsenic est quasi inexistante, ce qui nous laisse suspecter que la dissolution de la calcite joue encore un rôle important. En milieu acide, la calcite libère autant de carbonates que de calcium. Aussi les carbonates et le calcium en solution entrent en compétition avec les sites de sorption de l'arsenic. A pH acide, il semble y avoir compétition entre les carbonates et les arséniates sur les sites aluminols de bords de feuillets. Arai (2010) et Cornu et al. (2003) précisent que l'adsorption de l'arsenic est influencée par la compétition entre ions arséniates et calcium envers les sites aluminols de bord de feuillets. Ils ajoutent qu'il est probable que les sites silanols – de faible pzc et donc chargés négativement sur la plupart de la gamme de pH – contribuent fortement au processus d'échange du calcium.

Ensuite, dans la partie la plus basique de la gamme de pH, nous pouvons observer une nette augmentation de la quantité d'arsenic adsorbé. En lien avec la présence de calcite dans notre solide, la seule hypothèse que nous pouvons émettre est que cette partie de la courbe représente l'adsorption d'arsenic sur de la calcite. En effet, l'adsorption de l'arsenic sur une calcite présente un maximum entre pH 10 et 12 (Goldberg and Glaubig, 1988). De plus,

l'arsenic peut former des complexes de sphère interne avec la surface de la calcite, l'arsenic étant lié aux sites réactifs formés par les angles partagés des octaèdres de calcium (So et al., 2008).

Enfin, la figure 3.19 met en avant la concentration de silicium et d'aluminium présents en solution lors d'une expérience de sorption sur l'illite naturelle et sur la kaolinite. La dissolution de l'illite naturelle aux pH extrêmes ne fait pas de doute compliquant encore l'étude de ce système. Elle introduit des silicates capables de concurrencer l'adsorption de l'arsenic et des ions aluminium capables de former des complexes en solution (comme précédemment cité pour la kaolinite).

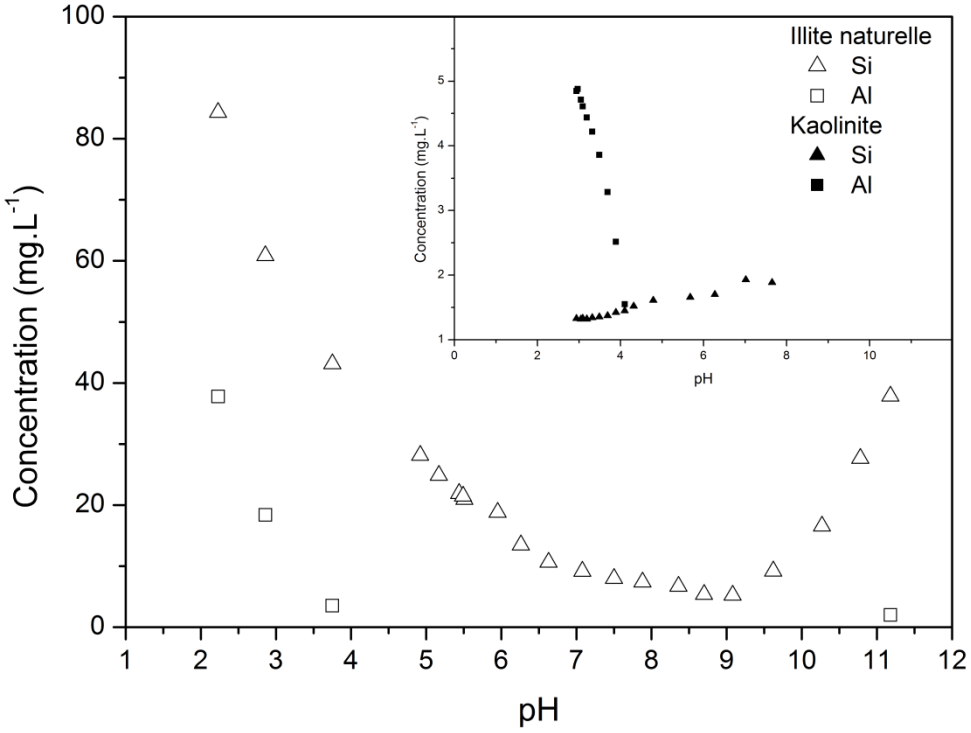


Figure 3.19 : *Concentration en Silicium (Si) et Aluminium (Al) dans le surnageant des expériences de sorption d'illite naturelle. m/V=40g/L, FI=0,1M et* $[As]_0$*=1mg/L. L'encadré présente les résultats de la même expérience pour la kaolinite.*

Pour conclure, les résultats obtenus jusqu'à présent relatent l'importance de la minéralogie du solide employé. Dans notre cas, pour l'illite naturelle du Puy-en-Velay, l'adsorption de l'arsenic apparaît être fonction du pH et est contrôlée par un système composé de multiples phases adsorbantes comprenant au moins un mélange d'illite et de calcite.

e. Construction des isothermes d'adsorption

Dans le but d'estimer les différentes capacités de sorption, nous avons étudié l'adsorption de l'arsenic en faisant varier la concentration initiale en arsenic de trois ordres de grandeur et à deux pH bien distincts. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Henry (linéaire) sont utilisés pour modéliser nos données expérimentales (Figure 3.20).

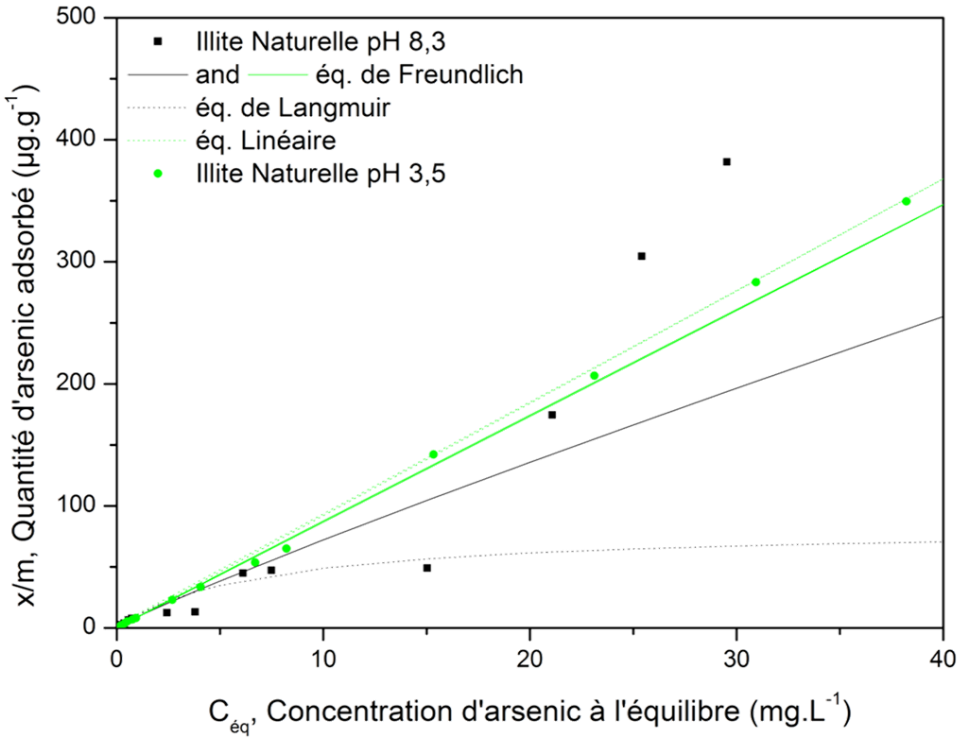


Figure 3.20 : *Isothermes d'adsorption de l'arsenic sur l'illite naturelle à 25°C, de 50 µg/L à 50mg/L, aux pH 3,5 et 8,3 et m/V = 40g/L*

Nous pouvons observer que pour les données correspondant à pH 3,5, l'isotherme de Freundlich est quasiment confondue avec l'isotherme linéaire de Henry. Par conséquent nous sommes dans une partie linéaire qui ne permet pas d'établir une modélisation avec le modèle de Langmuir car nous n'atteignons pas de saturation des sites de surface du solide. En général, une isotherme linéaire indique que l'adsorption de l'élément en question sur la surface étudiée est très efficace et donc que la gamme de calibration est trop faible pour rendre compte d'une éventuelle saturation. Cependant, l'expérience de sorption figure 3.17, montre qu'à ce pH l'adsorption est faible. L'hypothèse avancée est donc la présence d'une compétition avec les produits de dissolution de la calcite. A ce pH, la quantité de calcium libérée en solution est d'environ 1700 mg/L et la concentration en carbonates doit être légèrement plus faible. La

concentration maximum d'arsenic introduite est de 50 mg/L. L'arsenic est donc nettement moins concentré que les autres éléments qui peuvent le concurrencer pour l'adsorption.

L'adsorption de l'arsenic et du calcium sur les sites de surface, la formation de ponts calciques permettant l'adsorption de l'arsenic, la complexation de l'arsenic avec les ions calcium en solution et la compétition avec les carbonates forment l'ensemble des mécanismes en compétition. L'adsorption de l'arsenic dans un tel système semble donc être influencée par l'ensemble de ces mécanismes, qui atteignent un état d'équilibre qui n'est pas affecté par la concentration d'arsenic.

Pour le pH 8,3, le système est évidemment le même mais la dissolution de la calcite n'est pas favorisée. Nous observons dans les données deux comportements d'adsorption. Le premier comportement se situe pour les plus faibles concentrations d'arsenic introduites en solution et le deuxième est observé au-delà de 20 mg/L. En effet, dans la plus petite gamme de concentration, l'adsorption de l'arsenic suit le modèle de Langmuir indiquant un équilibre entre les différentes espèces en solution et une saturation de la capacité d'adsorption du solide. Cependant, pour les concentrations les plus fortes de la gamme, lorsque la quantité d'arsenic introduit augmente, l'adsorption de l'arsenic augmente drastiquement. Il devient alors du même ordre de grandeur que ses concurrents ce qui lui permet de s'adsorber sur les sites de surface à l'instar du calcium et des carbonates. Il semble donc qu'il y ait compétition pour les sites de surface du solide.

Le tableau 3.13 indique les valeurs des constantes ou des coefficients de corrélations en lien avec les 3 modèles présentés dans la figure 3.20. Nous pouvons observer que la valeur de Q_{max} est très faible (82 µg/g) tandis que certaines données expérimentales montrent que l'adsorption peut être supérieure à cela. Ces calculs rendent difficilement compte de la réalité macroscopique de l'adsorption de l'arsenic sur ce solide puisque plusieurs mécanismes de compétition et divers types de sites – en lien avec la minéralogie complexe de ce solide – entrent en jeu dans le processus d'adsorption.

Tableau 3.13 : *Constantes et coefficients de corrélation calculés pour les modèles de Langmuir, Freundlich et Henry.*

pH à 25°C		**3,52±0,15**	**8,30±0,20**
Constantes Langmuir	Q_{max} (µg/g)	-	82
	K_L (L/mg)	-	0,15
	r^2	-	0,99
Constantes Freundlich	K_F	8,91 x10^{-3}	8,85 x10^{-3}
	1/n	0,99	0,91
	r^2	0,99	0,95
Henry (Linéaire)	r^2	0,99	0,89

Pour conclure, nos résultats ne sont pas en accord avec les données de la littérature portant sur l'étude de l'arsenic sur une illite. Ceci s'explique par le fait que, bien souvent, les illites employées par les autres auteurs sont préalablement traitées afin d'éliminer les minéraux associés et/ou d'homoioniser l'argile. L'homoionisation consiste à éliminer l'ensemble des cations interchangeables de compensation de charge et de les remplacer par un cation unique (les ions dans les espaces interfoliaires ne sont pas substitués).

Nos données montrent que l'illite naturelle, tel qu'elle a été employée, n'est pas une phase adsorbante capable de retenir une grande quantité d'arsenic. Toutefois, nous avons mis en évidence, de manière macroscopique, que l'adsorption de l'arsenic est multifactorielle, dépend de la phase adsorbante étudiée, de la composition minéralogique du solide et de la composition chimique de la solution de réaction.

B. Illite purifiée

Pour continuer l'étude de l'illite, nous avons donc effectué un traitement sur l'illite naturelle du Puy-en-Velay. Ce traitement consiste à éliminer les phases solides telles que la calcite et à désorber les cations compensateurs, afin d'obtenir un solide qui soit composé d'un maximum d'illite minéralogique. Le solide ainsi obtenu et qui sera employé dans les expériences de sorption qui suivent sera nommé « illite purifiée ».

1. Description du solide : Processus de purification.

a. Protocole de purification

Le protocole de purification que nous avons employé consiste à dissoudre le maximum d'impuretés par lavages successifs et à saturer l'argile en sodium. Pour cela, nous avons suivi le protocole mis au point par Gu and Evans (2007). 1,6 g d'illite naturelle est mis en agitation durant deux heures dans 40 ml d'une solution d'acide nitrique à pH 3 et de 0,5 M de $NaNO_3$. Après cela, la suspension est centrifugée puis le surnageant éliminé. Ensuite, le surnageant est remplacé par 40 ml d'une nouvelle solution de $NaNO_3$ 0,5 M et le pH neutralisé par addition de NaOH. L'échantillon est alors remis en suspension durant deux heures. Ces deux étapes ont été effectuées trois fois de suite. Pour terminer, l'excès de sels a été éliminé par 3 lavages successifs avec de l'eau ultra pure. Enfin, le solide a été séché par lyophilisation puis broyé dans un petit mortier en agate et stocké dans des pots au dessiccateur.

b. Caractérisation du solide : vérification du protocole de lavage

Après ce traitement chimique, il était nécessaire de vérifier que le solide que nous avions obtenu était exempt de calcite. Pour cela nous avons pu caractériser et comparer nos solides par diffraction des rayons X sur poudre et par spectroscopie infrarouge.

- Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes X de l'illite naturelle et de l'illite purifiée sont reportés sur la figure 3.21. Le diffractomètre utilisé est un Phillips Xpert-Pro utilisant une anode de cuivre. Les résultats obtenus sont confrontés à la base de données du logiciel du diffractomètre. Il en résulte que l'illite brute est composée d'illite, de calcite, de quartz et de muscovite. Tandis que l'illite purifiée ne présente plus que de l'illite et de la muscovite.

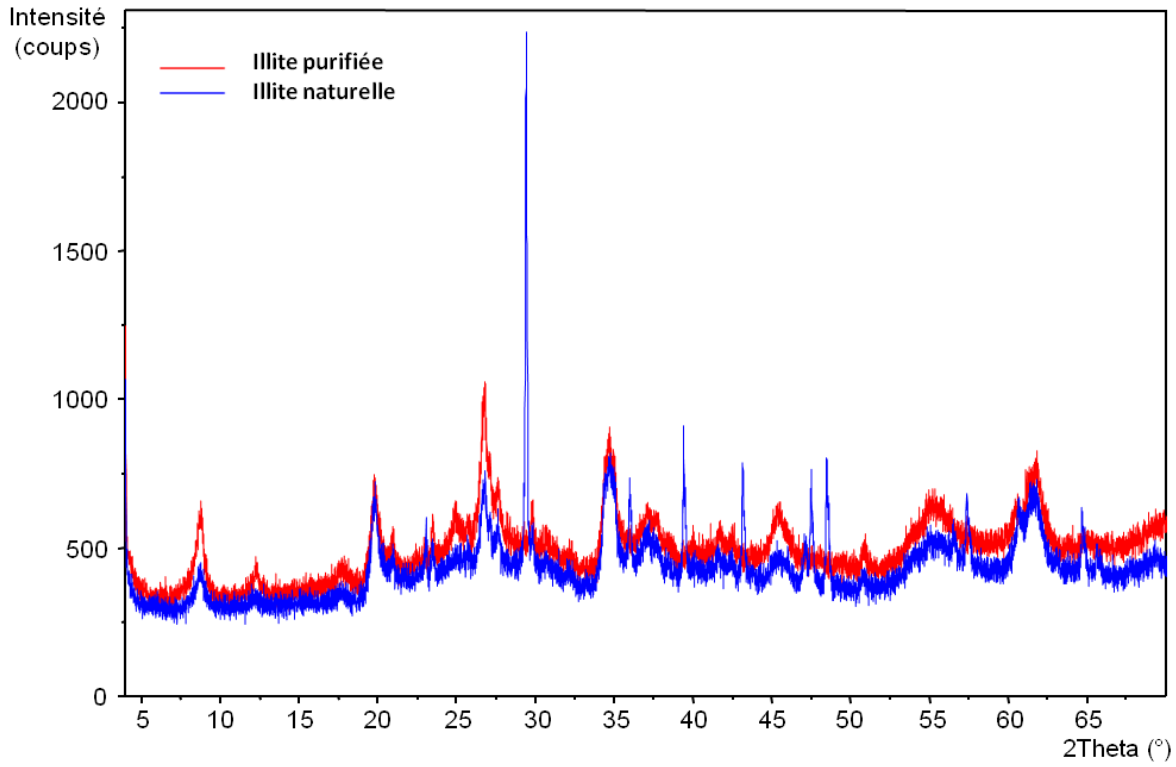


Figure 3.21 : *Comparaison des diffractogrammes X de l'illite naturelle et de l'illite purifiée.*

Tableau 3.14 : *Attribution des principaux pics d'intérêt de la figure 3.21.*

Principaux pics (°2Theta)	29,41	39,41	43,16	47,52	48,52	8,87	19,84	26,83	35,02
Distance interréticulaire	3,03 Å	2,28 Å	2,09 Å	1,91 Å	1,87 Å	9,96 Å	4,47 Å	3,32 Å	2,56 Å
Composé	Calcite					Illite			

Par comparaison des deux diffractogrammes, on remarque l'élimination des pics qui sont attribués à la calcite (Figure 3.21 et tableau 3.14), prouvant ainsi l'efficacité du traitement appliqué sur l'illite naturelle. Par ailleurs les spectres DRX, associés à l'analyse d'un échantillon d'illite naturelle purifié une seule fois, puis deux fois, indiquent une diminution graduelle des pics que l'on peut attribuer à la calcite. Enfin, les signatures DRX de la muscovite et de l'illite étant très proches, l'interprétation des spectres ne peut pas distinctement discriminer la présence de muscovite.

- Spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée (IR-ATR)

Par cette technique, l'analyse de nos échantillons, directement sous forme de poudre, a pu être effectuée à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer de type BX2 utilisé en ATR diamant. Les données obtenues confirment l'efficacité de la purification de l'illite naturelle. Pour

comparer, nous avons ajouté le spectre de la calcite qui met en évidence l'atténuation de pic lui correspondant (Figure 3.22).

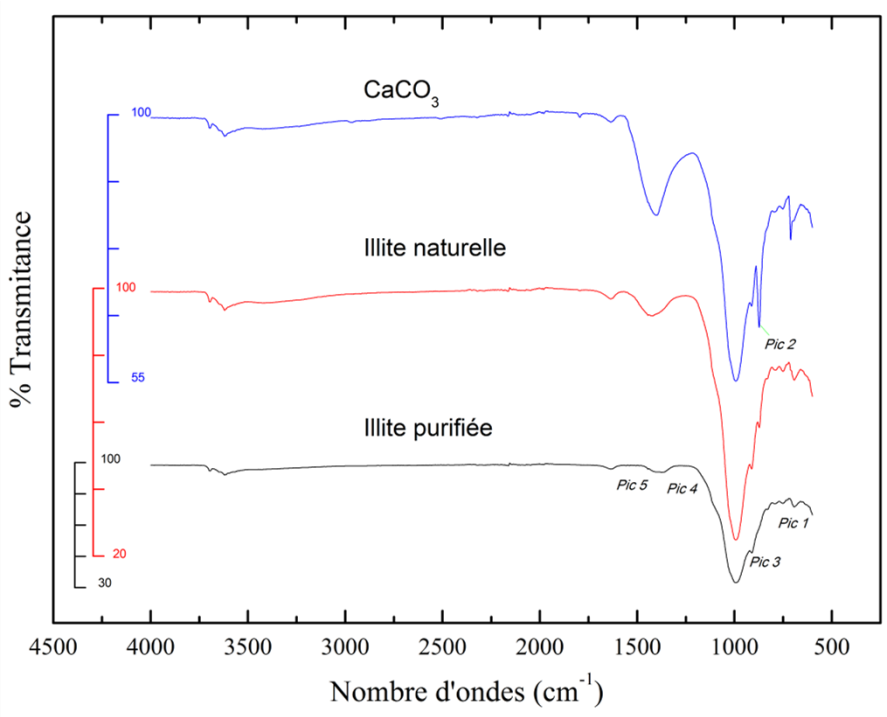


Figure 3.22 : *Comparaison des spectres IR de trois matériaux la calcite puis l'illite non traitée et l'illite purifiée.*

Nous observons dans ces résultats que le pic n°2 bien distinct pour la calcite est présent dans l'illite naturelle tandis qu'il disparait pour l'illite purifiée. De même, le pic n°4 présent dans l'illite naturelle est fortement atténué dans l'illite purifiée.

- Composition chimique

La composition chimique moyenne de l'argile a été établie par minéralisation de la même manière que pour l'illite naturelle. La composition chimique de ces deux argiles va nous permettre de vérifier si certains composés tels que le calcium sont présents dans les mêmes proportions (Tableau 3.15).

Tableau 3.15 : *Composition chimique moyenne des échantillons d'illite purifiée.*

Oxydes (%)	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	SiO_2	Na_2O	Cr_2O_3	TiO_2	Total
Illite purifiée	6,91	0,03	7,22	6,88	1,01	55,98	0,43	traces	0,98	79,43
Illite naturelle	8,73	5,77	5,81	5,99	0,96	45,11	0,08	traces	0,75	73,2

La présence de calcium est ici proche de zéro tandis que pour l'illite naturelle sa composition est de 5,77%. Nous confirmons donc à nouveau l'efficacité du traitement pour éliminer la présence de calcium.

2. Résultats de sorption

Les expériences de sorption ont été menées selon les mêmes paramètres expérimentaux que pour l'illite naturelle. Le ratio solide/solution est conservé à 40 g/L, le temps d'équilibre est maintenu à 10 jours, la concentration initiale d'arsenic est de 1 mg/L et la force ionique de 0,1 ou de 0,01 M. Une expérience de cinétique a été menée à pH 8,3 dans le but de comparer l'adsorption de l'arsenic sur l'illite purifiée et l'illite naturelle. Ce résultat n'est pas présenté car les données de l'expérience, pour l'illite purifiée, ne montrent aucune adsorption d'arsenic quelque soit le temps d'agitation. Les expériences suivantes nous permettront de comprendre que cette absence d'adsorption est liée au pH imposé à cette suspension.

a. Dépendance aux paramètres physico-chimiques : pH et force ionique

L'enveloppe d'adsorption de l'arsenic sur l'illite purifiée est présentée dans la figure 3.23 pour deux forces ioniques 0,1 M et 0,01 M.

L'adsorption de l'arsenic sur l'illite purifiée montre un comportement classiquement observé pour les argiles (Manning and Goldberg, 1996; Goldberg, 2002; Chakraborty et al., 2007). L'adsorption est maximale aux alentours de pH 4 et diminue progressivement avec l'augmentation de l'alcalinité jusqu'à une quasi absence d'adsorption à partir de pH 9. En ce qui concerne la force ionique, on observe que l'augmentation de la force ionique permet une meilleure adsorption d'arsenic aux pH acides, tandis qu'au pH neutre elle n'améliore pas la capacité de sorption.

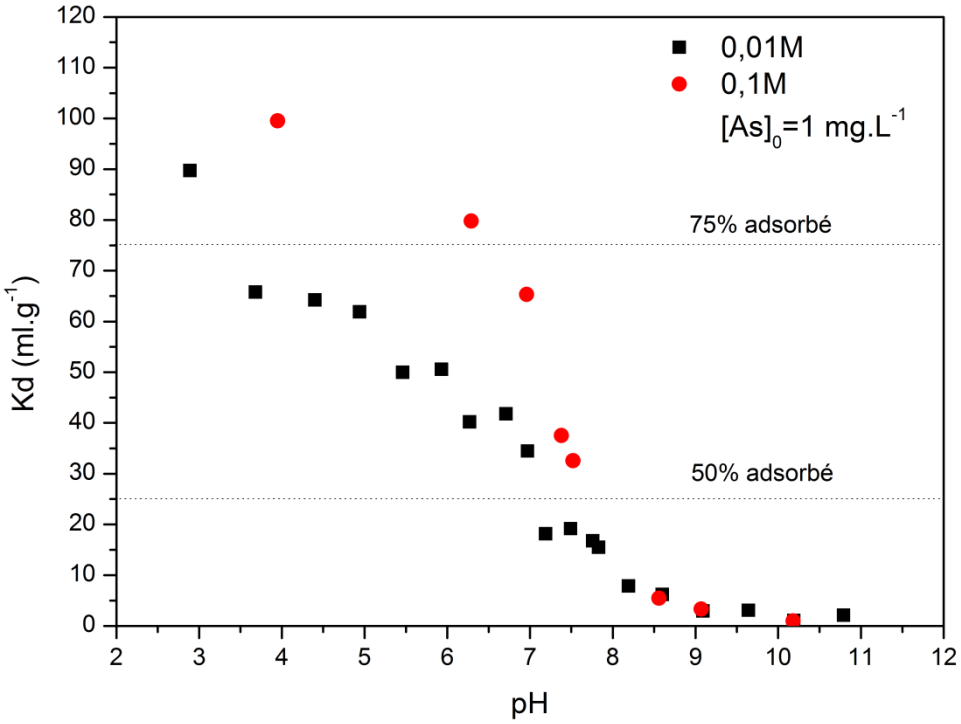


Figure 3.23 : *Effet de la force ionique sur l'enveloppe de sorption de l'arsenic sur l'illite purifiée.*

Selon sa définition, la charge structurale de l'illite est composée d'une charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du réseau tétraédrique principalement. Dans le cas de l'illite la charge négative induite par ces substitutions est très diffuse car compensée par des cations de potassium qui sont très peu échangeable, c'est ce qui conduit à une relative faible CEC de l'illite (Davis and Kent, 1990). La CEC de l'illite du Puy-en-Velay étant de 22,5 méq/100g (Missana et al., 2009). Par conséquent les anions se fixent sur cette argile par l'intermédiaire des groupes hydroxyles de surface en bordure de feuillets (Davis and Kent, 1990).

Les sites aluminols des argiles ont été identifiés comme les plus réactifs pour la sorption des anions comparé aux sites silanols. Ce sont donc les sites aluminols qui vont permettre l'adsorption de l'arsenic selon deux mécanismes. Le premier mécanisme est l'adsorption directe de l'arsenic sous sa forme $H_2AsO_4^-$ sur les sites aluminols chargés positivement en milieu acide. Puis lorsque le pH augmente, les sites de bord de feuillets deviennent de plus en plus négativement chargés en même temps que l'arsenic en solution devient sous la forme $HAsO_4^{2-}$ (figure 3.14). Les forces de répulsion électrostatique limitent ainsi l'adsorption de l'arsenic aux pH les plus élevés. Le deuxième mécanisme implique la présence de cations permettant la fixation indirecte de l'arsenic. Les cations en solution peuvent se fixer sur les

sites aluminols et ainsi apporter une charge positive supplémentaire favorisant l'adsorption de l'arsenic. L'hypothèse de l'adsorption non spécifique (via un cation) ne peut être vérifiée dans notre cas. Cependant nous pouvons suspecter sa présence car le saut de sorption est étalé de pH 5 à 8 pour la force ionique 0,01M. En effet, la pente relativement faible du saut de sorption laisse supposer qu'un deuxième mécanisme d'adsorption de l'arsenic entre en jeu lorsque l'adsorption spécifique par échange de ligand n'est plus possible.

Nous pouvons également constater que lorsque la force ionique augmente (FI 0,1 M) la pente du saut de sorption est plus forte, ceci soutient notre hypothèse précédente indiquant une plus forte compétition entre les cations compensateurs. Les études portant sur l'adsorption de l'arsenic sur une illite rapportent l'efficacité des sites aluminols et la complexation de l'arsenic par échanges de ligand par formation de complexe de sphère interne (Goldberg and Johnston, 2001; Arai et al., 2005). Il en résulte que la force ionique ne devrait pas avoir d'effet sur l'adsorption de l'arsenic. Cependant, nos données montrent une légère amélioration de l'adsorption lorsque la force ionique augmente, nous suggérons donc que les deux mécanismes (adsorption spécifique de sphère interne et adsorption non spécifique de sphère externe) puissent être envisagés dans notre système.

b. Construction des isothermes d'adsorption

La capacité de sorption de l'illite purifiée a été étudiée pour les pH 3,5 puis 8,3. Les paramètres expérimentaux sont identiques à ceux utilisés pour construire les isothermes d'adsorption de l'illite naturelle. Les représentations des équations de Langmuir et Freundlich de nos données expérimentales sont regroupées dans la figure 3.24 et les constantes associées dans le tableau 3.16.

Cette figure confirme que l'adsorption à pH 8,3 est nettement plus faible qu'à pH 3,5. Nous observons surtout qu'il n'y a pas de saturation clairement définie. Dans les deux cas, l'isotherme de Freundlich est plus représentative de nos données que l'isotherme de Langmuir. Ceci nous conforte dans l'hypothèse avancée au paragraphe précédent qu'il existe, si ce n'est deux sites distincts, deux mécanismes d'adsorption de l'arsenic sur cette illite. L'absence de plateau de saturation et la bonne corrélation de l'isotherme linéaire avec nos données expérimentales indiquent que la saturation des sites présents sur le solide n'est pas atteinte.

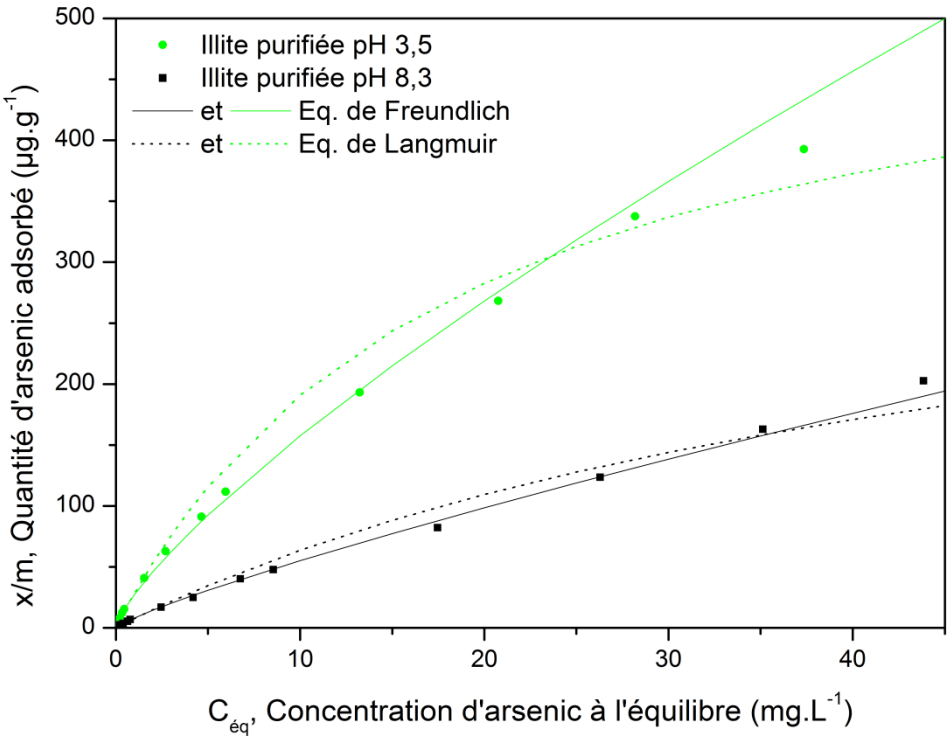


Figure 3.24 : *Isothermes d'adsorption de l'arsenic sur l'illite purifiée, à 25°C, décrites par les isothermes de Langmuir et Freundlich pour les pH 3,5 et 8,3.*

Tableau 3.16 : *Paramètres des équations de Langmuir, Freundlich et Henry pour l'adsorption de l'arsenic sur l'illite purifiée en lien avec la figure 3.24.*

pH à 25°C		**3,5**	**8,3**
Constantes Langmuir	Q_{max} (µg/g)	546	390
	K_L (L/mg)	0,05	0,02
	r^2	0,92	0,71
Constantes Freundlich	K_F	$2,7 \times 10^{-2}$	$7,99 \times 10^{-3}$
	1/n	0,77	0,84
	r^2	0,99	0,99
Henry (Linéaire)	r^2	0,98	0,99

3. Dissolution du solide.

Nous avons vu dans le travail sur l'illite naturelle l'importance de la composition de la solution de réaction sur l'efficacité de l'adsorption de l'arsenic. Il en résulte la nécessité de vérifier les différents éléments présents en solution au sein de notre système d'étude, afin de prendre en compte l'ensemble des compétitions ioniques éventuelles. Pour cela nous avons

vérifié la dissolution de l'illite purifiée en effectuant une analyse multi-élémentaire sur les échantillons de sorption (Figure 3.25).

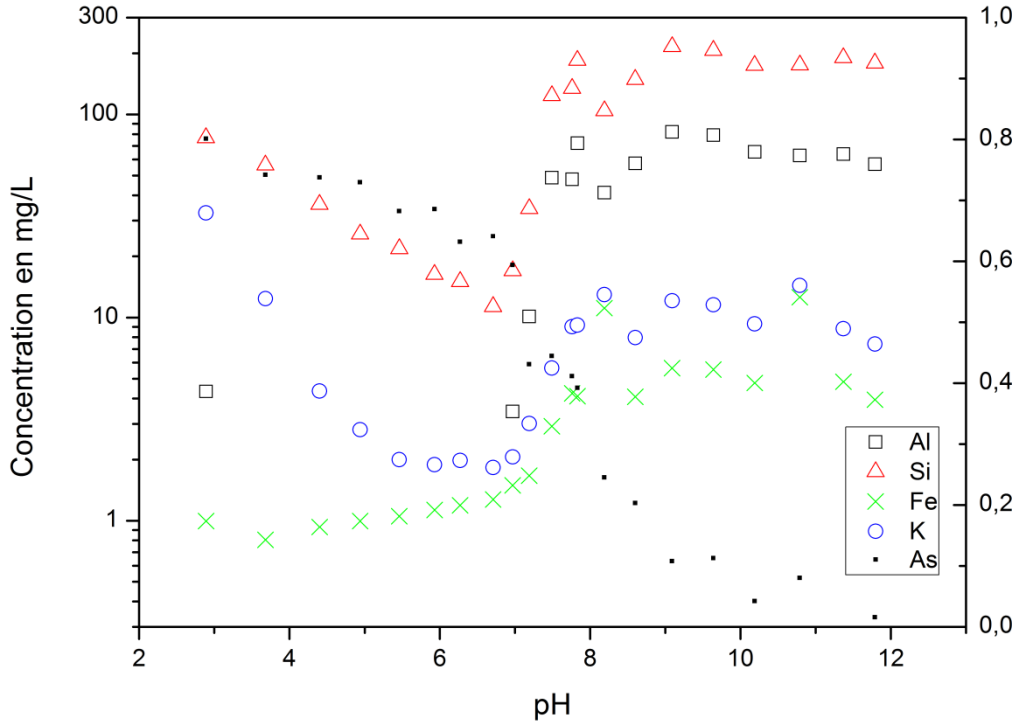


Figure 3.25 : *Concentration en Silicium (Si), Aluminium (Al), Fer (Fe) et Potassium (K) (échelle log) et concentration d'Arsenic (As) adsorbé (échelle linéaire en mg/L) dans le surnageant des expériences de sorption d'illite purifiée. m/V=40g/L, FI=0,01M et* $[As]_0$*=1mg/L.*

Cette figure nous permet d'identifier la dissolution de l'illite par la présence de Si, Al et K en solution. Par la même occasion nous avons reporté les concentrations en Fe (capable de favoriser l'adsorption ou la précipitation d'arsenic) et les concentrations d'arsenic restant en solution (échantillons identiques que ceux présentés figure 3.23). Il apparait que la dissolution de l'illite diminue avec l'augmentation du pH dans les conditions acides, s'atténue dans les conditions neutres puis croît pour atteindre son maximum dans les conditions les plus basiques. Ces résultats sont en accord avec les données de dissolution pour l'illite du Puy en Velay (Köhler, 2005) et pour une muscovite (famille des micas, comme l'illite) (Chakraborty et al., 2007). La co-précipitation de l'arsenic avec le fer, qui pourrait être envisagé ici, n'est selon les travaux de De Klerk (2008) pas possible. La co-précipitation de l'arsenic avec le fer nécessite un rapport Fe/As supérieur à 3et le domaine de pH optimal est compris entre 3 et 7. Alors que dans nos expériences la diminution d'arsenic dans le surnageant n'a lieu que dans le domaine de pH acide et lorsque le rapport Fe/As est inférieur à 2. Selon nos données,

l'adsorption de l'arsenic ne semble pas affectée par la dissolution de l'illite. En effet, l'augmentation ou la diminution des différentes concentrations en cations majeurs en solution n'influence pas la concentration adsorbée d'arsenic. Toutefois, cet état peut être la résultante d'un équilibre avec plusieurs espèces compétitrices en solution (les silicates par exemple). Concernant la dissolution en fonction de la force ionique, l'étude menée par Bibi (2012), rapporte le fait que le taux de dissolution de l'illite est principalement contrôlé par le pH de la solution et qu'il n'y a pas d'effet de la force ionique observé sur le taux de dissolution. Enfin, seul le point à pH 3 présente une adsorption d'arsenic légèrement supérieure au point à pH 3,5, et il coïncide avec la présence d'aluminium en solution. Cette observation peut être liée à la formation de complexes entre l'arsenic et les ions Al^{3+}, comme nous l'avons cité pour la kaolinite. Cependant, ce résultat n'est observé que pour un seul échantillon, il peut donc également s'agir d'un artefact lié aux erreurs d'analyses ou aux approximations expérimentales.

III - Titrages potentiométriques

Nous avons dans les parties précédentes vu que les argiles, aussi bien illite que kaolinite, sont porteuses de deux types de charges de surface. Les charges permanentes négatives qui sont induites par les substitutions isomorphiques et indépendantes du pH. Et les charges de bord de feuillets qui ont un caractère amphotère et qui sont donc dépendantes du pH.

Les charges permanentes du solide sont caractérisées par une densité notée σ_0 (figure 1.4). Quant aux charges de bords de feuillets, notées Q_H, elles peuvent être mesurées expérimentalement par des titrages potentiométriques acide/base. Cette méthode permet d'estimer la quantité de protons ou de groupements hydroxyles adsorbés par la surface et d'en déduire ensuite la densité de charge nette du proton σ_H (Stumm et al., 1992).

La quantité de charges de surface peut-être calculée en fonction du pH à partir de la différence entre la quantité totale d'acide ou de base ajoutée et les concentrations en ions H^+ et OH^- échangés par l'argile. L'expression de Q_H s'écrit alors :

$$Q_H = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} = \{SOH_2^+\} - \{SO^-\} \qquad \text{Equation 9}$$

où C_A et C_B sont les quantités d'acide ou de base ajoutées lors du titrage (mol/L). $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont les concentrations de ces ions dans la suspension, déterminées par le pH ($[H_+] = 10^{-pH}$ et $[OH-] = \frac{K_e}{10^{-pH}}$). a est la concentration de solide (rapport solide/solution en

g/L) et les concentrations en sites de surface sont exprimées en mol/kg (tel que par exemple $[SO^-]/a = \{SO^-\}$).

La densité de charge nette du proton σ_H (C/m²) peut être calculée à partir de la charge Q_H :

$$\sigma_H = \frac{Q_H . F}{S} \qquad \text{Equation 10}$$

Avec S, la surface spécifique de l'argile et F la constante de Faraday.

Ainsi nous allons pouvoir estimer le point de charge nulle (pHpcn) ou « point of zero charge » (pHpzc) des suspensions que nous avons utilisé dans nos expériences, la concentration totale en sites de surface, la densité de sites et enfin nous pourrons déduire les valeurs des constantes intrinsèques d'acidité pKa_1 et pKa_2 par extrapolation à la valeur de la charge nulle Q_H=0, dans les deux cas, pH<pHpzc et pH>pHpzc (Sigg and Stumm, 1981).

Les titrages potentiométriques qui font l'objet des paragraphes qui suivent ne portent que sur l'illite purifiée. En effet, les impuretés et surtout les carbonates présents dans l'illite naturelle ne permettent pas d'obtenir des résultats cohérents utiles à la caractérisation du solide. Seule leur élimination permettra d'obtenir des données caractérisant la surface du solide. Par conséquent seule l'illite purifiée sera étudiée.

- Détermination du point de charge nulle

Le point de charge nulle est expérimentalement déterminé par l'intersection de l'ensemble des courbes de titrages de la suspension à différentes forces ioniques et/ou avec différentes masse de solide au départ (titrage en masse).

L'évolution du pH en fonction de la quantité d'acide (HNO_3) ou de base (NaOH) ajoutée dans les suspensions d'illite purifiée et de blanc est présentée dans la figure 3.26.

Les résultats montrent que le point de charge nulle pour la suspension d'illite purifiée est compris entre 7,5 et 8,3. Nous observons l'effet de la quantité de solide sur le point de charge nulle. Les courbes pour 2 g/L de solide en suspension sont plus proches de la courbe de blanc $NaNO_3$ que ne le sont les courbes pour 10 g/L de solide en suspension. Ceci signifie que lorsque la quantité de solide augmente, plus d'ions doivent être consommés pour atteindre un même pH (principe du titrage de masse).

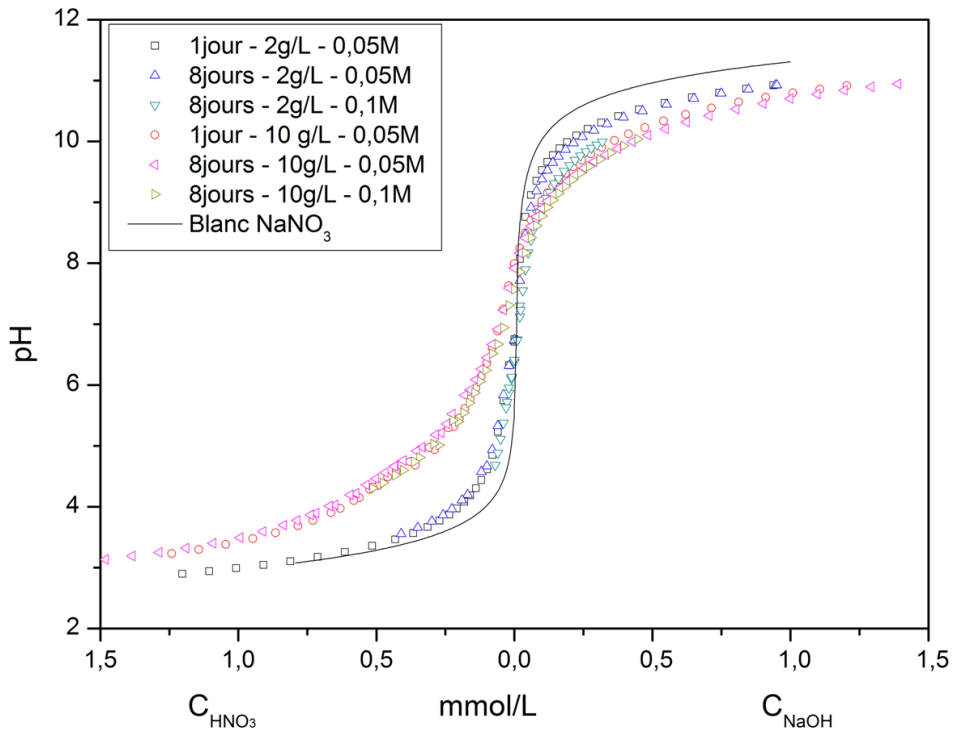


Figure 3.26 : *Courbes de titrages des échantillons d'illite purifiée (paramètres des échantillons : Temps d'hydratation - Rapport solide/solution - Force ionique) et du blanc $NaNO_3$ seul.*

Les forces ioniques utilisées dans nos expériences ne diffèrent que du simple au double et les résultats ne montrent pas de distinction significative entre l'adsorption de proton ou de groupes hydroxyles à force ionique 0,05 ou 0,1 M. Cependant d'autres auteurs ont clairement indiqué que la force ionique faisait sensiblement varier les courbes de titrages des suspensions argileuses (Tombacz and Szekeres, 2006; Errais, 2011). Ils en déduisent que les contres ions introduits dans la suspension entrainent une diminution de la charge de surface par leur adsorption sur les sites actifs de types SOH, SOH_2^+ et SO^-.

- Saturation des sites

A partir des courbes de titrage de blanc $NaNO_3$ et des suspensions argileuses, nous pouvons tracer la courbe de saturation en ions H^+ (ou en ions OH^-) (Figure 3.27). Cette figure représente la concentration en ions H^+ versés au cours du titrage en fonction de la concentration en ions H^+ restants en solution (c'est-à-dire le pH).

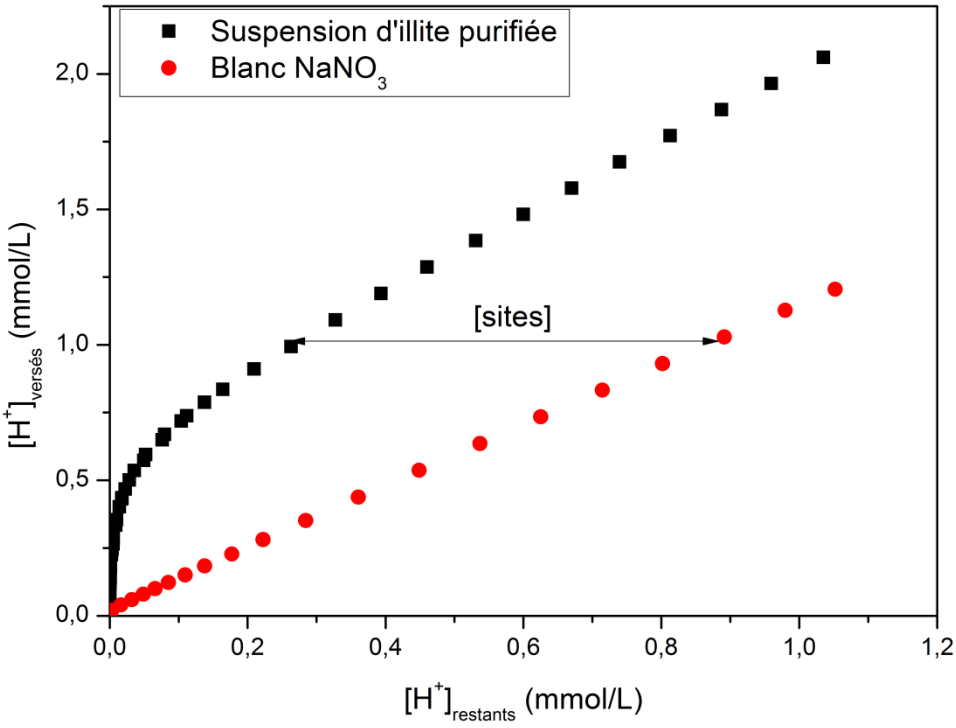


Figure 3.27 : *Courbe de saturation des sites dans la partie acide du titrage de l'illite purifiée (hydratation 8jours - m/V=10 g/L - FI=0,05M)*

La différence d'H^+ entre la courbe de blanc et la courbe de titrage de la suspension dans la partie où ces deux courbes deviennent parallèles permet d'estimer graphiquement la concentration en sites réactifs de surface qui peuvent être protonés [SOH_2^+]. De la même manière, la courbe de saturation en ions OH^- a pu être établie et donne graphiquement la concentration en sites de surfaces réactifs qui peuvent être déprotonés [SO^-]. La moyenne des deux concentrations obtenues (il faut 2 protons pour aller de SO^- à SOH_2^+) donne la quantité de sites réactifs à la surface du solide $[SOH]_{total.}$ Le tableau 3.17, donne les différentes concentrations en sites pour l'illite purifiée en fonction des paramètres étudiés. Ces valeurs tiennent compte de la variation de force ionique dans les blancs $NaNO_3$ et dans les suspensions. En effet, il est à noter que pour modéliser les courbes de blanc et les suspensions en fonction de la force ionique, il faut prendre en compte les coefficients d'activités des ions H^+ et OH^-. L'équation utilisée pour appliquer les corrections liées aux coefficients d'activités en fonction de la force ionique est celle de Davies.

$$\log \gamma_i = -0.5092\, Z_i^2\, (\sqrt{I}\,/(1+\sqrt{I}) - 0{,}3\, I \qquad \text{Equation 11}$$

Où Z_i représente la charge de l'ion i et I la force ionique du milieu $I = 0{,}5 \sum |Z_i|\, C_i$

Tableau 3.17 : *Estimations graphiques des différentes concentrations en sites de surfaces réactifs pour l'illite purifiée, préalablement hydratée pendant 8 jours. Les densités de sites (sites/nm²) sont également représentées ainsi que les valeurs pour la kaolinite (Marmier et al., 1995).*

Unité		Illite purifiée			Kaolinite
		2 g/L FI = 0,05 M	10 g/L FI = 0,05 M	10 g/L FI = 0,1 M	10 g/L
mol/L	SOH_2^+	1,20 x10^{-4}	6,09 x10^{-4}	1,41 x10^{-3}	-
	SO^-	2,75 x10^{-4}	6,73 x10^{-4}	1,16 x10^{-3}	-
	SOH	1,98 x10^{-4}	6,41 x10^{-4}	1,29 x10^{-3}	1,30 x10^{-4}
sites/nm²	d	0,56	0,36	0,73	0,43

Les données du tableau montrent que la quantité en sites réactifs augmente avec la quantité de solide mis en suspension. On observe aussi que la quantité de sites est deux fois supérieure à force ionique 0,1M qu'à 0,05M. Cette dernière remarque n'est pas en accord avec les observations précédentes (Tombacz and Szekeres, 2006; Errais, 2011) mais vont dans le sens des observations faites pour la sorption de l'arsenic sur l'illite purifiée.

De plus, la théorie de complexation de surface faisant intervenir un ensemble de sites amphotères SOH, le nombre de sites SO^- et SOH_2^+ devrait être égal. Cependant, nous pouvons observer dans le tableau 3.17 que le nombre de sites déterminé à partir du palier de saturation dans la partie basique n'est pas forcément le même que celui observé dans la partie acide. Selon Duc (2002), cela peut arriver dans le cas où :

- la quantité de sites « acides » et de sites « basiques » sont réellement différents ce qui remet en cause l'hypothèse du modèle 2-pK c'est-à-dire la présence de sites SOH amphotères,

- il se produit une sorption spécifique, par exemple en présence d'impuretés qu'on ne soupçonne pas. Il s'agit alors d'un problème de compétition entre les espèces adsorbées et les ions H^+ en supposant que ces deux espèces s'adsorbent sur les mêmes sites et que les éléments adsorbés rendent inaccessibles certains sites,

- le solide dès le départ présente une acidité ou une basicité (après un lavage acide ou basique et un mauvais rinçage).

A partir des concentrations [≡ SOH] estimées, il est possible de calculer la densité de sites (en sites/nm²) de surface qui est notamment fonction de la surface spécifique :

$$d = \frac{[\equiv SOH].N}{a.S.10^{18}} \qquad \text{Equation 12}$$

où a est la concentration de la suspension (g/L), S est la surface spécifique (m²/g) et N le nombre d'Avogadro.

Nous pouvons alors comparer la quantité de sites réactifs par unité de surface des différentes argiles que nous avons utilisées. Les densités de sites de l'illite purifiée et de la kaolinite employée sont regroupées dans le tableau 3.17. La surface spécifique de nos argiles a été mesurée par la méthode BET. Les résultats donnent une surface spécifique de 107 m²/g pour l'illite purifiée, 18,4 m²/g pour la kaolinite et 95,1 m²/g pour l'illite naturelle. La concentration en sites [≡ SOH] pour la kaolinite est celle publiée par Marmier (1995), car ces données sont obtenues à partir du même solide que celui que nous avons employé.

Nous remarquons que, pour une même masse de solide et une force ionique identique, l'illite purifiée présente 1,5 fois plus de sites de surface que la kaolinite. Ce résultat est en lien avec la surface spécifique de l'illite qui est plus de cinq fois supérieure à celle de la kaolinite et qui compense la moins bonne affinité de l'arsenic pour l'illite que pour la kaolinite. Les données des titrages potentiométriques corroborent donc nos données de sorption de l'arsenic.

- Densité de charge protonique de surface

La densité de charge nette de surface (σ_H) a été étudiée en fonction du pH pour l'illite purifiée. Les calculs ont été effectués en se reportant aux équations définies précédemment (Q_H et σ_H).

Les résultats (figure 3.28) montrent que l'évolution des charges développées sur la surface des particules argileuses est dépendante du pH. Nous observons que les charges de surface sont négatives au-dessus du pH_{pzc} et positives en dessous. Le pHpzc est symbolisé par les points verticaux sur la figure, correspondant à une quantité de charges à la surface nulle. Toutefois, l'équation $\sigma_H = 0$, ne signifie pas qu'il y a absence de charge mais que les charges positives et négatives se compensent, $\sigma_H = [\equiv SOH_2^+] - [\equiv SO^-] = 0$. Le pH_{pzc} est de 8,0 pour 10g/L d'illite purifiée avec une force ionique de 0,05 comme nous l'avons indiqué avec la courbe représentant le titrage brut de l'illite purifiée. Cependant nous observons que l'augmentation de la force ionique diminue légèrement le pH_{pzc} de notre suspension. La

quantité de solide a pour effet de largement diminuer le pH_{pzc} de la suspension puisque pour 2 g/L de solide la neutralité des charges de surface est atteinte à pH 6,7. Ceci s'explique facilement par le pouvoir tampon du solide. Plus il y a de solide, plus il y a de sites capables de consommer des ions H^+ (principe du titrage de masse).

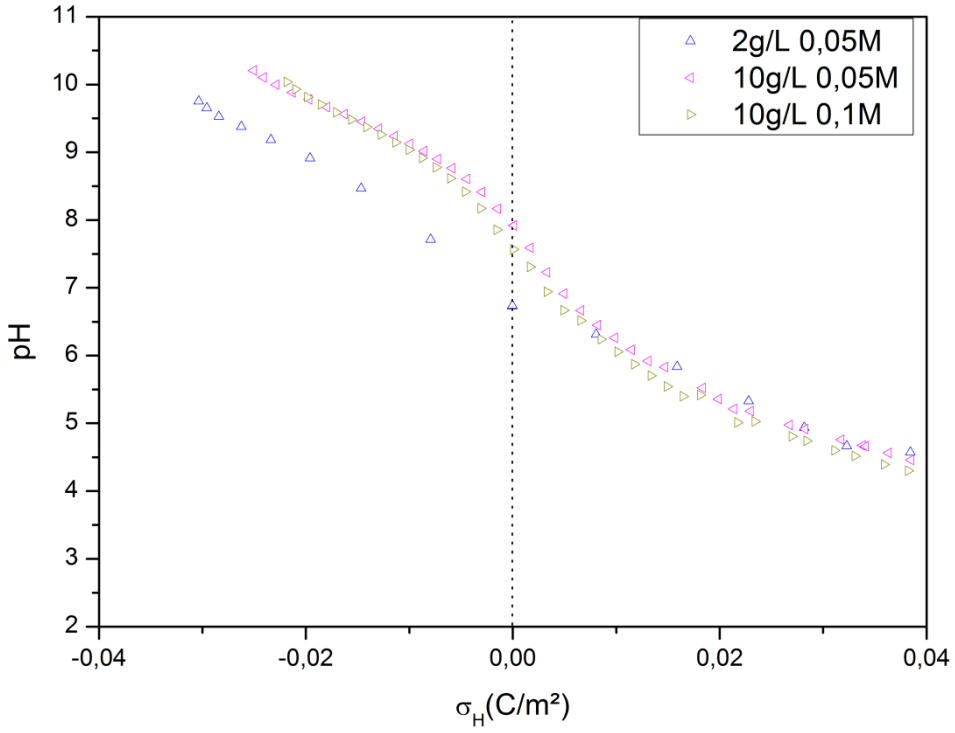


Figure 3.28: *Evolution de la densité de charge de surface (σ_H) en fonction du pH pour les suspensions d'illite purifiée.*

Il est à noter que les courbes de charges de surface ne s'étendent pas au-delà de pH 10 ou en dessous de pH 4, car d'une part la différence d'ions H^+ ou OH^- consommé entre le blanc et la suspension est trop faible (pouvant induire de fortes erreurs par le calcul), et d'autre part les données montrent une forte évolution des charges de surface à ces pH. Ces dernières laissent supposer une dissolution partielle des argiles comme nous l'avons démontré dans les expériences de sorption.

- Constantes d'acidité de surface

Nous pouvons maintenant déterminer les constantes d'acidité de surface apparentes (associées aux équilibres de protonation et déprotonation des sites SOH). En effet lorsque le $pH<pH_{pzc}$ alors on peut considérer que tous les sites sont sous la forme $\equiv SOH_2^+$ et donc que $Q_H = [\equiv SOH_2^+]$. La constante d'acidité, K_{a1}, est alors déterminée en milieu acide par :

$$K_{a1} = \frac{([\equiv SOH]_{total} - Q_H) - [H^+]}{Q_H} \qquad \text{Equation 13}$$

De même si pH>pHpzc, alors $Q_H = [\equiv SO^-]$ et la constante d'acidité, K_{a2} est déterminée par l'équation suivante :

$$K_{a2} = \frac{Q_H . [H^+]}{([\equiv SOH]_{total} - Q_H)} \qquad \text{Equation 14}$$

Les constantes d'acidité calculées en chaque point de la courbe de titrage représentent des constantes d'acidité conditionnelles microscopiques. Les constantes intrinsèques d'acidité du solide peuvent alors être estimées graphiquement par une extrapolation linéaire à la condition de charge nulle des deux parties (acide et basique) de la courbe représentant le log K en fonction de la charge Q_H.

Les constantes apparentes d'acidités ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau 3.18. Le pHpzc peut également être retrouvé par le calcul selon la formule : $pH_{pzc} = \frac{pK_{a1}+pK_{a2}}{2}$

Tableau 3.18 : *Constantes d'acidité intrinsèques et pH_{pzc} de l'illite purifiée obtenue par le calcul suite aux titrages potentiométriques.*

	Illite purifiée		
	2 g/L FI = 0,05 M	10 g/L FI = 0,05 M	10 g/L FI = 0,1 M
pK_{a1}	4,78	4,62	5,51
pK_{a2}	9,56	10,35	10,15
pH_{pzc}	7,17	7,49	7,83

Cette méthode de calcul permet d'estimer de manière macroscopique les constantes d'acidité intrinsèque du solide permettant ainsi de compléter les paramètres caractérisant les réactions de surface de ce solide. Cependant, comme toute méthode graphique, la subjectivité du modélisateur entre en jeu, notamment lorsqu'il s'agit de délimiter la zone de linéarisation pour obtenir la droite de régression des pKa, ou pour estimer la concentration totale en sites. En effet, on associe la valeur totale en sites au plateau de saturation des sites obtenu par les titrages potentiométriques à pH très acide ou très basique. Or, dans certains cas, ce plateau est mal défini ou bien il n'est pas complètement atteint car il se situe dans une zone de pH très faible ou très élevé. De plus, les différences entre les quantités de sites côté acide et côté basique mènent à penser que des impuretés sont encore adsorbées à la surface du solide. Par

conséquent il est important de prendre en compte que les densités de sites et les constantes d'acidités déterminées ne sont que des valeurs apparentes, sujettes aux artefacts de manipulations et aux approximations graphiques.

- Application de modélisation

La structure d'optimisation Universal CODE (UCODE) combiné avec une version modifiée de FITEQL2.1 lancé en mode simulation (c'est-à-dire comme application utilisée par UCODE) a été utilisé pour interpoler les données (i) des titrages potentiométriques dans le but de déterminer les paramètres acid-base de l'illite purifiée, (ii) les données d'adsorption dans le but de déterminé la stoechiométrie de l'arsenic(V) sur l'illite et les constantes d'équilibre associé. Pour cela nous avons utilisé le modèle de complexation de surface à 2-pK ainsi que le modèle d'interaction électrostatique BSM (Basic Stern Model).

Les meilleurs résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.29 pour les données de titrage acido-basiques et dans la figure 3.30 pour les résultats de sorption.

Dans notre modélisation, nous avons caractérisé les propriétés acide-base à la surface de l'illite purifiée en utilisant les deux constantes d'acidité de surface décrites par les réactions suivantes :

$$\equiv SOH + H^+ = \equiv SOH_2^+ \qquad \text{Equation 15}$$

$$\equiv SOH = \equiv SO^- + H^+ \qquad \text{Equation 16}$$

Où **≡** S représente les sites réactifs de surface. Ce modèle à 2-pK est basé sur l'hypothèse que la surface de l'illite est homogène avec seulement un type de site fonctionnel de surface réactif, les sites aluminol.

La première étape consiste à déterminer les constantes d'acidité de surface de notre solide. Pour cela nous utilisons comme données d'entrées les résultats des titrages potentiométriques. Les concentrations totales en sites de surface ont été calculées puis optimisées en se basant sur la mesure de surface spécifique effectuée sur notre solide, soit 107 m²/g et sur la concentration en solide utilisé, soit 40 g/L. Puis en se basant sur les valeurs calculées, dans les paragraphes précédents nous avons optimisé les constantes d'acidité de surface. Il est à noter que pour décrire les réactions acide-base de surface nous employons des sites silanols, qui n'interviendront pas par la suite dans l'adsorption de l'arsenic.

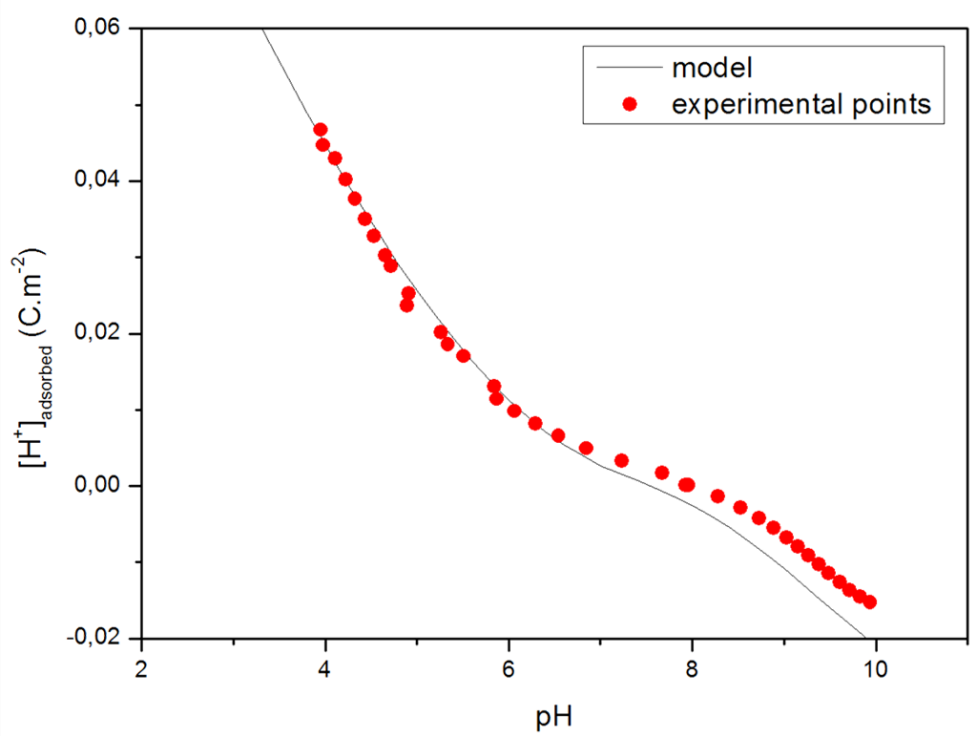


Figure 3.29 : *Callage du modèle sur les données expérimentales du titrage potentiométrique pour la détermination des constantes acido-basiques du solide. Points expérimentaux obtenus à partir de m/V :10 g/L ; hydratation du solide : un jour ; Force ionique : 0,1 M.*

Tableau 3.19 : *Récapitulatif des réactions de complexation de surface et des constantes d'équilibre décrivant les titrages potentiométriques et l'adsorption de l'arsenic à la surface d'une illite naturelle purifiée.*

Réactions acide-base de surface	Constante (log K)
$\equiv SiOH = \equiv SiO^- + H^+$	-8,86
$\equiv AlO^- + H^+ = \equiv AlOH$	5,01
$\equiv AlOH + H^+ = \equiv AlOH_2^+$	5,36

Réactions d'adsorption	Constante (log K)
$\equiv AlOH + AsO_4^{3-} + H^+ = \equiv AlO - AsO_4^{2-} + H_2O$	14,7
$\equiv AlOH + AsO_4^{3-} + 2H^+ = \equiv AlO - HAsO_4^- + H_2O$	18,2
Concentration totale en sites (mol/L)	$8{,}8.10^{-3}$
Capacitance (F/m²)	0,79
SOS/DF	0,13

Les constantes de complexation de l'arsenic à la surface de l'illite peuvent être obtenues en utilisant comme paramètres d'entrée les concentrations totales d'arsenic adsorbé et les mesures de pH.Par cette modélisation nous suggérons que les ions arsenic forment deux complexes de surface monodentate d'après les réactions suivantes :

$$\equiv SOH + AsO_4^{3-} + H^+ = \equiv SO - AsO_4^{2-} + H_2O \qquad \text{Equation 17}$$

$$\equiv SOH + AsO_4^{3-} + 2H^+ = \equiv SO - HAsO_4^- + H_2O \qquad \text{Equation 18}$$

Dans le tableau 3.19 sont listées les constantes de complexation de l'illite pour les réactions ci-dessus ainsi que les autres paramètres utiles à la modélisation. La figure 3.21 rassemble la meilleure interpolation de nos résultats expérimentaux avec ces paramètres. Nous avons donc pris en compte deux réactions monodentates de complexation de surface.

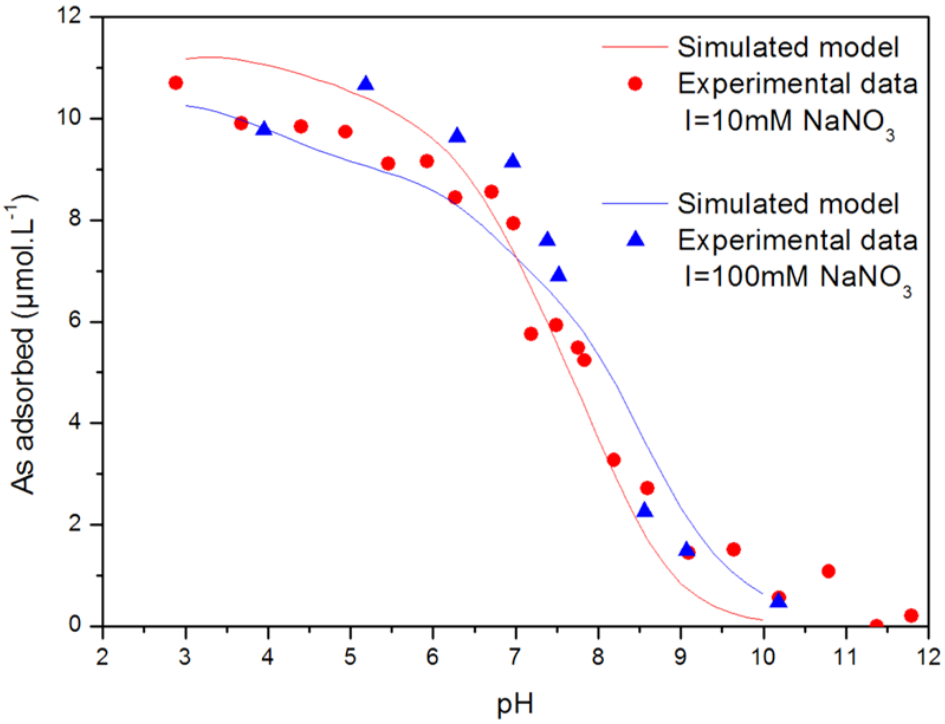


Figure 3.30 : *Modélisation de la distribution de l'arsenic à la surface d'une illite purifiée selon le modèle BSM.*

IV - Conclusions sur les argiles

Les sites aluminols des phyllosilicates sont reconnus pour être les plus réactifs pour l'adsorption de composés organiques, anioniques et les métaux traces en raison de l'importante des atomes d'oxygène libre en comparaison aux sites silanols. La kaolinite est un

minéral argileux de type 1:1 avec une alternance de feuillets octaédrique et tétraédrique formant un ratio théorique de Si/Al de 1. En revanche l'illite est une argile 2:1 formée par une couche d'octaèdre d'aluminium entre 2 couches de tétraèdre de silice avec un ratio Si/Al de 2. Ceci signifie que dans la kaolinite plus de sites Al-OH réactifs de la couche octaédrique sont exposés tandis que dans l'illite la couche composée de site Al-OH est masquée par les deux couches de tétraèdres de SiO_4 moins réactifs. Par conséquent l'arsenic est plus efficacement adsorbé à la surface de la kaolinite qu'à celle de l'illite. (Manning and Goldberg, 1997; Lin and Puls, 2000). Cependant dans notre système, lorsque l'on compare les données de Q_{max} (indiquant la concentration maximum que le solide peut adsorber, selon l'équation de Langmuir) nous observons que l'illite purifiée possède une capacité de sorption supérieure à celle de la kaolinite pour les deux pH étudiés (Tableau 3.11 et 3.16, synthétisé dans tableau 3.20) respectivement pour l'illite puis la kaolinite, 546 et 440 µg/g à pH 3,5 puis 390 et 104 µg/g à pH 8,3. Ceci s'explique par le fait que la surface spécifique de l'illite purifiée (107 m²/g) est 5,8 fois supérieure à celle de la kaolinite (18,4 m²/g). Cette interprétation est également mise en avant dans de précédentes études, qui ont décrit une adsorption d'arsenic supérieure de l'illite par rapport à la kaolinite (Lin and Puls, 2000; Sharma and Kappler, 2011).

En complément, nous avons observé dans nos expériences que pour un ratio plus faible la kaolinite adsorbe 100 % des 1 mg/L d'arsenic mis en solution, tandis que l'illite n'adsorbe que 75% des 1 mg/L d'arsenic pour un ratio supérieur. L'affinité d'adsorption de l'arsenic pour la kaolinite semble donc supérieure à celle de l'illite. Les valeurs des constantes de Langmuir (K_L) (Tableau 3.11 et 3.16) donnent respectivement pour l'illite puis la kaolinite 0,05 et 0,35 L/mg à pH 3,5 puis 0,02 et 0,24 L/mg à pH 8,3 ce qui confirme l'affinité de l'arsenic pour la kaolinite en lien avec sa structure minéralogique.

Dans le tableau 3.20, nous comparons la capacité maximale d'adsorption de l'arsenic de chaque solide par unité de surface. Il advient que les oxydes de fer de qualité de laboratoire sont les solides les plus efficaces pour piéger l'arsenic. La kaolinite est l'argile testée dans nos expériences qui présente la meilleure affinité pour l'arsenic et qui possède donc, parmi les argiles, la meilleure capacité de piégeage par unité de surface. Il est à noter que le pH est le paramètre le plus important pour pouvoir comparer des capacités maximales d'adsorption. Les pH optimaux d'adsorption de l'arsenic sur les minéraux de fer sont compris entre 2 et 6, ceux de la kaolinite entre 3,5 et 6 et l'illite purifiée aux pH acides inférieurs à 5. Les oxydes de fer naturels testés, dans le cadre du chapitre 4, dans un milieu à pH neutre ne sont donc pas

représentés dans les conditions les plus favorables pour estimer l'adsorption maximale de l'arsenic. Cependant, l'oxyde de fer orange représente un bon candidat, meilleur que les argiles testées, vis-à-vis de la rétention de l'arsenic.

Tableau 3.20 : *Capacités maximales de rétention de l'arsenic calculées par le modèle de Langmuir pour les argiles et oxydes de fer étudiés dans cette étude, et différents minéraux de fer de qualité de laboratoire.*

Source	Nom	pH	Q_{max} (µg/g)	K_L (L/mg)	r^2	Surface spécifique (m^2/g)	Capacité d'adsorption maximale ($\mu g/m^2$)
Cette étude	Kaolinite	3,5	440	0,35	0,98	18,4	23,91
		8,3	104	0,24	0,96		5,65
	Illite naturelle	3,5	-	-	-	95,1	-
		8,3	82	0,15	0,99		0,86
	Illite purifiée	3,5	546	0,05	0,92	107	5,10
		8,3	390	0,02	0,71		3,64
Cette étude **Chapitre 4**	Oxyde de fer Orange	7	823,5	0,026	0,94	-	
	Ocre jaune	7	5,66	0,025	0,95	-	
	Sienne naturel	7	58,4	0,021	0,96	-	
	Oxyde de fer violet	7	6,42	0,036	0,99	-	
	Rotel	7	38,8	0,017	0,98	-	
	Biotite	7	41,76	0,005	0,99	-	
	Magnétite	7	14,11	0,008	0,99	-	
	Oxyde de fer micacé	7	30,8	0,22	0,98	-	
	Oxyde de fer rouge	7	23,21	0,064	0,95	-	
Thèse de Yannick	Hématite	6	410	0,068	0,9945	1,66	246,99
	Goethite	6	1217	0,074	0,9918	11,61	104,82
	Fer métallique	6	450	0,063	0,9928	0,2	2250
	Magnétite	6	851	0,056	0,9847	1,6	531,88

Enfin, notre étude a montré que l'adsorption des arséniates dépend de la minéralogie des phyllosilicates et du nombre de groupes de surfaces réactifs qui sont exposés par le minéral à l'interface eau/sédiment. De plus, une plus grande capacité d'adsorption pour les phases pures étudiées semble apparaître dans la gamme de pH de 4 à 8, donc les sédiments en contact avec des eaux acides ou peu alcalines peuvent agir comme des puits à arsenic. L'étude de l'illite naturelle rappelle que l'adsorption de l'arsenic dépend de multiples facteurs : des facteurs intrinsèques à chaque phase solide présente en suspension ou pouvant être néoformée, et des

facteurs extrinsèques dépendant des conditions physico-chimiques du milieu (pH, composition chimique de l'eau, état d'oxydation …).

En guise de conclusion à cette étude, il est nécessaire de réaliser d'autres expériences pour évaluer l'effet de la concurrence avec les phosphates, les carbonates, les silicates, ainsi que l'effet de la matière organique dans l'adsorption de l'arsenic. L'étude de phases adsorbantes formées par le mélange de solide ou sédiments naturels permettrait également de compléter les données expérimentales afin d'avoir une compréhension plus étendue de la mobilité de l'arsenic.

Chapitre 4.

Essai de remédiation d'une source d'eau pour la consommation : Pilote de Traitement.

Pour certains villages situés dans le Sud-Est de la France (département des Alpes-Maritimes), l'eau destinée à la consommation humaine contaminée par l'arsenic est un problème actuel, car la concentration dépasse la limite fixée à $10\mu g.L^{-1}$. Ces petits villages sont caractérisés par une population isolée et faible, ce qui induit un faible débit d'eau potable à traiter. Dans la plupart des cas, il n'est pas possible d'installer une usine de traitement industriel en raison des coûts élevés que cela implique. Diverses solutions ont été proposées et certains villages ont eu recours à de nouvelles sources non contaminées. Lorsque cela n'est pas le cas, un procédé de traitement à faible coût doit faire l'objet d'une étude.

Notre étude se concentre sur l'adsorption de l'arsenic sur des matériaux naturels et à faible coût tels que les oxydes de fer et les oxydes d'aluminium, afin de développer des procédés efficaces et peu coûteux pour les traitements des eaux destinées à la consommation.

Le traitement des eaux de consommation contaminées par l'arsenic peut se faire par de nombreux procédés : coagulation et floculation, adsorption et échange d'ions, filtration sur membranes, précipitation ou coprécipitation, oxydation à l'ozone ou encore par des traitements biologiques (Choong et al., 2007). L'adsorption sur des oxydes de fer ou d'aluminium est une technique fréquemment employée (Ruiping et al., 2009) en raison de son efficacité importante du fait de la forte affinité de l'arsenic pour le fer et l'aluminium. De plus, il s'agit d'une technique peu coûteuse en énergie puisque l'adsorption se fait lors du passage de l'eau à travers le média filtrant. L'arsenic est alors adsorbé à la surface des grains du média filtrant et donc retenu sur le solide. La mise en place d'un traitement peu coûteux passe donc par le choix d'un média filtrant adapté et peu onéreux. L'étude s'est donc portée sur la recherche d'un solide naturel qui serait moins coûteux qu'un solide de synthèse. De nombreux solides peuvent être utilisés pour le piégeage de l'arsenic mais l'efficacité et les coûts varient en fonction de la nature du solide choisi (Mohan and Pittman, 2007). Dans un premier temps, nous avons cherché parmi les oxydes de fer connus pour leur capacité à adsorber l'arsenic (Zhang et al., 2004; Zhang and Itoh, 2005; Sabbatini et al., 2009). Cependant les oxydes de fer naturels disponibles sur le marché ne présentent pas une granulométrie adaptée à leur utilisation dans un filtre. D'autres solides, connus pour leur affinité pour l'arsenic, ont alors été étudiés : les zéolithes (Ruggieri et al., 2008; Hårleman et al., 2009), le charbon actif (Fierro et al., 2009), les oxydes de manganèse (Chang et al., 2010). Ces solides ne sont pas actuellement utilisés pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine contaminées par l'arsenic. Le choix du solide dépendra donc de plusieurs paramètres tels que l'efficacité pour le piégeage de l'arsenic, le faible coût, la disponibilité, et le caractère

innovant. Dans le cas de résultats positifs, la mise en place d'un tel traitement représente donc une alternative innovante aux procédés actuellement disponibles sur le marché.

A - Etude préliminaire en laboratoire.

L'étude préliminaire en laboratoire est une étape qui permet de vérifier l'efficacité du traitement envisagé. Les expériences menées permettent de faire les essais sur de petites quantités avant de mettre en place les unités pilotes à tailles réelles. Cette étape de tests en « batch » ainsi qu'en colonne permet de s'orienter vers une solution de traitement ou de média différente s'il s'avère que le choix initial ne répond pas aux exigences en termes d'efficacité (teneur en arsenic après traitement trop élevée) ou de durée de fonctionnement (saturation du média trop rapide). Les essais en « batch » sont réalisés dans un premier temps avec un volume fixe de solide et d'eau à traiter mis en contact pendant une durée fixée à 24 heures. Cette étape permet d'avoir une première idée de l'efficacité du traitement et de la quantité de solide qui sera nécessaire. Dans un deuxième temps, on procède à des tests en colonne où la quantité de solide est fixe mais l'eau à traiter passe en continu dans la colonne afin de déterminer la durée pendant laquelle le traitement sera efficace. Ces tests en colonne représentent mieux la réalité de l'application en conditions réelles mais à une plus petite échelle.

I - Solides étudiés

Les solides étudiés sont des oxydes de fer naturels de fer et d'aluminium qui sont employés comme pigment pour des peintures (granulométrie < 200µm), ou des solides de plus forte granulométrie, contenant des oxydes de fer ou non, disponibles en grande quantité et connus pour leur capacité d'adsorption de l'arsenic. Le tableau 4.1 détaille les solides utilisés.

Les solides qui ont été testés présentent tous un intérêt pour le piégeage de l'arsenic. Ils varient par leur composition en oxyde de fer Fe_2O_3, FeOOH, Fe_3O_4, en oxyde d'aluminium Al_2O_3 ou contiennent un peu d'argiles et de silice. La pouzzolane est une roche volcanique naturelle qui contient des proportions variables d'oxydes d'aluminium et d'oxydes de fer, tous deux capables de retenir l'arsenic plus ou moins efficacement. Les sables d'ocres sont le résultat du lavage des ocres utilisées en tant que pigments. Il s'agit donc d'un sable déclassé qui contient encore des ocres (donc des oxydes de fer) mais dont la granulométrie et la teneur en ocre ne sont pas en adéquation avec les critères des pigments pour peintures. L'oxyde de fer micacé est un oxyde de fer qui présente la particularité d'être sous forme de paillettes

(granulométrie supérieure aux pigments). Le charbon actif est connu pour ses capacités de rétention de l'arsenic et est déjà utilisé dans certains procédés de traitement des eaux contaminées par l'arsenic. Plusieurs zéolithes ont aussi été testées au laboratoire, les zéolithes étant connues pour leur capacité à adsorber l'arsenic à leur surface, telles que la clinoptilolite qui est une zéolithe naturelle, la zéolithe enrobée d'oxyde de manganèse et la zéolithe enrobée d'oxyde de fer. Ces zéolithes enrobées sont des zéolithes naturelles enrobées d'un oxyde synthétique. L'enrobage permet d'augmenter les capacités de rétention de l'arsenic en conservant les propriétés de surface de la zéolithe support.

Tableau 4.1 : *Liste et caractéristiques des solides employées*

Nom du solide	Caractéristiques - Fournisseur.
Granulométrie inférieure à ∅200µm	
Oxyde de fer brun	Fe_2O_3 + Fe_3O_4 - Kremer Pigmente
Oxyde de fer jaune	FeOOH - Kremer Pigmente
Magnétite	Fe_3O_4 - Kremer Pigmente
Ocre jaune	20,25% de Fe_2O_3 + 49,8% SiO_2 + 17,34% Al_2O_3 - Le Moulin à Couleurs
Oxyde de fer orange	FeOOH + Fe_2O_3 - Kremer Pigmente
Oxyde de fer rouge	97,99% Fe_2O_3 + 1,29% de (SiO_2 + Al_2O_3) Le Moulin à Couleurs
Oxyde de fer violet	99,04% Fe_2O_3 +0,31% MnO +0,2% CaO +0,11% (SiO_2+Al_2O_3) Le Moulin à Couleurs
Sienne naturelle	Mélange de Fe_2O_3 55,92% + 32,65% de (silice + argile) Le Moulin à Couleurs
Rotel	Mélange de Fe_2O_3 et d'argile - Kremer Pigmente
Biotite	Fe_2O_3 + SiO_2 + Al_2O_3 - Kremer Pigmente
Oxyde de fer du Maroc	Fe_2O_3 + Fe_3O_4 + SiO_2 + Al_2O_3 - Kremer Pigmente
Oxyde de fer micacé (IRONOR® 100)	90% de Fe_2O_3 - Comptoir des Minéraux et Matières Premières (CMMP)
Granulométrie supérieure à ∅1mm	
Clinoptilolite (Clino)	12% de Al_2O_3 - ∅1mm - Zeochem Diffusion
Charbon actif	∅1mm - Filtractif
Pouzzolane	∅2mm - Europouzzolane
Sable d'ocres	Sable déclassé – Sté des Ocres de France
Zéolithe enrobée d'oxyde de manganèse (Zeol-MnO)	∅3mm - Zeochem Diffusion
Zéolithe enrobée d'oxyde de fer	∅3mm - Zeochem Diffusion

II - Test batch

Nous avons employé la même méthode que pour les tests de sorption sur les argiles citées dans le chapitre 2. Les paramètres fixés pour l'étude de l'adsorption de l'arsenic sur les oxydes de fer sont : une concentration initiale d'arsenic de 100 µg/L, une force ionique de 0,1M et le pH des suspensions est fixé à une valeur proche de celle des eaux naturelles ($6 < pH < 9$). Il est à noter qu'une variation de la force ionique de 0,005 à 0,1M de $NaNO_3$ a peu d'effet sur l'adsorption d'arséniates sur les oxydes de fer (Hsia et al., 1994), d'où la fixation de ce paramètre pour l'ensemble de nos expérimentations.

1. Influence des rapports solide/solution

La figure 4.1 montre que la concentration d'arsenic initialement introduite est efficacement adsorbée sur l'ensemble des solides testés. Seul le charbon actif ne montre pas une forte efficacité. Les solides les moins efficaces sont le fer du Maroc, la magnétite et la biotite. Ce sont les solides qui sont composés de Fe_3O_4 (magnétite), d'oxyde d'aluminium et de silice. Tandis que l'adsorption est la meilleure pour les oxydes de fer, certains atteignent plus de 90% d'adsorption pour seulement 1 g/L de solide. Les solides les plus efficaces sont donc les solides composés en majorité d'oxydes de fer amorphe (FeOOH) et d'hématite (Fe_2O_3). L'adsorption de l'arsenic varie donc selon la quantité et la nature l'oxyde de fer utilisé. L'efficacité de l'adsorption peut donc être classée selon l'ordre suivant : Oxyde de fer jaune > Oxyde de fer orange > Oxyde de fer brun > Sienne naturelle > Ocre jaune > Oxyde de fer violet > Oxyde de fer rouge > Rotel > Oxyde de fer micacé > Magnétite > Clinoptilolite > Sable d'ocres > Fer du Maroc > Biotite > Pouzzolane > Charbon actif. Soit, d'un point de vue minéralogique FeOOH > Fe_2O_3 > Fe_3O_4 > Al_2O_3 > Charbon actif.

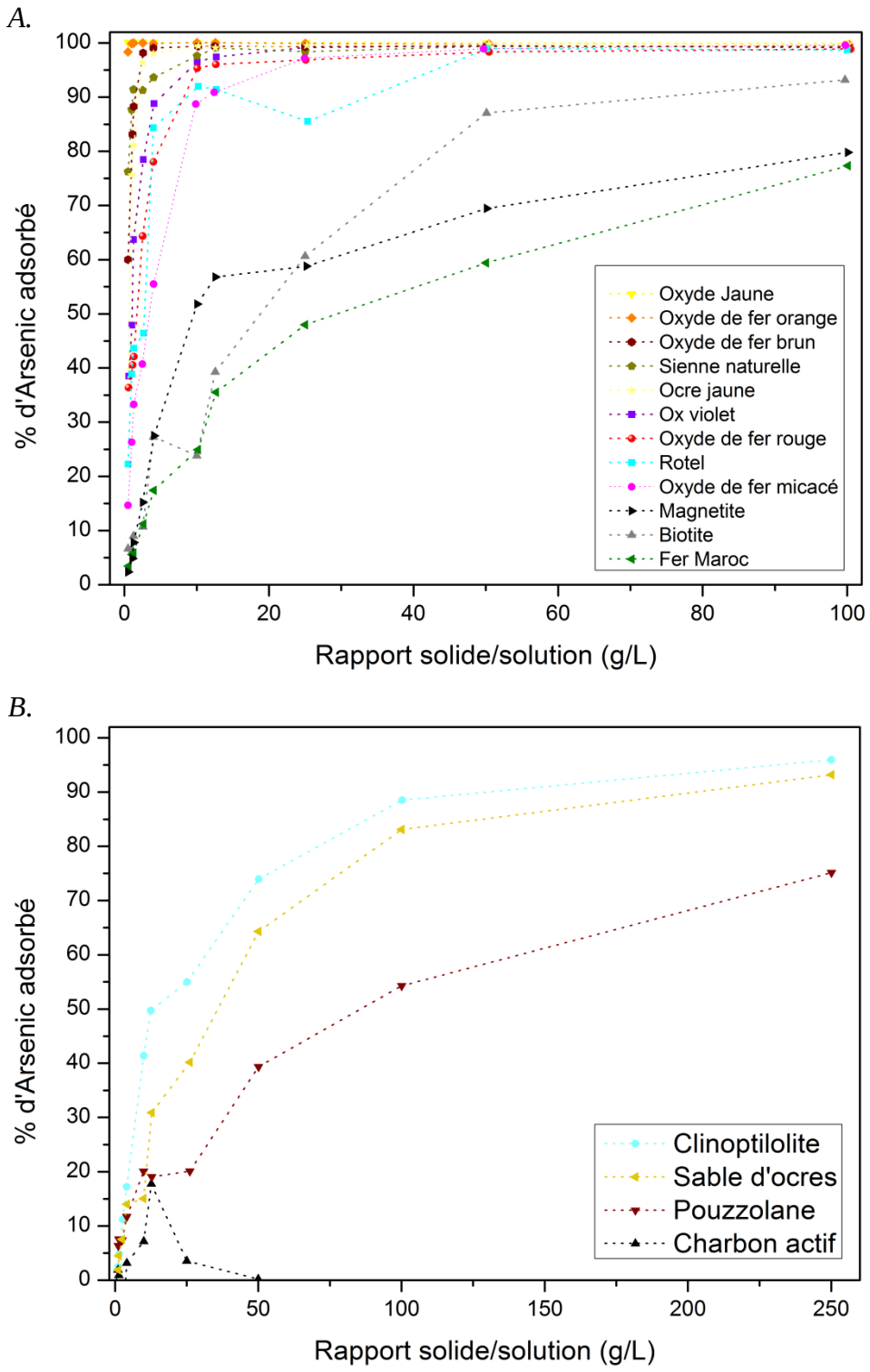


Figure 4.1 : *Evolution du pourcentage d'arsenic adsorbé par plusieurs solides, en fonction du rapport solide/solution ($[As(V)]_{initial}$=100µg/L; $[NaNO_3]$=0,1mol/L; pH=7±0,1 ; temps=24h). A = Granulométrie < 200µm ; B = Granulométrie > 1 mm.*

Les solides constitués d'oxydes de fer amorphe (FeOOH) sont plus efficaces que les oxydes de fer cristallisés (Fe_2O_3). Cette observation est en lien avec la surface spécifique qui est plus importante pour les oxydes de fer amorphes que pour les cristallisés. Il a été montré que la ferrihydrite (oxyde de fer amorphe) permet une meilleure adsorption de l'arsenic que des phases plus cristallines (Mohan and Pittman, 2007). D'autre part, nos résultats ont montré que les oxydes de fer sont aussi de meilleurs adsorbants que les oxydes d'aluminium puisque la biotite, l'oxyde de fer du Maroc et la pouzzolane (qui contiennent Al_2O_3) adsorbent faiblement l'arsenic par rapport à l'oxyde de fer jaune par exemple. Ceci concorde avec le fait que l'arsenic s'adsorbe plus lentement sur les zéolites (aluminosilicates) que sur la ferrihydrite (Elizalde-Gonzalez et al., 2001), ou que les oxydes de fer amorphes sont plus efficaces que les argiles (Lenoble, 2003). De plus, nous observons que la magnétite (Fe_3O_4), bien qu'étant un oxyde de fer, est moins efficace que la plupart des autres oxydes de fer (notamment Fe_2O_3) ce qui concorde avec les résultats de Giménez et al. (2007). D'autres études d'adsorption de l'arsenic sur des oxyhydroxydes de fer amorphes ont montré que cette adsorption était rapide et fortement dépendante du pH (Pierce and Moore, 1982; Matis et al., 1997; Raven et al., 1998; Mamindy-Pajany et al., 2009).

2. Influence du temps d'équilibre.

L'efficacité d'un solide à piéger de l'arsenic doit aussi prendre en compte le temps d'équilibre de la réaction. En effet la durée de contact entre le solide et la phase liquide est un paramètre important pour le dimensionnement. En termes de procédé de traitement, une cinétique rapide permettra d'employer une unité de traitement plus petite. Nos résultats indiquent qu'un temps de contact de 24h permet d'atteindre l'équilibre pour l'ensemble des solides testés. Les temps d'équilibres les plus rapides (5 heures) sont associés aux oxydes de fer jaune et orange. Comme précédemment, ce sont les solides composés d'oxydes de fer amorphes qui possèdent une cinétique de réaction plus rapide que les oxydes de fer cristallisés (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4), les oxydes d'aluminium ou les solides mixtes et argileux. Nos observations sont en accord avec la littérature, Pierce and Moore (1982) ont montré que l'équilibre de sorption de l'As(V) sur des oxydes de fer amorphes était atteint au bout de 4h pour un pH proche de 8. Guo et al. (2009)ont mis en évidence une adsorption plus lente sur l'hématite par rapport à la ferrihydrite et Jeong et al. (2007) ont noté que la cinétique d'adsorption d'As(V) était plus rapide et meilleure sur Fe_2O_3 que sur Al_2O_3.

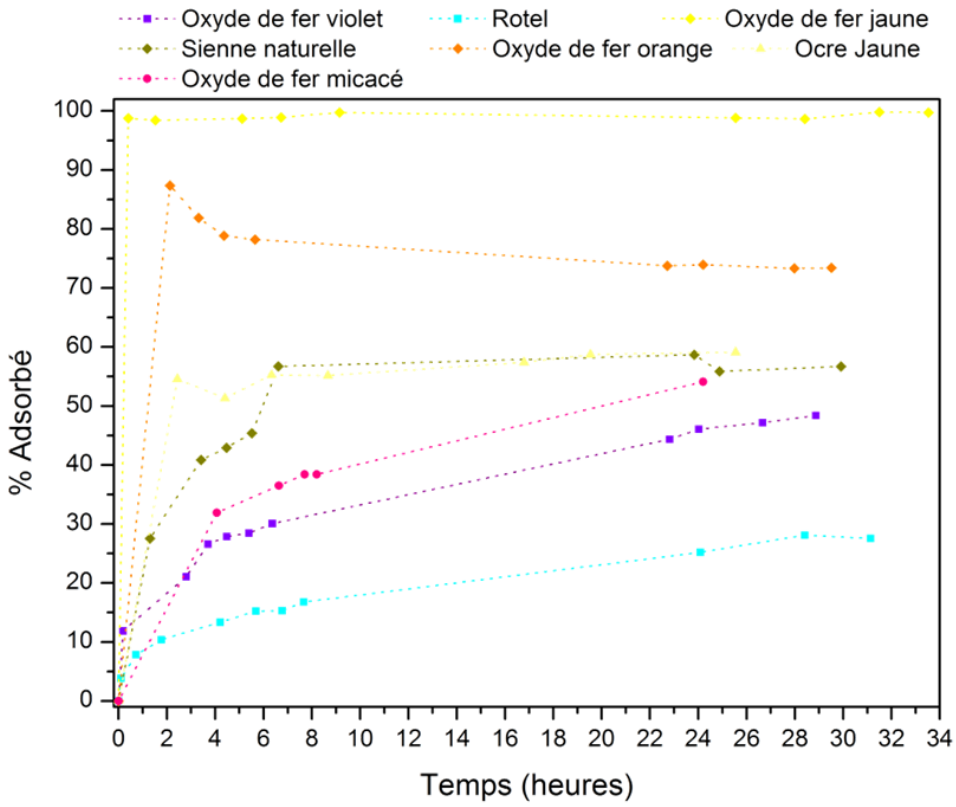


Figure 4.2 : *Comparaisons des cinétiques d'équilibre des différents oxydes de fer testés ([As(V)]initial=100µg/L; [NaNO3]=0,01mol/L; pH non fixé).*

3. Isothermes d'adsorption

Tableau 4.2 *: Paramètres des équations de Langmuir, Freundlich et Henry pour l'adsorption de l'arsenic sur dix solides étudiés de granulométrie inférieure à 200 µm.*

Solide	Freundlich			Langmuir			Henry
	n	K_F	r^2	Q_{max} ($\mu g.g^{-1}$)	K_L (L/g)	r^2	r^2
Oxyde de fer Orange	1,026	7,026	0,949	823,5	25,781	0,940	**0,950**
Ocre jaune	1,39	0,015	0,911	**5,66**	**24,777**	**0,949**	0,803
Sienne naturel	0,917	1,403	0,916	**58,4**	**21,061**	**0,962**	0,922
Oxyde de fer violet	2,082	0,0138	0,969	**6,42**	**35,594**	**0,989**	0,864
Rotel	0,998	0,293	0,970	**38,8**	**17,351**	**0,980**	0,860
Biotite	1,242	0,087	0,982	**41,76**	**5,234**	**0,998**	0,972
Magnétite	1,382	0,030	0,960	**14,11**	**7,993**	**0,986**	0,939
Oxyde de fer brun	0,982	4,911	0,920	-	-	-	**0,943**
Oxyde de fer micacé	**2,369**	**0,099**	**0,989**	30,8	220,717	0,976	0,886
Oxyde de fer rouge	**1,407**	**0,210**	**0,954**	23,21	64,633	0,946	0,677

Le tableau ci-dessus synthétise l'ensemble de données obtenues par les équations de modélisation des isothermes d'adsorption. Nos premières observations concernent les six solides dont les isothermes d'adsorption correspondent au mieux à l'isotherme de Langmuir. Le coefficient $K_{L,}$ qui représente l'affinité de l'arsenic pour le solide, semble croître avec la quantité de Fe_2O_3 qui compose chaque solide. Les oxydes de fer micacés et rouge suivent la même tendance, présentant aussi une excellente affinité avec l'arsenic. Leur modélisation est toutefois préférentiellement corrélée avec l'isotherme de Freundlich. L'oxyde de fer orange (composé d'oxyde de fer amorphe) présente une quantité maximum d'adsorption bien supérieure aux autres solides comme nous pouvions le supposer grâce à sa composition. De fait, l'isotherme de Henry affiche une meilleure corrélation car la concentration d'arsenic qui peut être adsorbée par l'oxyde de fer orange est supérieure à celles employées dans notre expérience. Les données obtenues pour l'oxyde de fer brun et l'oxyde fer jaune présentent des artefacts liés à l'analyse ce qui empêche une bonne concordance avec les modèles utilisés. Toutefois en lien avec leur composition nous pouvons rapprocher l'oxyde de fer jaune de l'oxyde de fer orange et le brun de l'ensemble des solides corrélés avec l'isotherme de Langmuir.

Les données expérimentales de l'adsorption de l'arsenic sur les oxydes de fer semblent donc corrélées préférentiellement avec le modèle de Langmuir, sauf lorsque la gamme de concentration testée n'est pas suffisante (partie linéaire, modèle de Langmuir n'est toutefois pas à exclure). Ce modèle fut également choisi pour l'adsorption d'arsenic sur des oxydes de fer ou d'aluminium par d'autres auteurs (Ferguson and Gavis, 1972; Matis et al., 1997; Lenoble, 2003; Jeong et al., 2007). Nos données révèlent une capacité maximale d'adsorption faible par rapport à la ferrihydrite, l'hydroxyde d'aluminium amorphe ou l'alumine (Subramanian et al., 2001; Kim et al., 2003). Nos faibles valeurs peuvent s'expliquer notamment par le fait que les solides testés sont tous des solides naturels qui n'ont donc pas une surface spécifique aussi bonne que leurs équivalents synthétiques ou que les solides ayant une pureté de laboratoire. En effet, étant naturels et n'ayant subi aucun traitement préalable, comme pour l'illite, ils ont de nombreuses impuretés qui peuvent influencer et jouer sur leur capacité d'adsorption. Cependant, comme le montre Jeong et al. (2007) pour un oxyde de fer et d'aluminium non purifié (Q_{max}= 616 et 98 µg/g) ou Subramanian et al. (2001) pour un sable enrobé d'oxyde de fer (Q_{max}= 18,3 µg/g), nos oxydes de fer naturels sont tout de même de bons adsorbants pour l'As(V).

Sur le critère de leur efficacité vis-à-vis de l'adsorption de l'arsenic, ils pourraient être utilisés dans le procédé de remédiation des eaux contaminées. Ces solides étant naturels, ils sont généralement peu coûteux, ce qui les intègre à nos critères en vue d'un traitement à faibles coûts. Cependant il n'est pas possible d'obtenir, parmi nos solides les plus efficaces, des granulométries plus importantes compatibles avec le système de traitement envisagé car leurs faibles granulométries entraineraient le colmatage de la colonne de traitement au passage de l'eau à traiter.

Afin de sélectionner un solide remplissant à la fois les critères de coût, d'efficacité, de durée de vie et de compatibilité avec le système de traitement, nous avons employé pour la suite des expériences les solides de granulométrie supérieure à 1 mm (Tableau 4.1). Ce ne sont donc pas forcément des oxydes de fer mais ils sont connus pour leur capacité à adsorber l'arsenic et ils sont disponibles en grande quantité chez les fournisseurs.

III - Tests en colonne

1. Méthodes

Les expériences en « batch » ont permis d'évaluer, en système fermé, les performances des solides et de pouvoir dimensionner les colonnes en fonction du temps de réaction nécessaire au piégeage de l'arsenic par la phase solide. En effet, le temps de réaction est aussi le temps de contact entre l'eau et le solide dans la colonne. Il détermine donc la quantité de solide nécessaire en fonction du débit à traiter. Le temps de contact dépend donc de la vitesse de transfert de l'eau à travers le média. Les tests en colonne (Figure 4.3) permettent alors de vérifier la durée de fonctionnement et la quantité d'eau traitée pour que les concentrations en sortie de colonne soient inférieures à 10µg/L.

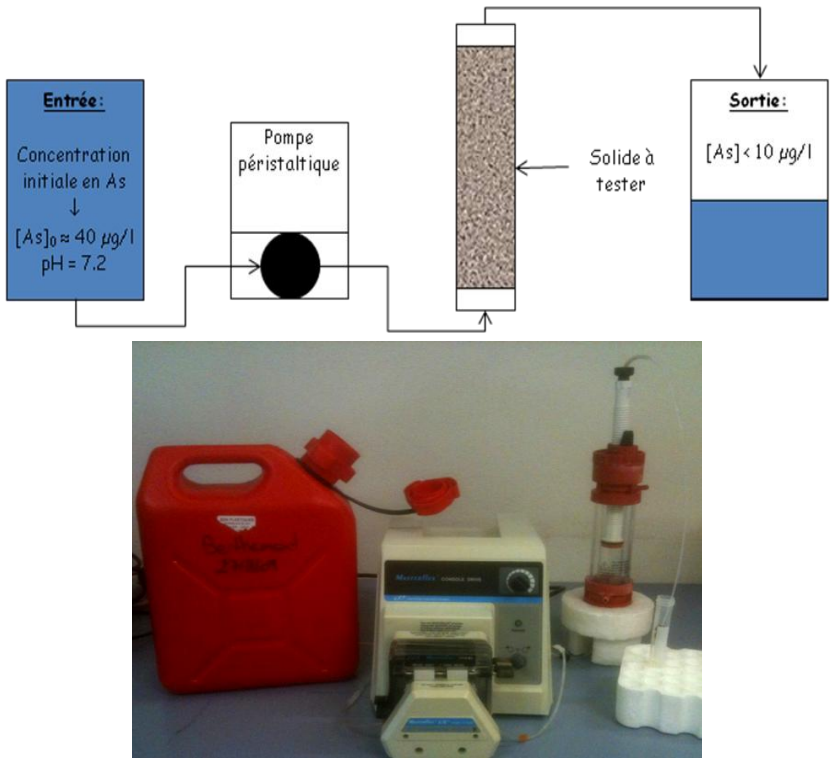


Figure 4.3 *: Schéma de fonctionnement des expériences en colonne.*

Le volume total de la colonne (volume de solide) est de 40cm^3. L'eau utilisée pour les expériences est de l'eau prélevée sur le site de Berthemont (Commune de Roquebillière). Ce site a été choisi puisqu'il s'agit du site le plus chargé en arsenic des deux sites qui devraient recevoir le pilote. La concentration en arsenic dans les eaux est proche de 40µg/l. Le débit choisi est de l'ordre de 6-8 ml/min. Cette valeur a été choisie afin de reproduire les conditions observées sur site et d'être concordante avec le volume de solide testé. Le dimensionnement du pilote a été fait de telle manière que la taille du filtre ait des proportions raisonnables et que la quantité de media filtrant soit cohérente avec ce qui se fait pour les media certifiés. Ceci permet donc de comparer facilement le media choisi avec ce qui existe déjà sur le commerce.

Des ajustements ont ensuite été faits en fonction des résultats obtenus pour chaque solide afin de les coupler pour en améliorer les performances. De rapides essais de régénération du solide ont aussi été réalisés.

2. Résultats

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement par la concentration en arsenic en sortie de colonne en fonction du « bed volume ». La concentration en arsenic en sortie de colonne est la concentration en arsenic après le traitement. Cette valeur doit donc être

inférieure à 10 µg/l pour répondre aux exigences règlementaires. Au cours du traitement, la quantité en arsenic fixée sur le média diminue puisque le nombre de sites sur lesquels l'arsenic peut se fixer devient de plus en plus faible. Ceci explique que sur le graphique (Figure 4.4), la concentration en arsenic en sortie de colonne augmente lorsque le bed volume augmente c'est-à-dire au cours du traitement. Le bed volume correspond au volume d'eau traité par rapport au volume de solide. Il s'agit donc d'une grandeur sans unité, puisque formée par un rapport de deux valeurs ayant la même unité (volume). Cette grandeur couramment utilisée dans la littérature nous permettra de comparer nos résultats à d'autres travaux.

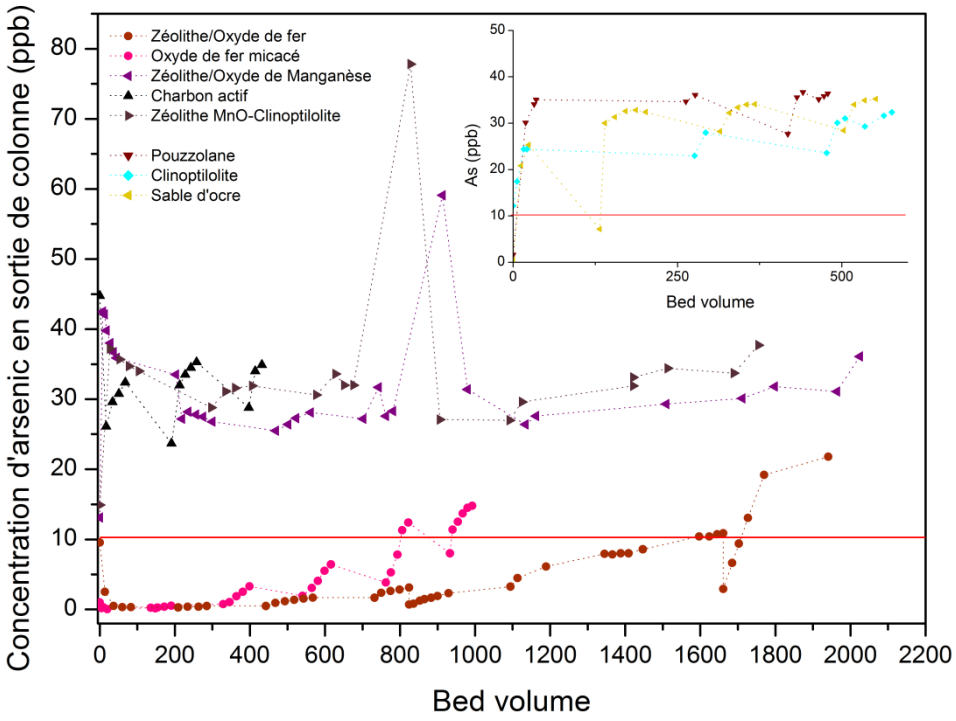


Figure 4.4 : *Evolution de la concentration en arsenic en sortie de colonne en fonction du volume de lit (bed volume) traversé.*

- La clinoptilolite

Les premiers résultats menés sur la clinoptilolite ont montré qu'elle pouvait être très efficace pour l'adsorption de l'arsenic. Seulement lors des expériences en colonne (Figure 4.4), nous avons observé que la concentration d'arsenic à la sortie ne descend pas en dessous de 10µg/L, indiquant ainsi que le temps de résidence dans ces conditions est trop court pour ce solide et ainsi la saturation est beaucoup trop rapide. Des essais avec l'eau issue du village de St Sauveur sur Tinée ([As]=15 µg/L) n'ont pas donné de résultats concluants pour les mêmes raisons.

- La pouzzolane

La pouzzolane est un matériau intéressant de par sa granulométrie adéquate mais aussi car il est agrémenté pour son utilisation dans des installations de traitement de l'eau pour la consommation. Malheureusement, comme pour la clinoptilolite les bons résultats des tests en batch ne se sont pas reproduits pour les tests en colonne. L'efficacité de la pouzzolane dans nos conditions expérimentales n'est de l'ordre que de quelques microgrammes par litre pour un volume de 40cm^3. Ce qui rend ce matériau inefficace pour Berthemont (40µg/L) ou pour Saint Sauveur sur Tinée (15µg/L).

- Le charbon actif

Bien que déjà utilisée dans certains procédés de traitement des eaux contaminées par l'arsenic notamment, l'adsorption de l'arsenic sur le charbon actif ne s'est pas avérée être une solution convenable. Comme le montre la figure 4.4, la concentration en arsenic en sortie de colonne est très largement supérieure à la valeur limite de 10µg/l. Ceci peut s'expliquer par la granulométrie du charbon qui était probablement trop importante et le pH non adapté pour un petit volume et un petit débit de fonctionnement.

- Le sable d'ocre déclassé

Les résultats obtenus sur les expériences de filtration de l'eau par le sable d'ocre sont présentés sur la figure 4.4. De même que pour le charbon actif, la saturation est très rapide et ne permet pas un traitement de l'arsenic sur le long terme. Ce solide ne contient probablement pas assez d'oxydes de fer pour fixer efficacement l'arsenic contenu dans l'eau.

- L'oxyde de fer micacé

Contrairement aux deux solides présentés précédemment, les résultats obtenus avec l'oxyde de fer micacé sont encourageants. En effet, la concentration en arsenic en sortie de colonne reste inférieure à 10 µg/l pour 800 bed volume, ce qui représente environ 100 heures de fonctionnement. Même si cette valeur est plus élevée que pour les solides précédents, la granulométrie disponible sur le marché ne permet pas son utilisation dans un système de filtration. Ce composé est naturellement extrait sous forme de paillettes et n'existe pas avec des tailles de grains plus importantes.

- La zéolithe naturelle enrobée d'oxyde de manganèse

Les deux zéolithes naturelles employées dans ces expérimentations n'ont pas fait l'objet de tests préliminaires pour des raisons de calendriers. Cependant leur forte granulométrie, et leurs caractéristiques physiques et minéralogiques (grande surface spécifique grâce à la zéolithe et forte affinité à l'arsenic grâce à l'oxyde de manganèse ou de fer) les rendent très intéressantes pour nos recherches. Les résultats figure 4.4 sont surprenant puisque la concentration initiale en arsenic, de l'ordre de 40 µg/l dans l'eau à traiter, se retrouve parfois supérieure en sortie de colonne. Cette zéolithe relargue donc de l'arsenic au passage de l'eau. Nous pouvons également observer que ce solide ne piège pas efficacement l'arsenic puisque sa concentration ne descend pas en dessous de la limite règlementaire. De plus lors des premières heures de fonctionnement, l'eau en sortie de colonne est fortement colorée en violet. Ceci est dû à l'oxyde de manganèse, enrobant la zéolithe, qui est remis en suspension lors du passage de l'eau.

Afin de pallier à ces différents problèmes, de nouveaux essais ont été menés en effectuant sur la zéolithe un lavage à l'eau déminéralisée avant de l'utiliser pour la filtration. Par cette manipulation, la coloration à fortement diminué mais il n'y eut pas d'amélioration en ce qui concerne la rétention de l'arsenic. Un second essai a été réalisé en utilisant deux colonnes en série contenant pour la première de la zéolithe enrobée d'oxyde de manganèse et pour la seconde de la clinoptilolite. Les résultats sont visibles dans la figure 4.4, ils montrent que la rétention de l'arsenic n'est pas améliorée par l'association de ces deux solides.

- La zéolithe naturelle enrobée d'oxyde de fer

Le dernier solide qui a été testé en laboratoire sur les expériences en colonne pour le piégeage de l'arsenic est une zéolithe naturelle enrobée d'un oxyde de fer. Les oxydes de fer présentent une affinité plus importante que les oxydes de manganèse vis-à-vis de l'arsenic. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.4. La capacité de rétention de cette phase solide est supérieure aux précédentes. En effet, la concentration en arsenic en sortie de colonne est inférieure à 10µg/l jusqu'à ce que la quantité d'eau filtrée atteigne 1700 volumes de lit (environ 6 jours), ce qui est supérieur à ce qu'ont montré Jeon et al. (2009) pour un solide similaire. Bien que cette valeur semble faible par rapport à ce qu'on peut voir pour un solide commercial certifié pour le traitement de l'arsenic dans l'eau (Granular Ferric Hydroxide, GFH). Dans la littérature pour le GFH, par exemple, la saturation apparait à partir de 50000 « bed volume » (Pal, 2001; Badruzzaman et al., 2004). Cependant, des expériences

en colonnes réalisées par Sperlich et al. (2005) sur le GFH montrent une saturation de la colonne au-delà de 1000 « bed volume » dans leurs conditions d'étude.

3. Essais de régénération

Des essais de régénération des phases solides ont été faits en laboratoire. Ces essais consistent à faire passer successivement dans la colonne de solide : une solution acide (HNO_3, 10^{-3} ou 10^{-1}mol/l) pour désorber l'arsenic, puis basique (NaOH, 10^{-3} ou 10^{-1}mol/l) pour reconditionner le média filtrant. Les résultats obtenus ne sont pas concluants pour une application sur le pilote. Après la régénération, qui n'est probablement pas complète, le solide sature de nouveau très rapidement (quelques heures).

De plus, la mise en place d'un tel traitement pour le pilote est très compliquée. En effet, ce traitement suppose que des quantités très importantes d'acide et de base soient utilisées puisqu'il faut plusieurs fois le volume de solide en équivalent acide et basique. Une fois ces solutions introduites dans le pilote, les eaux en sortie de procédé ne peuvent absolument pas être rejetées dans le milieu naturel. Il faudrait donc les récupérer pour les faire traiter dans un centre spécialisé. Cette solution ne semble donc pas représenter une bonne alternative au vu du faible bénéfice qui en serait retiré.

IV - Bilan

D'après les tests réalisés au laboratoire aussi bien en « batch » qu'en colonne, les oxydes de fer sont ceux qui présentent la plus grande affinité pour l'arsenic et qui sont donc les plus efficaces en termes de remédiation de l'arsenic contenu dans les eaux. Cependant, la disponibilité sur le marché de granulométrie compatible avec un procédé de filtration est une contrainte supplémentaire dans le choix de l'adsorbant le plus adéquat. Le solide qui a donc été retenu pour le test en pilote est la zéolithe enrobée d'oxyde de fer. Ce solide est celui qui présente les meilleurs résultats en laboratoire. Il allie une forte surface spécifique grâce à la structure de la zéolithe, une forte affinité pour l'arsenic grâce à l'oxyde de fer amorphe qui l'enrobe et la taille des particules peut être compatible avec le système choisi pour l'unité pilote de traitement à taille réelle.

B - Application environnementale concrète de l'adsorption d'arsenic par une argile enrobée d'oxyde de fer.

I - Exportation à taille réelle du système de traitement.

Avec l'ensemble des partenaires participant au projet, la décision a été prise d'installer deux pilotes de traitement à taille réelle sur deux sites n'ayant pas pu utiliser d'autres sources d'alimentation pour s'approvisionner en eaux non contaminées. Les sites retenus sont donc ceux de St Sauveur sur Tinée (450 usagers et plus en haute saison, [As]=15µg/L, réservoir de 100m^3) et de Berthemont (80 à 400 usagers, [As]=40 µg/L, réservoir de 100m^3).

Le pilote de traitement par filtration que nous avons installé dans chaque commune se présente sous forme d'une colonne en PVC (Figure 4.5), contenant 350 kg de média filtrant de granulométrie Ø1-3mm pour Saint Sauveur sur Tinée et 300 kg pour Berthemont. Les débits à traiter sont de 2,5 et 0,8 L/s. L'effluent à traiter est introduit par le bas de la colonne pour éviter le tassement du solide.

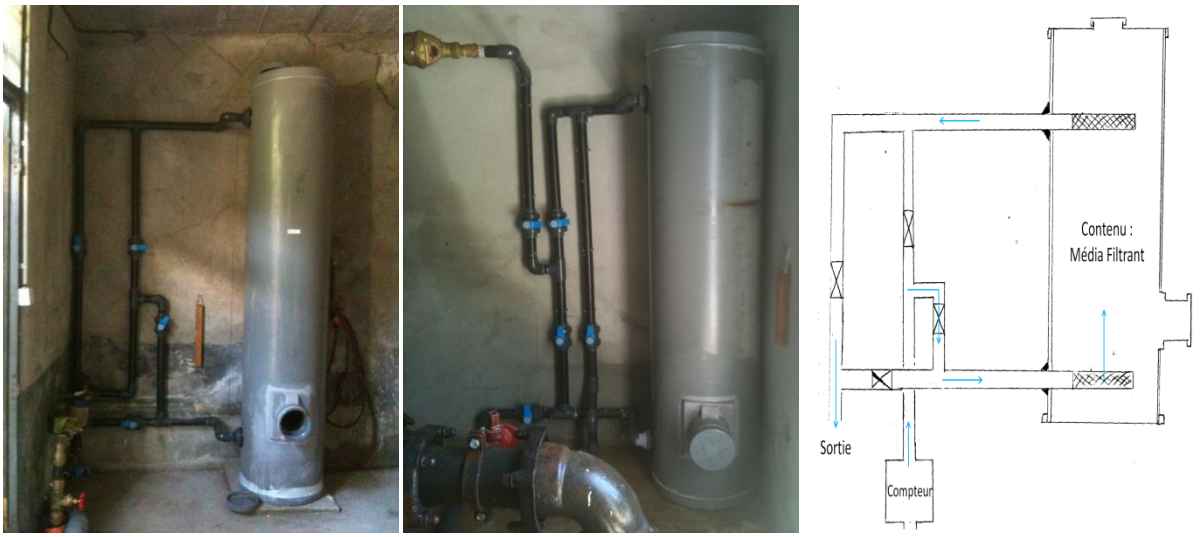


Figure 4.5 : *Unité pilote de traitement de l'arsenic par filtration sur zéolithe enrobée d'oxyde de fer à St Sauveur sur Tinée (A) et à Berthemont les bains (B). (C) Schéma de fonctionnement.*

La zéolithe enrobée d'oxyde de fer que nous avons choisi de tester en conditions d'exploitation réelles est un solide utilisé de manière générale pour traiter les effluents industriels. L'utilisation de ce pilote permettra d'évaluer l'efficacité et la durée de vie de ce solide dans les conditions du traitement de l'arsenic. Il ne s'agit pas d'un solide totalement naturel comme nous le souhaitions initialement mais les solides naturels testés n'ont pas

répondu aux critères de sélection indispensables pour leur utilisation dans ce pilote. Néanmoins, il s'agit d'une zéolithe naturelle dont l'enrobage, par de l'oxyde de fer, améliore nettement la capacité de rétention de l'arsenic. Par conséquent, le prix de revient de ce pilote reste bien moins élevé que ceux qui sont actuellement commercialisés. Le média filtrant que nous avons employé coûte 2300 €/T contre 15000 €/T pour l'adsorbant nommé Bayoxide E33P (Bayer®), ou 7500 €/T pour le GFH. Il est donc nécessaire d'estimer sa durée de vie pour savoir si elle est suffisamment longue pour justifier son utilisation.

II - Suivi analytique

La durée d'exploitation du média a été déterminée par le suivi expérimental. Des prélèvements hebdomadaires ont été effectués sur chaque pilote afin de déterminer la concentration en arsenic en sortie de pilote c'est-à-dire après traitement. Les échantillons sont prélevés directement en sortie de pilote dans des flacons lavés à l'acide nitrique en salle blanche pour éviter toute contamination. Chaque échantillon a été acidifié avec 1% d'acide nitrique ultrapur directement sur le terrain ou au maximum 3 jours après le prélèvement. A chaque déplacement le débit a été vérifié et maintenu constant en accord avec les conditions initiales. Chaque échantillon a été analysé trois fois, dans la semaine qui a suivi son prélèvement, par ICP-MS. Les résultats du suivi analytique sont donnés par la figure 4.6.

1. Résultats

Les résultats de trois mois de suivi analytique sont exposés dans la figure 4.6. Les premiers temps, les agents communaux ont pu réaliser des prélèvements quotidiens, puis nous avons effectué les relevés hebdomadaires. Trois incidents ont perturbé le suivi analytique, ce qui explique les manques dans le graphique. Le premier est lié à une absence de données pour Berthemont entre le 11 et le 23 Août. Le deuxième est la conséquence d'une fuite sur le pilote de Saint Sauveur le 10 Septembre. La réparation a eu lieu le 11 Octobre et les premières mesures datent du 15 Octobre. Le troisième incident est l'arrêt du pilote de Berthemont pendant 2 jours (du 13 au 15 Septembre) pour cause de manque d'eau dans le réservoir.

Pour lire le graphique, il faut noter que les points rouges et bleus représentent les eaux à traiter. Ce sont des échantillons prélevés avant le système de traitement que nous avons installé. Les points noirs et verts représentent l'eau prélevée en sortie du pilote. L'incertitude des résultats est faible et représentée par les barres d'erreurs. Elle est calculée avec l'écart type issu des mesures des 3 réplicats analysés.

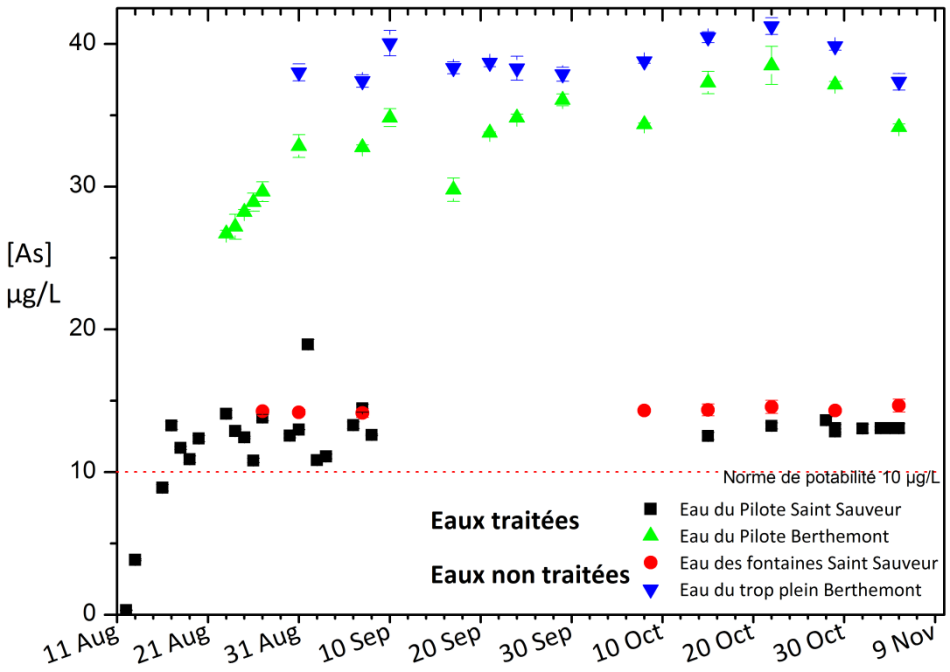


Figure 4.6 : *Suivi analytique des installations pilotes de traitement de l'arsenic.*

Les résultats obtenus à Saint Sauveur montrent que la concentration en arsenic reste inférieure à 10 µg/L pendant cinq jours. L'abattement de la concentration en arsenic est inférieur à 5 µg/L pour la suite de l'exploitation du pilote. A Berthemont, la première mesure a été effectuée 12 jours après le lancement de l'unité et présente une concentration de 27 µg/L. L'abattement est pour la suite de l'exploitation de ce pilote de l'ordre de 5 µg/L.

2. Conclusions et perspectives

Nos résultats sur les unités pilotes de traitement de l'arsenic ne correspondent pas à nos attentes. La durée pendant laquelle le système de traitement est efficace est d'une semaine. En l'état, ce pilote n'est donc pas viable pour distribuer sur du long terme une eau respectant les normes environnementales.

Les expériences menées en laboratoire ne laissaient pas présager une durée de vie si courte lors de l'exploitation à taille réelle. Nous apportons donc ici quelques pistes de réflexion pour expliquer ces résultats et améliorer le système dans une perspective d'avenir.

L'explication qui parait la plus probable pour expliquer ces résultats est la formation de chemins préférentiels au sein de la colonne de solide. Dans ce cas l'eau traverserait par la voie la plus directe et ne serait donc pas en contact avec la totalité du solide. Ceci entraînerait la

saturation des grains au contact avec l'eau et réduirait drastiquement l'efficacité du pilote de traitement dans le temps.

Les améliorations qui pourraient être appliquées à ces pilotes de traitement de l'arsenic font plus appel à l'ingénierie de conception de la colonne qu'à la chimie du solide employé. Une des améliorations consisterait à augmenter le temps de séjour de l'eau dans l'installation pour favoriser le temps de contact entre l'eau et le solide et ainsi permettre aux réactions d'adsorption d'avoir lieu. Pour cela, plusieurs systèmes sont envisageables soit l'utilisation de 3 colonnes en série comme cela peut être employé dans les grosses unités de traitement d'arsenic commercialisées par Siemens ou Veolia, soit via l'utilisation d'un bassin de rétention permettant de faire circuler l'eau plusieurs fois dans la colonne de filtration. D'un point de vue chimique, l'amélioration qui pourrait être faite serait un contrôle du pH. Une acidification en amont de la colonne de traitement favoriserait la rétention de l'arsenic puisque l'adsorption de l'arsenic par les oxydes de fer est maximale à pH acide. Par conséquent une neutralisation du pH en aval du système de traitement est nécessaire pour permettre sa distribution selon la règlementation exigée.

Conclusion Générale

La contamination de la ressource en eau par l'arsenic est une problématique récurrente dans les zones de montagne en France et dans le monde. La règlementation européenne limite la concentration d'arsenic totale autorisée dans les eaux de boissons à 10 µg/L et limite la qualité d'une eau brute destinée à la production d'eau destinée à la consommation humaine à 100 µg/L. Dans ce contexte règlementaire et dans le but d'exploiter de manière durable les sites de production, la connaissance du comportement géochimique de cet élément et la surveillance de la contamination naturelle sont nécessaires pour une bonne gestion de la qualité de la ressource.

Ce travail de thèse a pour objectif de mieux appréhender les interactions solides/solution entre l'arsenic total dissous et les particules solides (matières en suspensions, sédiment de lit de rivière, solides naturels). Pour cela, il s'agit : de décrypter le comportement géochimique de l'arsenic, en déterminant son état de conservativité dans le milieu naturel ; puis d'étudier les phénomènes d'adsorption en laboratoire sur des solides naturels (illite, oxydes de fer) ou de référence (kaolinite) ; puis enfin d'apporter une application directe au piégeage de l'arsenic par la création d'un pilote de traitement de l'arsenic destiné à dépolluer une source d'eau potable.

La démarche adoptée fut dans un premier temps d'étudier les phénomènes de piégeage et remobilisation qui font de l'arsenic un élément mobile dans le bassin versant. Cet arsenic migre des anomalies géochimiques (définit selon le BRGM par des milieux très enrichis en arsenic lié à des zones de fractures, des zones métamorphiques ou des niveaux sédimentaires du paléozoïque) jusqu'à la mer. Son exportation des sources à l'embouchure passe par des confluences qui sont des lieux privilégiés pour étudier ces interactions. Les résultats, présentés dans le chapitre 3A correspondant au milieu naturel fluviatile, indiquent que le principal facteur influençant le comportement de l'arsenic dans le système de confluence Tinée/Var est la charge en particule. Nos observations concernant la phase dissoute et la phase particulaire s'accordent pour indiquer que la conservativité de l'arsenic dépend, lors des périodes de basses eaux, de la « symétrie » entre les charges particulaires. Une plus forte charge particulaire dans l'une des deux rivières entrainera des phénomènes de piégeage et remobilisation tandis que lorsque les flux de matières en suspension sont équivalents, nos données de concentrations en arsenic dissous et particulaire ne présentent pas de déséquilibre.

En période de crue, les flux de matières en suspensions sont très élevés pour les deux rivières. Les données concernant la phase dissoute et la phase particulaire ne s'accordent pas pour indiquer une tendance commune vis-à-vis de l'arsenic. L'hypothèse avancée pour expliquer cette opposition est la forte implication de la fraction colloïdale qui est très réactive pour le piégeage de l'arsenic grâce à sa grande surface spécifique notamment. Les expériences d'extraction simple par lixiviation à l'acide phosphorique montrent que les sédiments prélevés peuvent contenir jusqu'à 44 mg/kg d'arsenic. Elles indiquent également que l'arsenic est fortement associé aux phases contenant du fer (telles que les oxyhydroxydes de fer) et aux argiles. Enfin, que dans les conditions naturelles de ce système, de fortes concentrations en arsenic ne sont pas remobilisables ce qui implique que la fraction soluble n'est pas une source d'arsenic représentant une menace de contamination pour les eaux destinées à la consommation (boisson, irrigation par exemple) ou à l'environnement proche du fleuve.

L'exportation de l'arsenic jusqu'à l'embouchure par chacune des phases dissoute, particulaire ou colloïdale mène à se demander qu'elle est le devenir de cet arsenic en mer. Nos résultats, du chapitre 3B, indiquent que les concentrations en arsenic dissous, dans la colonne d'eau, en milieu marin, sont faibles (inférieure à 10 µg/L). Des variations de concentrations du fait de l'entrée d'arsenic dissous par le fleuve n'ont pas été observées. En revanche, dans la phase sédimentaire marine de surface, ce sont les échantillons situés dans les zones de dépôts des sédiments fluviaux qui présentent les concentrations en arsenic les plus élevées. La fraction la plus fine est plus enrichie en arsenic que la fraction la plus grossière. Et enfin, les phases porteuses d'arsenic dans ces sédiments sont les solides acido-solubles (contenant du calcium tel que la calcite), les phases argileuses par adsorption, et enfin les oxyhydroxydes de fer présents en moindre quantité que dans les sédiments fluviaux.

Dans un deuxième temps, suite à la caractérisation des sédiments du bassin versant du Var qui indiquent une forte présence de particules argileuses, nous avons étudié dans le chapitre 3C, les mécanismes de sorption de l'arsenic sur une argile de référence : la kaolinite puis sur une argile naturelle : l'illite du Puy-en-Velay. Les déterminations successives des rapports solide/solution, du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de la réaction puis de la concentration initiale optimum d'arsenic à introduire ont permis d'étudier l'enveloppe de sorption (pH et forces ioniques) de l'arsenic sur ces argiles. Ensuite la construction des isothermes d'adsorption (c'est-à-dire la représentation de la saturation des sites réactifs de surface en fonction de l'augmentation de la concentration initiale en arsenic) a donné l'efficacité de piégeage de l'arsenic pour chaque argile selon les paramètres sélectionnés. Il

advient que la kaolinite est une phase pure de référence capable de piéger 440 µg d'arsenic par gramme de solide employé à son pH optimum d'adsorption (pH 3,5), puis seulement 104 µg/g au pH des eaux naturelles (pH 8,3). Nos conclusions concernant l'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite confirment que cette adsorption est dépendante du pH et du taux d'occupation des sites de surface, mais que la force ionique n'est pas un facteur prépondérant. Ces résultats associés à l'adéquation avec l'isotherme de Langmuir amènent à dire que l'arsenic est adsorbé à la surface de la kaolinite sous forme d'une monocouche, par complexation de surface avec formation de complexes de sphère interne avec un seul type de sites de surface (les sites aluminols).

L'illite naturelle quant à elle n'est pas une phase pure. Elle est composée en majorité d'illite, mais contient également une forte proportion de calcite qui impose au comportement de sorption de l'arsenic une allure présentant une sorption maximale aux pH alcalins. Pour éviter ce phénomène et afin d'étudier le comportement de sorption de l'arsenic sur une illite minéralogique, nous avons effectué une purification de l'illite naturelle par un protocole de traitement composé de lavage à l'acide nitrique à pH 3, puis d'une neutralisation du pH à pH 7-8 et enfin de lavages successifs avec une solution de $NaNO_3$ pour débarrasser la suspension de toute présence de calcium ou de carbonates. Les résultats ainsi obtenus avec ce nouveau solide donnent une adsorption de l'arsenic favorable aux pH acides (546 µg/g à pH 3) puis qui diminue avec l'alcalinité de la suspension (390 µg/g à pH 8,3).

La capacité maximale d'adsorption est étroitement liée à la surface spécifique du solide. Le rapport entre la quantité d'adsorption maximale et la surface spécifique permet d'identifier le solide qui possède la meilleure affinité pour l'arsenic. Parmi les argiles étudiées dans ce travail, la kaolinite possède la meilleure affinité pour l'arsenic (23,91 µg/m²) à pH 3,5 par rapport à l'illite purifiée (5,10 µg/m²). Lorsque l'on compare ces résultats avec ceux concernant les solides composés de fer, il en résulte que l'affinité de l'arsenic est de 2 à 3 ordres de grandeur supérieure pour les phases minérales composées de fer.

Enfin, dans un troisième temps, c'est la résultante de ces principes qui permet de trouver le meilleur solide capable d'abaisser la concentration en arsenic dans l'eau potable tout en conservant la bonne qualité de cette eau (c'est-à-dire sans relarguer du fer, des matières en suspension ou autres composés apportés par le média filtrant). Les paramètres clefs dans la recherche de ce solide sont d'une part la présence d'oxydes de fer amorphe (pour leur affinité avec l'arsenic) et d'autre part une grande surface spécifique (pour optimiser la quantité de

sites réactifs de surface). La zéolithe enrobée d'oxyde de fer est donc le solide sélectionné qui allie ces deux propriétés.

L'ensemble de ce travail a permis de démontrer que l'arsenic est un élément soumis aux processus de piégeage et de remobilisation dans le milieu naturel. Les sédiments et particules en suspension sont les vecteurs principaux de l'arsenic. La caractérisation des particules a permis d'identifier les phases en présence et potentiellement porteuses d'arsenic dans ce milieu. Les résultats de sorption obtenus en laboratoire confirment le rôle prépondérant des oxydes de fer et des argiles dans le transport de l'arsenic. Les analyses après lixiviation des sédiments montrent clairement que les solides acido-solubles contiennent également une part de l'arsenic exporté par les sédiments. Enfin, la sorption de l'arsenic, même en milieu contrôlé, est dépendante de la pureté de la phase solide employée. Les expériences de sorption avec l'illite naturelle mettent en évidence que la composition minéralogique du solide, sa dissolution et par conséquent la composition chimique de la solution de réaction sont les éléments qui déterminent la physico-chimie du milieu étudié et donc la capacité d'adsorption de l'arsenic.

Cependant de nombreuses données sont encore nécessaires pour accéder à un modèle prédictif précis du comportement géochimique de l'arsenic dans le milieu naturel. Tout d'abord, il serait intéressant d'étudier la capacité de sorption et désorption du sédiment naturel et de la comparer à un sédiment théorique composé d'un mélange composite reproduisant les phases caractéristiques du sédiment naturel. Nous obtiendrons ainsi les données correspondantes à l'importance des différentes phases porteuses d'arsenic, qui permettraient de quantifier la fraction d'arsenic transportée par les argiles (très abondantes et réactives vis-à-vis de l'arsenic) et transportée par les oxydes de fer (faible abondance, très réactifs). D'un point de vue analytique, concernant la phase dissoute il serait intéressant de caractériser et quantifier finement l'ensemble des espèces en solution, en tenant compte des variations hydrologiques saisonnières, afin de les intégrer au modèle géochimique et ainsi reproduire les effets de compétitions. Enfin, d'autres questions plus fondamentales sont soulevées concernant l'implication de la matière organique particulaire et de la matière organique dissoute dans le mécanisme d'adsorption de l'arsenic sur les sédiments naturels.

Annexes

Principe des appareils de mesures

L'ICP-MS

La figure A1 présente schématiquement les différentes parties de l'ICP-MS ainsi que les quatre étapes d'analyses qui s'y rapportent : a) introduction et nébulisation de l'échantillon ; b) ionisation des éléments ; c) séparation par la masse et la charge ; d) détection.

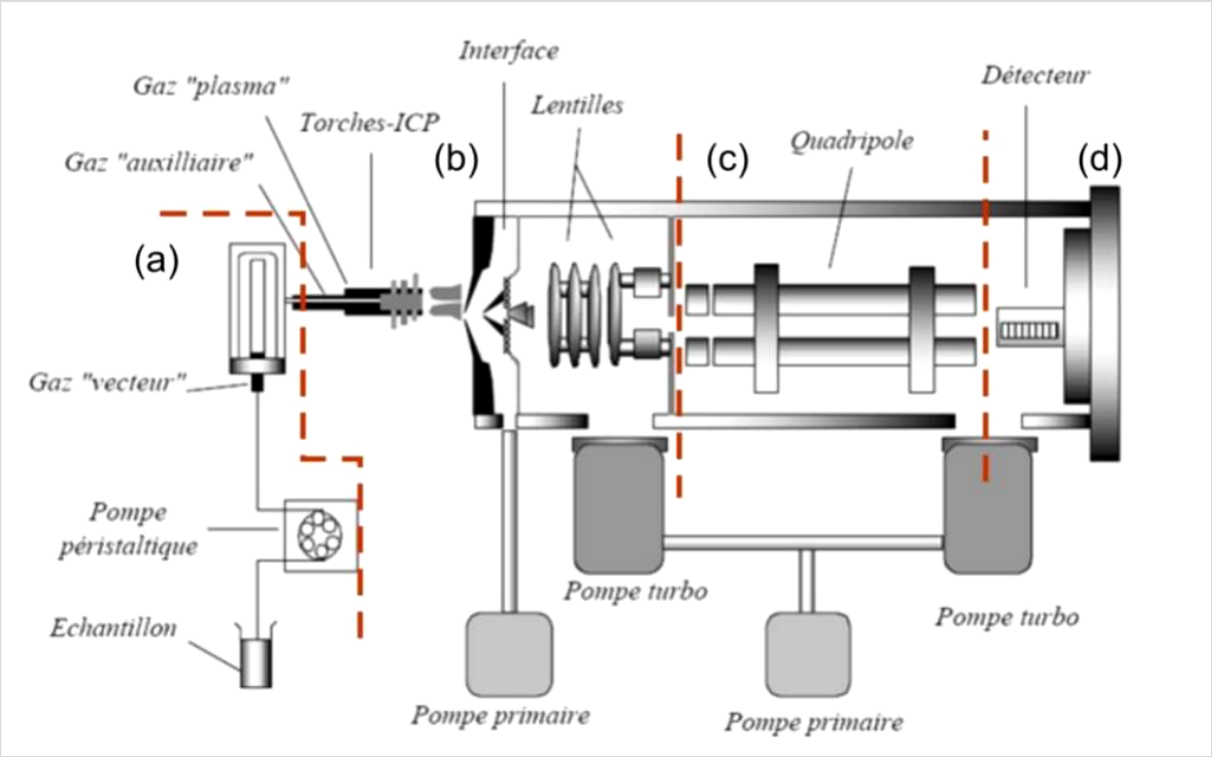


Figure A1 *: Schéma de principe de l'ICP-MS.*

Le principe de cette technique est l'injection d'un échantillon liquide via une chambre cyclonique et un nébulisateur dans une torche en quartz maintenant un plasma d'argon (ICP). La torche à plasma (8000°K, P atm.) induit l'ionisation des éléments contenus dans la solution nébulisée. Les ions portés par le flux d'argon traversent ensuite une interface constituée de deux cônes (sampler et skimmer cone) en nickel, dont le rôle est d'extraire les ions formés dans le plasma. L'interface permet d'assurer le passage d'un milieu à haute température et pression atmosphérique à un milieu à température ambiante et sous vide (10^{-6} torr) compatible avec le fonctionnement du spectromètre de masse (Delcroix, 2002). A la sortie du second cône, les ions sont focalisés, par la lentille ionique dans l'axe du détecteur. Puis le spectromètre de masse quadripôle dévie chaque isotope par un champ électromagnétique à haute fréquence en fonction de leur rapport masse/charge. A la suite du spectromètre de

masse, le détecteur enregistre le nombre d'ions d'un isotope qui rentre en contact avec lui (coups). Les mesures sont acquises selon le mode « peak-hopping » qui est programmé pour mesure seulement les ions choisis par l'utilisateur. Le logiciel « Elan » transforme le signal obtenu en concentration.

Le système d'introduction est automatisé par un passeur d'échantillons (autosampler S10, Perkin Elmer) placé sous une hotte à flux laminaire pour éviter toute contamination des échantillons lors de l'analyse.

L'ICP-OES

Le principe d'introduction et d'excitation par torche à plasma (ICP) est le même que celui vu précédemment pour l'ICP-MS. Le principe change dans la méthode de détection des éléments. L'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique (OES) est basée sur les propriétés électroniques des atomes constitués d'un noyau et d'électrons répartis sur des niveaux d'énergie. A température ambiante les atomes sont sur un niveau d'énergie dit fondamental, lorsqu'ils sont excités par leur passage dans le plasma, les atomes changent de niveaux d'énergie puis redescendent spontanément à leur niveau fondamental. Il y a alors émission d'un rayonnement lumineux spécifique pour chaque élément. Le rayonnement émis est transmis par l'intermédiaire du système optique (réseau + prisme) vers un détecteur qui permet le dosage.

ANNEXE 2

Paramètres physico-chimiques in-situ puis concentrations en éléments anioniques des eaux du Var et de ses affluents pour chaque campagne de prélèvement.

Physico-chime *in situ*													Prestation externe																
Date de prélèvement 02/12/2009													Date de l'analyse 12/01/2010																
Site	pH	Température pHmètre (°C)	Conductivité (µS/cm)	Température conducti-mètre (°C)	Compens-ation altitude	Oxygène (%)	Oxygène (mg/l)	Normalité H_2SO_4	Nb digit	Volume prélevé (ml)	Alcalinité (mg/l)	Turbidité (NTU)	χ25°C	pH	HCO_3^-	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{--}	SO_4^{--}	Na^+	$NH4^+$	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Balance
VA25 (Var amont)	8,43	-	675	4,6	6	97	12,2	1,6	122	100	243,6	-	686	7,64	138	-	23,75	-	-	0,32	-	184,71	17,62	-	1,41	15,07	101,9	**2%**
VA24	8,38	4,3	689	4,5	6	99	12,4	1,6	125	100	249,6	-	711	7,49	144	-	30,06	-	-	-	-	184,62	21,67	-	1,56	15,20	102,6	**2%**
VA7 (Var aval)	8,35	4,9	673	4,9	6	100	12,4	1,6	124	100	247,6	-	697	7,39	154	-	30,36	-	-	-	-	171,65	21,96	-	1,58	14,16	97,21	**0%**
VA 17	8,38	3,8	676	5,2	6	100	12,3	1,6	126	100	251,6	-	698	7,56	146	-	30,01	-	-	0,02	-	168,43	21,93	-	1,59	14,46	99,68	**3%**
VA17bis	8,26	5,2	674	5,7	6	100	12,3	1,6	119	100	237,6	-	695	7,61	145	-	30,55	-	-	0,05	-	172,47	21,93	-	1,51	14,49	99,69	**2%**
VA26	8,3	5,9	674	6	5	100	12,3	1,6	120	100	239,6	-	696	7,69	144	-	30,82	-	-	0,63	-	174,10	21,21	-	1,33	14,56	99,83	**2%**
VA8	8,31	5,4	636	5,5	5	103	12,7	1,6	119	100	237,6	-	663	7,40	140	-	26,89	-	-		-	161,93	19,50	-	1,46	13,60	93,94	**2%**
VA23	8,31	7,1	597	7,2	2	98	11,7	1,6	138	100	275,5	-	613	7,53	144	-	22,86	-	-	0,76	-	139,59	17,14	-	1,40	12,93	90,41	**4%**
VA11	8,3	6,9	597	7	2	102	12,3	1,6	130	100	259,6	-	624	7,69	151	-	25,41	-	-	0,81	-	137,76	17,30	-	1,40	12,71	89,80	**2%**
VA28	8,33	6,8	596	6,9	2	101	12,4	1,6	134	100	267,6	-	615	7,70	151	-	22,92	-	-	0,54	-	137,24	17,41	-	1,42	12,82	90,33	**3%**
VA12bis	8,33	7,1	595	7,2	2	99	12	1,6	125	100	249,6	-	619	7,67	151	-	23,33	-	-	0,84	-	136,84	17,55	-	1,41	12,78	90,81	**3%**
Source Chaude	7,49	-	2480	17,3	6	75	6,9	1,6	157	100	313,4	-	2520	7,35	160	0,18	562,8	-	0,26	1,66	-	223,32	347, 6	-	12,63	18,45	127,2	**0%**
Tinée (T55)	8,33	5,4	401	5,5	6	98	12	1,6	131	100	261,6	-	415	7,48	163	-	3,32	-	-	-	<0,1*	69,58	3,81	-	0,99	8,80	67,37	**1%**
Tinée (T1)	8,3	5,7	408	5,8	6	99	12	1,6	135	100	269,5	-	416	7,61	156	-	3,26	-	-	-	<0,1*	68,81	3,80	-	0,99	8,81	67,34	**2%**
Vésubie	8,25	5,8	385	5,9	5	102	12,6	1,6	102	100	203,7	-	400	7,46	92	-	4,12	-	-	0,41	-	89,64	3,59	-	0,66	8,17	63,37	**7%**
Estéron	8,43	6,1	456	6,1	5	106	12,9	1,6	182	100	363,2	-	418	7,48	178	-	7,17	-	-	0,31	-	52,06	8,17	-	1,12	9,18	65,32	**2%**
Date de prélèvement 13/04/2010													Date de l'analyse 11/06/2010																
Site	pH	Température pHmètre (°C)	Conductivité (µS/cm)	Température conducti-mètre (°C)	Compens-ation altitude	Oxygène (%)	Oxygène (mg/l)	Normalité H_2SO_4	Nb digit	Volume prélevé (ml)	Alcalinité (mg/l)	Turbidité (NTU)	χ25°C	pH	HCO_3^-	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{--}	SO_4^{--}	Na^+	$NH4^+$	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Balance
Tinée (T1)	8,32	9,5	386	-	6	93	10,3	1,6	236	100	470,6	1,35																
Var amont ($VA25_{bis}$)	8,44	8,6	502	-	6	106	12,1	1,6	128	100	255,6	65,6																
Var aval (VA7)	8,5	9,1	493	-	6	108	11,9	1,6	236	100	470,6	55,5																
Date de prélèvement 08/07/2010													Date de l'analyse 21/07/2010																
Site	pH	Température pHmètre (°C)	Conductivité (µS/cm)	Température conducti-mètre (°C)	Compens-ation altitude	Oxygène (%)	Oxygène (mg/l)	Normalité H_2SO_4	Nb digit	Volume prélevé (ml)	Alcalinité (mg/l)	Turbidité (NTU)	χ25°C	pH	HCO_3^-	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{--}	SO_4^{--}	Na^+	$NH4^+$	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Balance
Tinée (T1)	8,16	18	339	20,5	6	104	9,4	1,6	91	100	181,8	17,2																
Tinée (T55)	8,46	18,9	325	20,2	6	102	9	1,6	98	100	195,8	15,5																
Var amont ($VA25_{bis}$)	8,27	16,8	192	19,7	6	108	10	1,6	84	100	167,8	42,7																
Va17	8,35	19,2	-	20,5	6	109	9,6	1,6	82	100	163,8	39,9																
VA17bis	8,35	18,5	435	19,1	6	109	9,8	1,6	88	100	175,8	54,1																
VA26	8,5	19,5	433	20,4	5	109	9,6	1,6	90	100	178,0	60,1																
Date de prélèvement 07/11/2011													Date de l'analyse 16/11/2011																
Site	pH	Température pHmètre (°C)	Conductivité (µS/cm)	Température conducti-mètre (°C)	Compens-ation altitude	Oxygène (%)	Oxygène (mg/l)	Normalité H_2SO_4	Nb digit	Volume prélevé (ml)	Alcalinité (mg/l)	Turbidité (NTU)	χ25°C	pH	HCO_3^-	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{--}	SO_4^{--}	Na^+	$NH4^+$	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Balance
Tinée (T1)	8,03	11,0	346,0	11,1	6	100	11,0	1,6	930	100	1838,6																	
Var amont ($VA25_{bis}$)	8,11	10,0	212,0	10,7	6	84	9,1	1,6	470	100	934,5	hors gamme																
Var aval (VA7)	7,93	11,3	305,0	11,2	6	95	10,1	1,6	1000	100	1975,3																	

* Obtenu grâce à la baque de données Hydro.eaufrance.fr

"-" : Valeurs non mesurées

Concentrations en éléments dissous dans les eaux du Var et de ses affluents pour chaque campagne de prélèvement.

		Date de prélèvement 02/12/2009																																	
		Date de l'analyse 12/01/2010																																	
Site	**Distance à la mer**	**Sr84 (µg/l)**			**Li7 (µg/L)**			**Mn55 (µg/L)**			**Co59 (µg/L)**			**Cu63 (µg/L)**			**As75 (µg/L)**			**Rb85 (µg/L)**			**Mo98 (µg/L)**			**Cs133 (µg/L)**			**W184 (µg/L)**			**Ba138 (µg/L)**			**U238 (µg/L)**		
		x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd
Var																																					
VA25 (Var amont)	32,55	1430	10,40	0,73%	14,20	0,25	1,77%	-	-	-	0,16	0,00	1,02%	0,51	0,00	0,51%	4,02	0,04	1,04%	0,90	0,01	1,13%	1,14	0,02	1,53%	0,04	0,00	2,34%	0,04	0,00	0,12%	36,40	0,20	0,56%	1,07	0,01	1,15%
VA24	32,1	1471	27,50	1,87%	16,80	0,35	2,10%	-	-	-	0,15	0,01	3,57%	0,58	0,01	1,13%	4,26	0,07	1,72%	1,49	0,01	0,70%	1,14	0,02	1,98%	0,37	0,00	1,20%	0,06	0,00	4,87%	36,80	0,32	0,87%	1,02	0,02	2,33%
VA7 (Var aval)	31,5	1397	3,35	0,24%	18,10	0,08	0,43%	-	-	-	0,15	0,00	0,92%	0,61	0,01	1,18%	4,13	0,02	0,50%	1,78	0,01	0,64%	1,09	0,01	0,94%	0,50	0,00	0,80%	0,07	0,00	1,12%	36,00	0,21	0,57%	1,02	0,00	0,40%
VA 17	28,45	1414	4,70	0,33%	19,50	0,14	0,73%	-	-	-	0,17	0,00	0,42%	0,54	0,01	2,25%	3,85	0,01	0,27%	1,77	0,05	3,06%	1,08	0,01	0,53%	0,45	0,00	0,50%	0,07	0,00	5,52%	35,60	0,22	0,61%	1,05	0,01	0,51%
VA17bis	27,1	1397	12,60	0,90%	19,70	0,20	1,03%	-	-	-	0,18	0,00	1,31%	0,56	0,01	1,77%	3,86	0,01	0,34%	1,74	0,00	0,18%	1,10	0,01	1,18%	0,42	0,00	0,49%	0,07	0,00	1,50%	35,70	0,33	0,92%	1,05	0,02	1,43%
VA26	25	1417	3,65	0,26%	14,90	0,11	0,75%	-	-	-	0,17	0,00	2,27%	0,61	0,01	0,89%	3,69	0,04	1,11%	1,75	0,04	2,41%	1,01	0,01	1,16%	0,42	0,00	0,87%	0,08	0,00	2,16%	36,70	0,18	0,49%	0,91	0,01	0,57%
VA8	22	1356	4,24	0,31%	13,80	0,06	0,41%	-	-	-	0,17	0,00	1,93%	0,57	0,00	0,30%	3,75	0,03	0,86%	1,54	0,01	0,42%	1,06	0,02	1,44%	0,42	0,01	1,58%	0,08	0,00	1,91%	33,30	0,11	0,34%	1,03	0,01	0,72%
VA23	13	1231	3,10	0,25%	12,40	0,07	0,56%	-	-	-	0,19	0,00	1,11%	0,51	0,00	0,46%	2,92	0,06	1,89%	1,35	0,00	0,29%	0,98	0,01	1,00%	0,20	0,00	0,25%	0,07	0,00	2,65%	30,10	0,20	0,67%	1,01	0,00	0,32%
VA11	8,8	1229	9,28	0,76%	12,80	0,05	0,39%	-	-	-	0,21	0,00	0,64%	0,52	0,01	1,86%	2,81	0,02	0,83%	1,33	0,01	1,11%	0,98	0,01	0,93%	0,14	0,00	0,37%	0,07	0,00	2,15%	30,50	0,21	0,69%	1,02	0,01	1,25%
VA28	5,1	1226	7,26	0,59%	13,00	0,13	0,98%	-	-	-	0,21	0,00	1,66%	0,52	0,01	1,36%	2,85	0,01	0,52%	1,37	0,01	0,65%	0,99	0,01	0,86%	0,14	0,00	1,51%	0,07	0,00	3,05%	29,80	0,16	0,53%	1,04	0,01	0,71%
VA12bis	2,2	1226	20,60	1,68%	13,30	0,22	1,66%	-	-	-	0,23	0,00	0,30%	0,53	0,01	1,98%	2,75	0,10	3,74%	1,37	0,01	1,04%	1,02	0,01	1,23%	0,13	0,00	1,70%	0,07	0,00	2,93%	30,00	0,11	0,35%	1,06	0,00	0,26%
Affluents																																					
Source Chaude	32,45	3485	455,00	13,10%	351,00	3,95	1,12%	-	-	-	0,24	0,01	4,26%	4,07	0,05	1,32%	23,80	0,35	1,45%	50,20	0,41	0,81%	0,37	0,00	0,64%	29,20	0,21	0,70%	1,59	0,02	1,50%	15,60	0,08	0,54%	0,29	0,01	2,71%
Tinée (T55)	32,05	884	0,93	0,11%	4,87	0,08	1,66%	-	-	-	0,11	0,00	0,44%	0,35	0,00	1,24%	2,36	0,03	1,23%	0,90	0,02	2,22%	0,83	0,02	2,72%	0,02	0,00	3,33%	0,05	0,00	2,43%	34,60	0,11	0,31%	0,90	0,00	0,38%
Tinée (T1)	32,05	898	4,64	0,52%	5,17	0,14	2,69%	-	-	-	0,11	0,00	3,93%	0,35	0,01	3,09%	2,40	0,02	0,84%	0,89	0,00	0,38%	0,85	0,01	1,06%	0,02	0,00	6,46%	0,05	0,00	5,82%	34,40	0,27	0,79%	0,92	0,01	0,89%
Vésubie	24,5	788	3,82	0,49%	2,47	0,02	0,78%	-	-	-	0,12	0,00	2,29%	0,44	0,00	0,93%	2,51	0,04	1,46%	0,59	0,00	0,47%	1,07	0,01	0,59%	0,01	0,00	4,15%	0,12	0,00	1,96%	16,10	0,16	0,97%	1,34	0,02	1,21%
Estéron	19,6	751	8,10	1,08%	7,67	0,02	0,52%	-	-	-	0,18	0,01	3,54%	0,35	0,01	1,89%	0,29	0,01	3,90%	0,89	0,01	1,00%	0,41	0,00	1,06%	0,04	0,00	2,41%	0,02	0,00	6,64%	11,00	0,04	0,37%	0,42	0,00	0,49%

		Date de prélèvement 13/04/2010																																	
		Date de l'analyse 11/06/2010																																	
Site	**Distance à la mer**	**Sr84 (µg/l)**			**Li7 (µg/L)**			**Mn55 (µg/L)**			**Co59 (µg/L)**			**Cu63 (µg/L)**			**As75 (µg/L)**			**Rb85 (µg/L)**			**Mo98 (µg/L)**			**Cs133 (µg/L)**			**W184 (µg/L)**			**Ba138 (µg/L)**			**U238 (µg/L)**		
		x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd
Tinée (T1)	32,05	-	-	-	4,86	0,19	3,84%	0,26	0,02	7,93%	0,13	0,00	2,18%	0,45	0,02	5,46%	1,75	0,06	3,59%	0,86	0,01	1,73%	0,68	0,00	0,42%	0,03	0,00	16,32%	0,07	0,01	21,06%	35,17	1,14	3,23%	0,79	0,04	5,07%
Var amont (VA25bis)	32,8	-	-	-	9,06	0,43	4,70%	0,37	0,03	8,14%	0,17	0,01	3,41%	0,23	0,01	5,28%	2,03	0,06	3,00%	0,63	0,02	2,58%	0,69	0,01	1,13%	0,02	0,00	25,38%	0,05	0,01	26,52%	34,90	1,75	5,00%	0,64	0,03	5,40%
Var aval (VA7)	31,5	-	-	-	9,43	0,19	2,06%	0,36	0,04	9,85%	0,17	0,01	8,57%	0,25	0,01	4,47%	2,33	0,04	1,58%	0,78	0,02	2,18%	0,74	0,02	2,28%	0,08	0,01	10,30%	0,05	0,01	19,41%	34,85	1,59	4,57%	0,71	0,03	4,50%

		Date de prélèvement 08/07/2010																																	
		Date de l'analyse 21/07/2010																																	
Site	**Distance à la mer**	**Sr84 (µg/l)**			**Li7 (µg/L)**			**Mn55 (µg/L)**			**Co59 (µg/L)**			**Cu63 (µg/L)**			**As75 (µg/L)**			**Rb85 (µg/L)**			**Mo98 (µg/L)**			**Cs133 (µg/L)**			**W184 (µg/L)**			**Ba138 (µg/L)**			**U238 (µg/L)**		
		x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd
Tinée (T1)	32,05	-	-	-	4,51	0,28	6,11%	1,45	0,08	5,20%	0,16	0,00	1,78%	0,18	0,02	9,01%	3,40	0,00	0,04%	0,98	0,03	2,97%	0,93	0,02	2,60%	0,03	0,00	0,00%	0,08	0,00	2,81%	35,88	0,53	1,48%	1,07	0,08	7,77%
Tinée (T55)	32,05	-	-	-	5,23	0,20	3,88%	1,68	0,08	4,94%	0,18	0,01	4,41%	0,19	0,02	9,08%	3,47	0,03	0,92%	0,96	0,02	1,85%	0,94	0,02	2,03%	0,03	0,00	0,00%	0,08	0,00	2,77%	35,23	0,06	0,16%	1,13	0,10	8,69%
Var amont (VA25bis)	32,8	-	-	-	8,97	0,29	3,22%	0,49	0,04	7,29%	0,21	0,01	3,75%	0,15	0,02	16,23%	4,04	0,00	0,11%	0,68	0,02	3,13%	0,91	0,03	3,42%	0,03	0,00	5,66%	0,04	0,00	8,32%	28,29	0,41	1,43%	0,82	0,07	7,90%
Va17	28,45	-	-	-	9,96	0,26	2,63%	0,83	0,07	8,31%	0,21	0,00	0,34%	0,20	0,02	11,09%	4,06	0,02	0,44%	0,84	0,03	3,18%	0,93	0,02	2,22%	0,07	0,00	2,11%	0,05	0,00	4,47%	28,61	0,36	1,27%	0,88	0,08	8,89%
VA17bis	27,10	-	-	-	10,27	0,20	1,94%	0,78	0,06	8,29%	0,20	0,03	12,86%	0,16	0,03	16,42%	4,02	0,00	0,11%	0,85	0,03	3,34%	0,94	0,04	4,29%	0,06	0,00	2,21%	0,05	0,00	5,77%	29,59	0,54	1,81%	0,83	0,06	7,02%
VA26	25,00	-	-	-	10,75	0,84	7,84%	0,82	0,04	4,58%	0,20	0,02	10,82%	0,11	0,01	12,86%	4,00	0,03	0,74%	0,84	0,04	4,55%	0,94	0,04	3,82%	0,06	0,00	3,69%	0,05	0,00	8,32%	28,90	0,42	1,46%	0,82	0,08	9,81%

		Date de prélèvement 07/11/2011																																	
		Date de l'analyse 16/11/2011																																	
Site	**Distance à la mer**	**Sr84 (µg/l)**			**Li7 (µg/L)**			**Mn55 (µg/L)**			**Co59 (µg/L)**			**Cu63 (µg/L)**			**As75 (µg/L)**			**Rb85 (µg/L)**			**Mo98 (µg/L)**			**Cs133 (µg/L)**			**W184 (µg/L)**			**Ba138 (µg/L)**			**U238 (µg/L)**		
		x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd
Tinée (T1)	31,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,360	0,04	1,80%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Var amont (VA25bis)	32,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,428	0,04	8,40%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Var aval (VA7)	32,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,979	0,01	1,30%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

"-" : Valeurs non mesurées

x, sd et rsd représentent respectivement : concentration, standard déviation, relative standard deviation

Concentrations en éléments dissous dans les blancs d'échantillonnage et résultats d'analyses des eaux certifiées.

Date de prélèvement 02/12/2009 — Date de l'analyse 12/01/2010

Site	Sr84 (µg/l)			Li7 (µg/L)			Mn55 (µg/L)			Co59 (µg/L)			Cu63 (µg/L)			Zn66 (µg/L)			As75 (µg/L)			Rb85 (µg/L)			Mo98 (µg/L)			Cs133 (µg/L)			W184 (µg/L)			Ba138 (µg/L)			U238 (µg/L)		
	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd
Blanc																																							
Blanc	1,32	0,67	51%	0,01	0,00	34,5%	-	-	-	0,00	0,00	87,2%	0,00	0,00	219%	-	-	-	-0,01	0,00	63,5%	0,06	0,01	18,9%	0,01	0,00	4,9%	0,00	0,0	33,4%	0,02	0,00	4,18%	0,01	0,00	5,23%	0,00	0,00	43%
SLRS-4																																							
Réplicat 1	27,4	0,51	1,9%	0,50	0,01	1,5%	-	-	-	0,04	0,00	2,6%	1,75	0,00	0,2%	1,11	0,01	1,0%	0,79	0,01	1,5%	1,61	0,02	1,0%	0,20	0,01	3,3%	0,01	0,0	19,4%	0,01	0,00	4,3%	12,70	0,46	3,6%	0,05	0,00	3,1%
Réplicat 2	27,5	0,54	2,0%	0,51	0,01	1,9%	-	-	-	0,04	0,00	2,7%	1,74	0,02	0,9%	1,12	0,02	2,1%	0,77	0,01	1,4%	1,63	0,01	0,8%	0,20	0,01	5,9%	0,01	0,0	7,0%	0,01	0,00	10,8%	13,30	0,16	1,2%	0,05	0,00	1,8%
Réplicat 3	28,3	0,14	0,5%	0,48	0,00	0,8%	-	-	-	0,04	0,00	2,9%	1,79	0,01	0,7%	1,17	0,03	2,4%	0,75	0,02	2,1%	1,72	0,12	6,7%	0,20	0,01	3,5%	0,01	0,0	7,3%	0,01	0,00	8,1%	12,80	0,05	0,4%	0,05	0,00	1,6%
Réplicat 4				0,51	0,02	4,6%	-	-	-	0,05	0,00	3,3%	1,91	0,02	0,8%	1,07	0,01	0,8%	0,84	0,04	5,1%	1,67	0,03	2,0%	0,23	0,01	2,6%	0,01	0,0	1,0%	0,01	0,00	5,3%	11,90	0,02	0,2%	0,05	0,00	1,9%
SLRS-4 valeurs certifiées	*26,3*	*3,20*								*0,03*	*0,01*		*1,81*	*0,08*		*0,93*	*0,10*		*0,68*	*0,06*					*0,21*	*0,02*								*12,20*	*0,60*		*0,05*	*0,03*	

Date de prélèvement 13/04/2010 — Date de l'analyse 11/06/2010

Site	Sr84 (µg/l)			Li7 (µg/L)			Mn55 (µg/L)			Co59 (µg/L)			Cu63 (µg/L)			Zn66 (µg/L)			As75 (µg/L)			Rb85 (µg/L)			Mo98 (µg/L)			Cs133 (µg/L)			W184 (µg/L)			Ba138 (µg/L)			U238 (µg/L)		
	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd
Blanc																																							
Réplicat 1	-	-	-	0,018	0,01	76,8%	0,084	0,01	16,1%	0,002	0,00	47,1%	-0,021	0,01	-34%	-	-	-	0,029	0,01	42,2%	0,008	0,00	53%	-0,002	0,00	-47%	-0,002	0,0	-330%	0,022	0,01	69,07%	0,061	0,00	6,96%	0,001	0,00	0,0%
Réplicat 2	-	-	-	0,023	0,01	49,2%	0,148	0,02	13,9%	0,004	0,00	20,2%	0,144	0,01	5,42%	-	-	-	0,028	0,01	30,3%	0,022	0,00	19,3%	0,002	0,00	141%	-0,002	0,0	-330%	0,019	0,01	64,98%	0,212	0,02	7,69%	0,003	0,00	28,3%
Réplicat 3	-	-	-	0,013	0,01	97,9%	0,059	0,01	20,6%	0,002	0,00	47,1%	-0,008	0,01	-106%	-	-	-	0,005	0,01	226%	0,004	0,00	70,7%	-0,002	0,00	-141%	-0,003	0,0	-198%	0,021	0,01	58,64%	0,053	0,01	13,3%	0,000	0,00	
SLRS-4																																							
Réplicat 1	-	-	-	0,626	0,05	7,9%	2,94	0,02	0,8%	0,04	0	4,4%	1,65	0,02	1,5%	0,41	0,03	7,4%	0,79	0,03	4,0%	1,666	0,03	1,6%	0,211	0,01	2,6%	0	0,0	168%	-0,001	0	125,4%	12,447	0,1	0,8%	0,054	0	2,0%
Réplicat 2	-	-	-	0,572	0,02	2,8%	3,303	0,04	1,3%	0,04	0	2,1%	1,73	0,01	0,7%	0,65	0,02	3,8%	0,77	0,06	7,9%	1,634	0,02	1,1%	0,206	0	2,2%	0,007	0,0	5,9%	-0,01	0	21,0%	13,536	0,2	21%	0,05	0	2,5%
SLRS-4 valeurs certifiées	*26,3*	*3,20*								*0,03*	*0,01*		*1,81*	*0,08*		*0,93*	*0,10*		*0,68*	*0,06*					*0,21*	*0,02*								*12,20*	*0,60*		*0,05*	*0,03*	

Date de prélèvement 08/07/2010 — Date de l'analyse 21/07/2010

Site	Sr84 (µg/l)			Li7 (µg/L)			Mn55 (µg/L)			Co59 (µg/L)			Cu63 (µg/L)			Zn66 (µg/L)			As75 (µg/L)			Rb85 (µg/L)			Mo98 (µg/L)			Cs133 (µg/L)			W184 (µg/L)			Ba138 (µg/L)			U238 (µg/L)		
	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd
Blanc																																							
Réplicat 1	-	-	-	0,015	0,02	104%	0,071	0	5,4%	0,00	0	211%	-0,082	0,01	6,8%	-0,52	0,02	3,4%	-0,013	0,01	92,1%	0	0	443%	0,001	0	185%	0,002	0,0	34,3%	0,015	0	14,3%	0,075	0,01	8,5%	0	0	54,6%
Réplicat 2	-	-	-	0,01	0,01	50,4%	0,057	0	8,0%	0,00	0	21,5%	-0,1	0	0,7%	-0,69	0,04	6,5%	-0,018	0,02	95,0%	-0,004	0	85,1%	0,003	0	37,1%	0,001	0,0	33,1%	0,003	0	10,6%	0,072	0,01	10,8%	0	0	6,3%
SLRS-4																																							
Réplicat 1	-	-	-	0,604	0,03	5,3%	3,615	0,06	1,6%	0,05	0	1,0%	1,78	0,02	1,3%	0,15	0,06	42,4%	0,76	0,03	4,1%	1,569	0,02	1,2%	0,206	0,01	5,1%	0,006	0,0	5,2%	0,006	0	24,3%	12,499	0,09	0,7%	0,052	0	2,0%
Réplicat 2	-	-	-	0,344	0,28	80,2%	1,874	1,44	77%	0,02	0,02	102%	0,82	0,79	96%	-0,77	0,6	78,4%	0,73	0,06	7,6%	0,805	0,65	80,9%	0,106	0,08	79,4%	0,003	0,0	76,8%	0,003	0	47,8%	7,459	4,65	62,3%	0,028	0,02	58,6%
Réplicat 3	-	-	-	0,646	0,05	7,6%	3,514	0,3	8,4%	0,05	0	5,8%	1,76	0,13	7,5%	0,18	0,15	88,5%	0,88	0,17	19,1%	1,627	0,13	7,9%	0,23	0,02	7,1%	0,006	0,0	14,9%	0,003	0	36,8%	13,217	1,01	7,7%	0,049	0	5,6%
Réplicat 4	-	-	-	0,231	0,39	169%	1,229	1,84	149%	0,01	0,03	265%	0,41	0,97	236%	-1,20	0,71	58,9%	0,76	0,05	6,8%	0,485	0,88	180%	0,065	0,12	179%	0,001	0,0	231%	0,003	0	131%	3,813	6,66	175%	0,012	0,02	180%
SLRS-4 valeurs certifiées	*26,3*	*3,20*								*0,03*	*0,01*		*1,81*	*0,08*		*0,93*	*0,10*		*0,68*	*0,06*					*0,21*	*0,02*								*12,20*	*0,60*		*0,05*	*0,03*	

Date de prélèvement 07/11/2011 — Date de l'analyse 16/11/2011

Site	Sr84 (µg/l)			Li7 (µg/L)			Mn55 (µg/L)			Co59 (µg/L)			Cu63 (µg/L)			Zn66 (µg/L)			As75 (µg/L)			Rb85 (µg/L)			Mo98 (µg/L)			Cs133 (µg/L)			W184 (µg/L)			Ba138 (µg/L)			U238 (µg/L)		
	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x			x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd	x	sd	rsd
Blanc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,03	42,1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SLRS-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,43	0,03	6,8%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SLRS-5 valeurs certifiées																			*0,41*	*0,04*																			

"-" : Valeurs non mesurées

Couleur :

Définition : Concentrations mesurées — Concentrations mesurées en accord avec la valeur certifiée — Gradation en fonction de l'écart à la valeur certifié : proche … éloigné

Données de physico-chimie et dosage des métaux du Var et de la Tinée issu de la banque de données HYDRO compilées par le Ministère de l'Écologie et du Développement Durable.

PHYSICO-CHIMIE	Tinée		Var aval		
	12/04/2011	29/04/2010	12/04/2011	16/04/2010	27/10/2010
Ammonium (mg(NH4)/L)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Azote Kjeldahl (mg(N)/L)	<1	<1	<1	<1	<1
Bicarbonates (mg(HCO3)/L)	112	110	126	170	104
Calcium (mg(Ca)/L)	51	46	64	78	72
Carbonates (mg(CO3)/L)	0	-	0	-	-
Carbone organique (mg(C)/L)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6
Chlorophylle a (µg/L)	<1	2	<1	<1	1
Chlorures (mg(Cl)/L)	2,6	2,6	10,2	16,2	5
Conductivité à 25°C (µS/cm)	312	284	409	499	421
DBO (mg(O2)/L)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
DCO (mg(O2)/L)	<5	<5	<5	<5	<5
Dureté (°F)	15,1	14,2	19,2	24,1	21,9
Magnésium (mg(Mg)/L)	5,9	5,2	7,6	10,6	9,7
MeS (mg/L)	51	220	90	21	2,8
Nitrates (mg(NO3)/L)	1,2	1,2	1,1	<1	1,2
Nitrites (mg(NO2)/L)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Oxygène dissous (mg(O2)/L)	10,37	10,99	10,83	11,16	12,36
Oxygène dissous (saturation) (%)	99,7	98,4	101,2	98	103,8
pH	8,4	8,25	8,35	8,45	8,45
Phéopigments (µg/L)	1	1	1	<1	1
Phosphates (mg(PO4)/L)	0,03	<0,01	0,02	<0,01	0,03
Phosphore total (mg(P)/L)	<0,02	0,09	0,02	<0,02	<0,02
Potassium (mg(K)/L)	0,6	0,6	0,8	1,1	0,7
Silice (mg(SiO2)/L)	6,223	5,334	5,334	7,493	14,732
Sodium (mg(Na)/L)	2,8	2,4	7,8	13,2	4,6
Sulfates (mg(SO4)/L)	59	47,8	90	122	133
TAC (°F)	9,2	9	10,3	13,95	8,5
Température (°C)	12,5	9,2	11,8	7,8	7,6
Turbidité (NTU)	46	230	190	38	1,9

	Tinée	Var aval	
MéTAUX/EAU	12/04/2011	16/04/2010	27/10/2010
Antimoine (µg(Sb)/L)	<0,5	<0,5	<0,5
Argent (µg(Ag)/L)	<0,02	<0,02	<0,02
Arsenic (µg(As)/L)	2,9	2,4	2,3
Baryum (µg(Ba)/L)	23,6	36,7	16,5
Beryllium (µg(Be)/L)	<0,01	<0,01	<0,01
Bore (µg(B)/L)	<10	15	<10
Cadmium (µg(Cd)/L)	<0,03	<0,03	<0,03
Chrome (µg(Cr)/L)	<0,5	<0,5	<0,5
Cobalt (µg(Co)/L)	<0,05	<0,05	<0,05
Cuivre (µg(Cu)/L)	<0,5	<0,5	<0,5
Etain (µg(Sn)/L)	<0,5	<0,5	<0,5
Mercure (µg(Hg)/L)	<0,02	0,23	<0,02
Molybdène (µg(Mo)/L)	<1	<1	1,3
Nickel (µg(Ni)/L)	<0,5	1	<0,5
Plomb (µg(Pb)/L)	<0,05	<0,05	<0,05
Sélénium (µg(Se)/L)	<0,3	0,4	<0,3
Tellure (µg(Te)/L)	<0,5	<0,5	<0,5
Thallium (µg(Tl)/L)	<0,03	<0,03	<0,03
Titane (µg(Ti)/L)	0,5	<0,5	0,5
Uranium (µg(U)/L)	1,03	0,67	1,41
Vanadium (µg(V)/L)	<0,3	<0,3	<0,3
Zinc (µg(Zn)/L)	<1	4	<1

Comparaison des valeurs d'analyse par rapport aux valeurs certifiées du sédiment de référence après minéralisation par attaque acide et analyse par ICP-OES.

Unité	Analyte	Concentration IAEA-433 (Certifié)	Déviation standard IAEA-433 (Certifié)	Concentration mesurée IAEA-433	% recouvrement
g/kg	Aluminium	78,2	4,2	69,5	88,8
	Calcium	-	-	55,0	-
	Fer	40,8	1,9	42,1	103,1
	Potassium	16,6	3,2	19,2	115,4
	Magnésium	11,5	0,9	10,5	91,6
	Silicium	-	-	183,3	-
mg/kg	Arsenic	18,9	1,8	<LD	-
	Baryum	268,0	32,0	235,3	87,8
	Sodium	13500,0	1500,0	16712,6	123,8
	Bore	-	-	<LD	-
	Chrome	136,0	10,0	77,0	56,6
	Titane	-	-	3804,6	-
	Vanadium	160,0	11,0	135,2	84,5
	Zinc	101,0	8,0	60,2	59,6

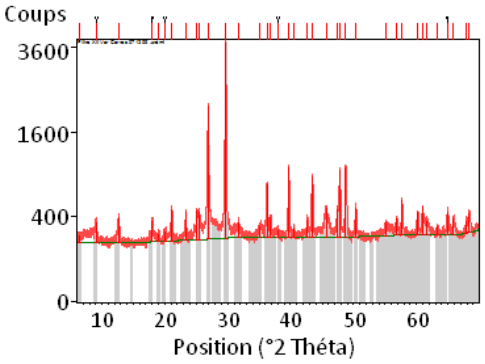
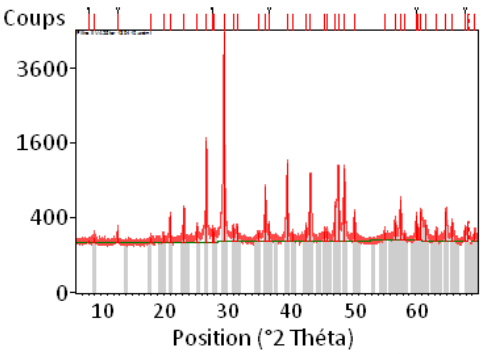
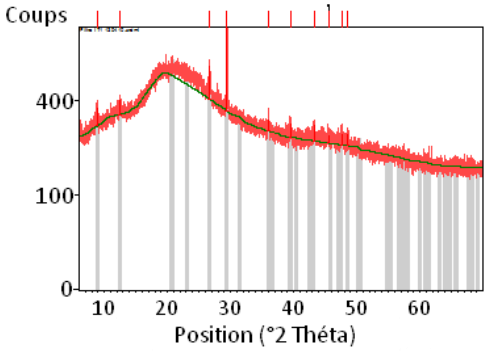
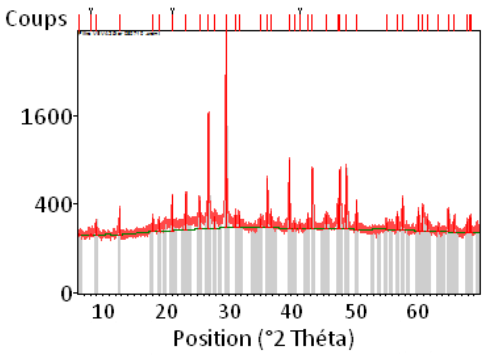
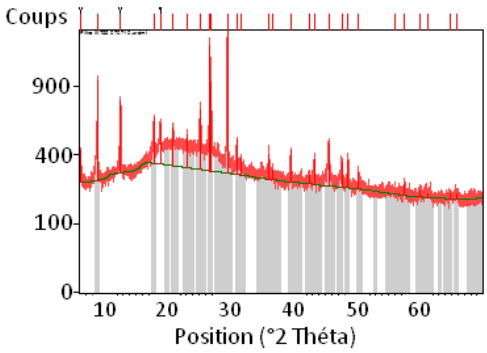
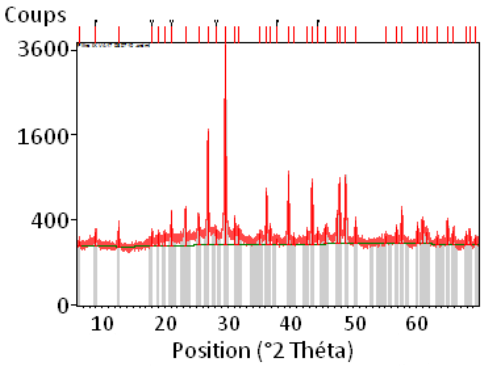
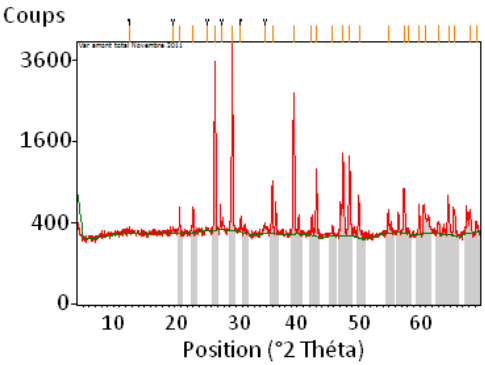
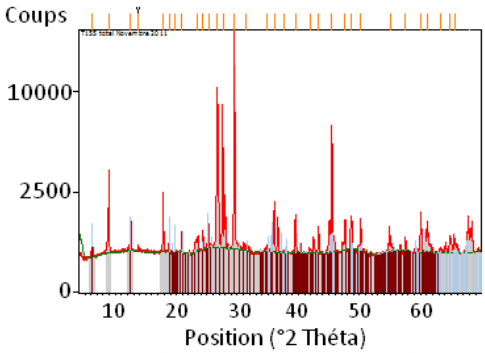
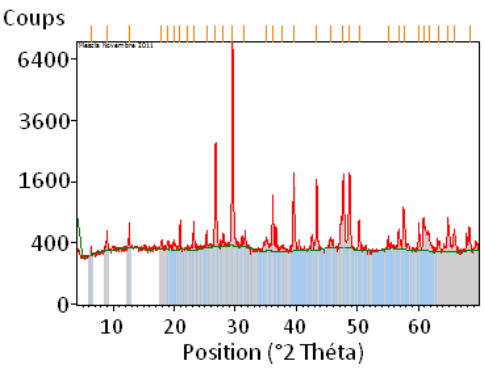
* La couleur verte indique la bonne corrélation entre nos résultats et les valeurs certifiées, la couleur orange tient compte de l'erreur de 5% associé à nos expérimentions.

L'étude du blanc permet de vérifier s'il y a présence de contamination simplement avec l'utilisation des réactifs tout au long de l'expérience. Nous avons observé dans le blanc la présence de quelques éléments. Al, Ca, Fe ont des concentrations inférieures à 2% par rapport à celles obtenues dans le sédiment certifié. En revanche, le silicium dans le blanc représente 10% de sa teneur dans le sédiment certifié, tandis que les autres éléments sont inférieurs aux limites de détection.

La justesse des valeurs obtenues avec les ICP-OES est établie par comparaison avec le sédiment certifié. Les blancs d'analyses sont effectués en triplicat et ont été analysés chacun trois fois. Chaque échantillon de sédiment est également analysé trois fois. Vis-à-vis de l'arsenic, la cohérence du résultat obtenu sur l'échantillon IAEA-433 (17,63 ±0,6 mg/kg) par rapport au certifié (18,9 ±1,8 mg/kg) nous permet de valider la méthode utilisée. En complément, un second sédiment certifié SPM-1 (mais dont la provenance est inconnue) a été analysé. La valeur certifiée pour l'arsenic est de 4,5 ±0,7mg/kg et la moyenne des 3 échantillons de SPM-1 analysés donne 4,94 ±1,2mg/kg.

ANNEXE 7

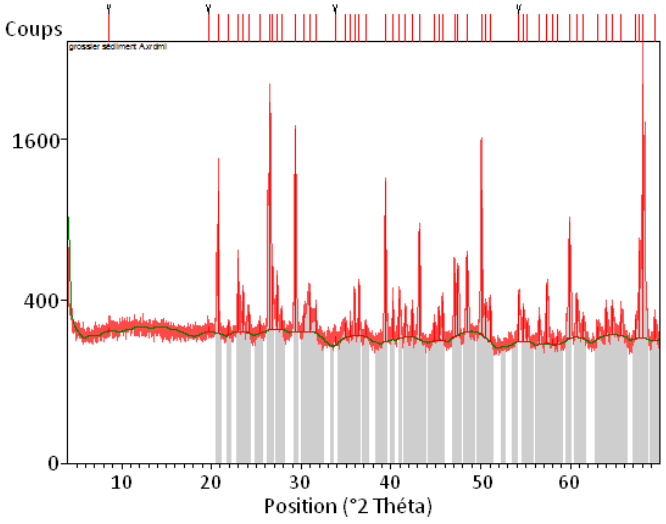
Sédiment de rivière

Var amont	Tinée	Var aval / Mescla
2 Décembre 2009		
-	-	
13 Avril 2010		
		-
7 Juillet 2010		
		
7 Novembre 2011		
		

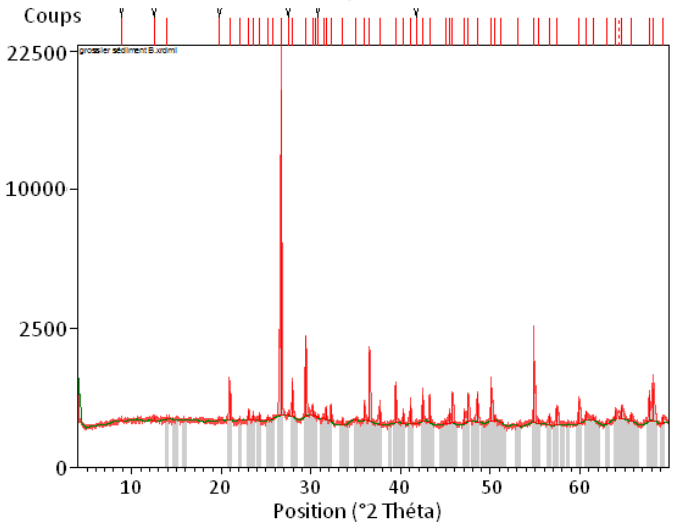
ANNEXE 8

Sédiment marin : 105 µm < Fraction B+C < 177 µm

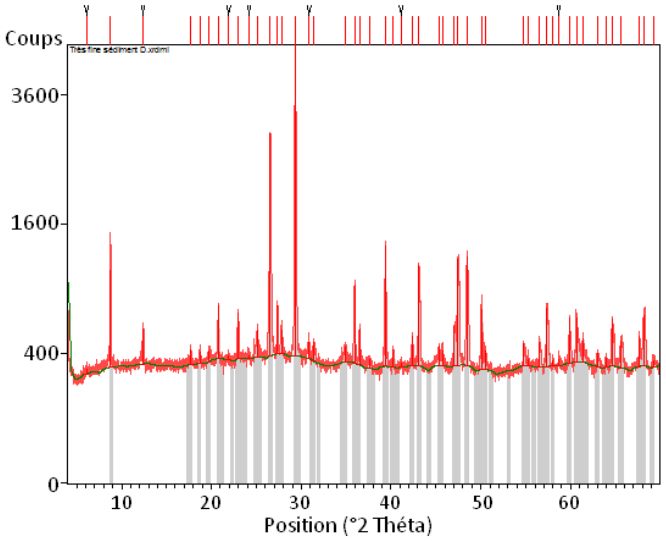
Hippodrome / Marin A



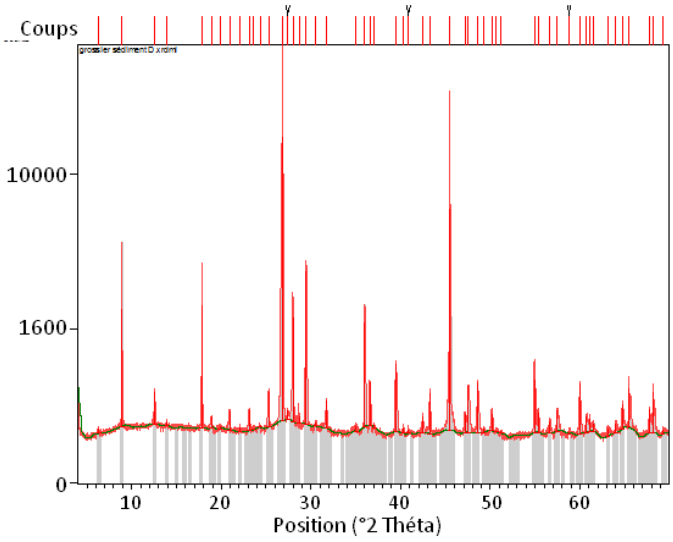
Cros de Cagnes / Marin B



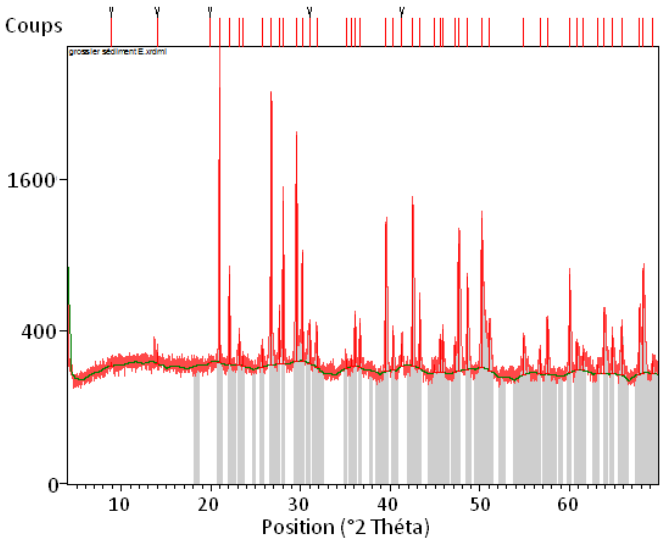
Saint Laurent du Var / Marin C



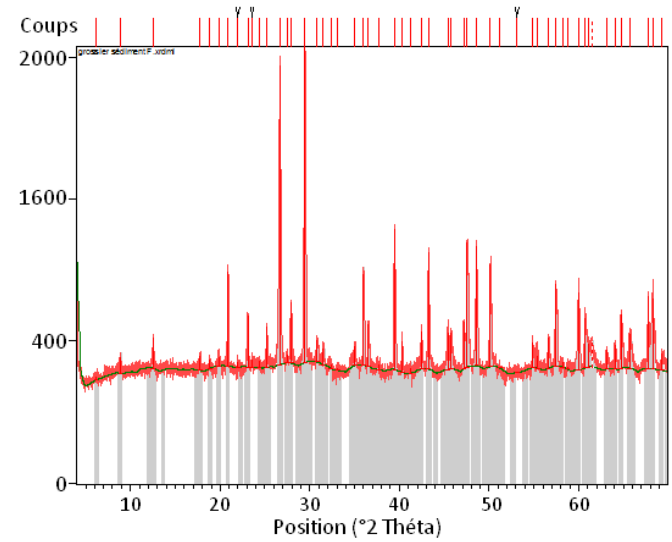
Panache / Marin D



Aéroport / Marin E



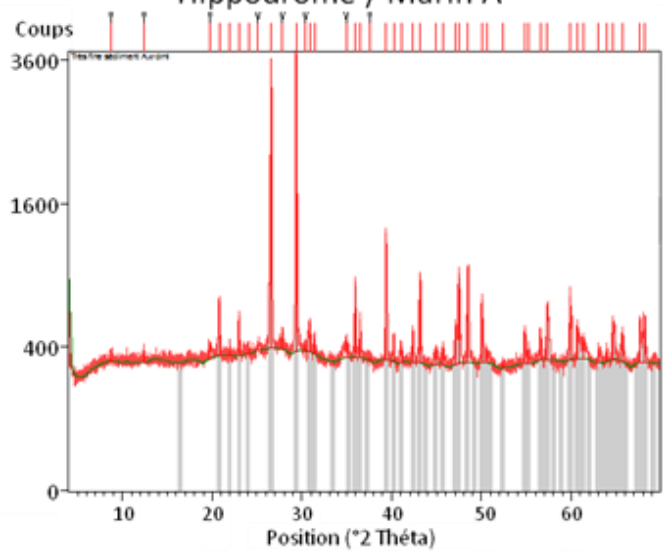
Var / « Marin » F



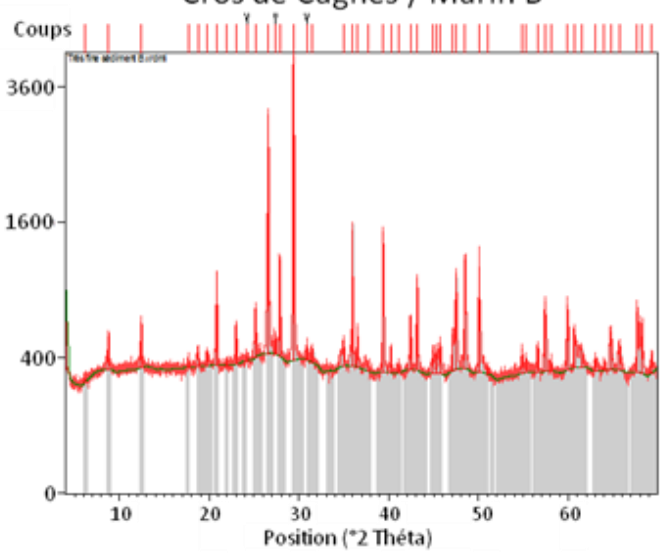
ANNEXE 9

Sédiment marin : Fraction G < 56 µm

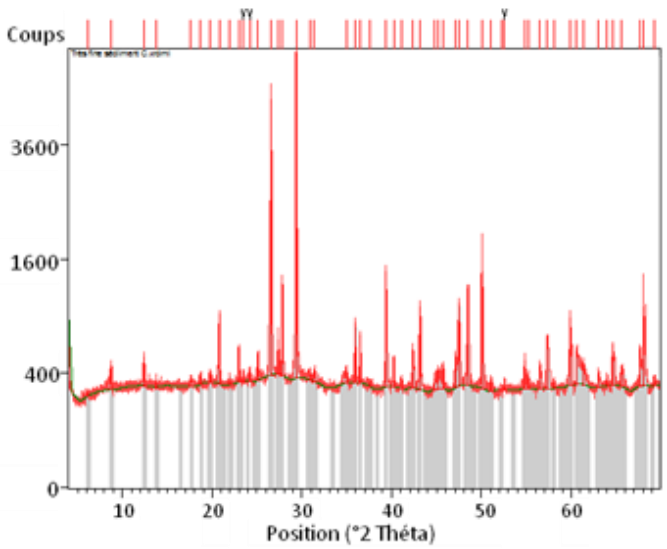
Hippodrome / Marin A



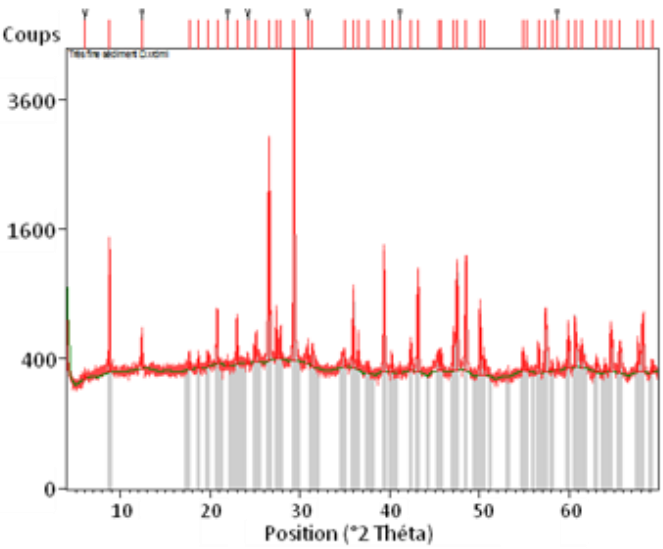
Cros de Cagnes / Marin B



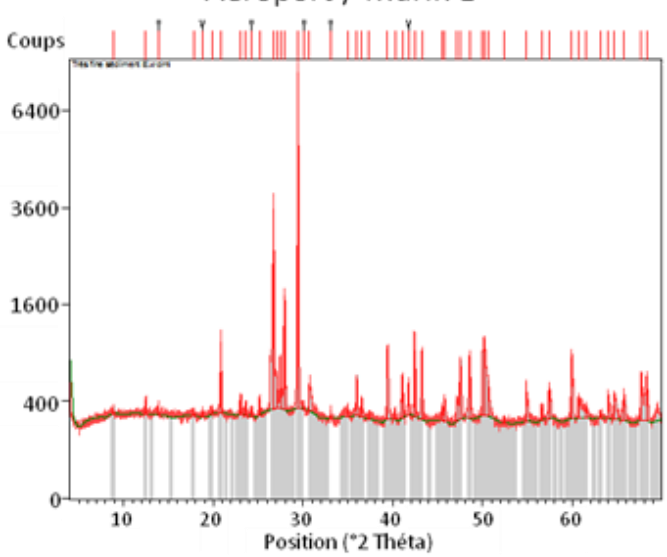
Saint Laurent du Var / Marin C



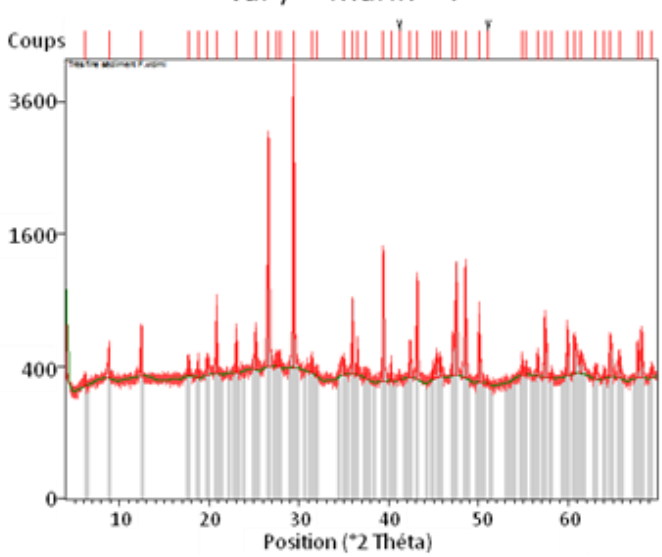
Panache / Marin D



Aéroport / Marin E



Var / « Marin » F



ANNEXE 10

Concentration en éléments majeurs dans les lixiviats de sédiments de rivière (Fraction totale)

Concentration d'H_3PO_4 (en M)	Elément analysé (mg/kg)	Juillet 2010					Novembre 2011		
		Var amont	Tinée	Var aval	Tinée $_{rose}$	Tinée $_{jaune}$	Var amont	Tinée $_{rose}$	Var aval
Fraction totale									
0 M	Aluminium	<LQ	4,11	<LD	6,52	9,20	<LQ	17,10	<LD
0,001 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
0,01 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
0,1 M		<LD	24,80	<LD	18,54	14,97	<LD	<LD	<LD
1 M		4013,36	10668,16	4644,49	8121,36	7739,82	4731,22	7840,54	-
0 M	Calcium	682,1	776,6	651,9	842,4	740,7	699,4	581,7	656,7
0,001 M		2402,1	2563,5	2565,1	2647,0	2493,9	2041,7	2314,2	2383,3
0,01 M		3048,0	5314,0	3059,6	4826,1	4129,7	2457,7	2593,3	
0,1 M		2878,3	81964,3	2555,8	68751,6	62447,0	4959,9	63935,9	5698,6
1 M		380063,4	189548,3	369018,9	234236,1	239919,8	356634,7	220060,2	
0 M	Fer	<LD	2,84	<LD	1,52	4,50	1,37	0,69	<LD
0,001 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
0,01 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
0,1 M		<LD	1,50	<LD	1,60	1,79	<LD	<LD	<LD
1 M		11770,43	23720,36	15532,41	18619,21	17926,18	14646,31	17967,09	
0 M	Potassium	27,22	51,31	38,32	57,17	53,59	33,59	67,72	38,55
0,001 M		35,68	102,41	53,90	90,48	99,52	38,30	134,95	97,17
0,01 M		44,68	189,16	66,17	144,13	161,14	49,46	199,83	
0,1 M		40,71	583,35	127,95	492,63	440,11	118,61	852,21	263,42
1 M		274,14	1852,90	493,30	1273,69	1194,15	288,70	1537,07	
0 M	Magnésium	65,27	43,50	40,73	41,92	31,23	31,03	20,35	42,99
0,001 M		131,44	92,41	87,12	86,19	73,78	65,18	56,51	138,12
0,01 M		216,79	181,68	177,23	185,17	176,15	147,29	159,95	
0,1 M		734,69	879,93	1282,54	1434,50	1441,73	1174,30	1256,29	1488,56
1 M		6369,84	11230,39	7622,27	8674,49	9355,35	6824,89	8083,09	
0 M	Silicium	36,88	51,52	45,38	68,92	66,05	33,88	65,42	53,70
0,001 M		60,34	85,88	77,66	113,85	118,02	67,60	109,36	165,86
0,01 M		78,59	144,06	102,16	195,42	190,79	128,01	143,33	
0,1 M		264,83	510,27	341,74	993,67	670,98	399,77	1062,73	427,03
1 M		4259,15	11329,99	5231,19	8635,63	8385,12	4996,11	8616,81	
0 M	Arsenic	0,02	0,16	0,06	0,21	0,23	0,03	0,18	0,05
0,001 M		0,68	1,68	0,35	1,11	1,33	0,4	0,9	0,99
0,01 M		0,79	2,13	0,36	1,41	1,71	0,45	1,03	
0,1 M			4,25	1,3	4,02	3,6	0,75	2,55	1,47
1 M		3,85	20,11	8,8	11,31	13,94	7,19	10,8	0,09

ANNEXE 10

Concentration en éléments majeurs dans les lixiviats de sédiments de rivière (105 µm < Fraction < 177µm)

Concentration d'H_3PO_4 (en M)	Elément analysé (mg/kg)	Juillet 2010					Novembre 2011		
		Var amont	Tinée	Var aval	Tinée $_{rose}$	Tinée $_{jaune}$	Var amont	Tinée $_{rose}$	Var aval
105 µm < Fraction B+C < 177 µm									
0 M	Aluminium	6,00	11,87	11,04	7,93	9,21	12,24	29,18	
0,001 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
0,01 M		<LD	<LD	<LD	nd	nd	<LD	<LD	
0,1 M		<LD	22,31	<LD	13,81	33,17	<LD	26,54	
1 M		2747,80	9260,24	2692,79	nd	nd	3298,11	6032,29	
0 M	Calcium	877,05	801,82	714,42	1056,35	683,21	568,73	565,20	
0,001 M		2632,16	2732,44	2461,75	2805,91	2529,12	2442,19	2386,64	
0,01 M		5792,66	7534,23	5543,21	nd	nd	5526,67	5285,44	
0,1 M		11911,25	91214,98	11869,68	78739,65	95220,78	8876,24	94711,93	
1 M		393657,36	237193,80	373556,33	nd	nd	365413,22	228188,35	
0 M	Fer	<LD	5,99	0,83	6,21	3,71	7,80	3,67	
0,001 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
0,01 M		<LD	<LD	<LD	nd	nd	<LD	<LD	
0,1 M		<LD	4,90	<LD	4,01	4,46	<LD	5,15	
1 M		8958,66	21835,24	10605,54	nd	nd	11538,29	16998,83	
0 M	Potassium	26,31	48,79	31,15	45,80	38,46	32,04	53,05	
0,001 M		33,43	97,48	41,29	74,77	85,62	36,82	98,99	
0,01 M		45,63	184,05	54,38	nd	nd	47,04	166,64	
0,1 M		79,98	447,17	111,45	241,68	290,65	98,78	426,82	
1 M		227,51	1717,35	283,35	nd	nd	212,58	1123,39	
0 M	Magnésium	91,57	40,31	38,03	52,67	29,46	25,07	18,71	
0,001 M		153,71	87,40	76,02	90,49	99,30	66,74	49,91	
0,01 M		271,07	184,52	183,06	nd	nd	158,59	166,17	
0,1 M		1381,34	768,93	1332,20	981,67	1440,60	1219,72	776,76	
1 M		5916,35	9155,16	6696,73	nd	nd	6061,82	7466,82	
0 M	Silicium	43,71	61,75	50,53	65,06	62,14	56,58	77,89	
0,001 M		56,91	72,81	63,45	76,66	126,66	63,17	70,63	
0,01 M		73,78	120,17	78,25	nd	nd	82,50	104,30	
0,1 M		156,31	286,82	191,27	285,39	556,35	229,43	233,69	
1 M		3025,76	10500,08	3092,37	nd	nd	3529,43	7071,39	
0 M	Arsenic	0,05	0,19	0,09	0,15	0,11	0,06	0,2	
0,001 M		0,24	1,27	0,55	1	1,84	0,32	0,73	
0,01 M		0,3	1,66	0,67	nd	nd	0,39	0,93	
0,1 M		0,3	2,79	0,91	2,55	5,04	0,44	1,39	
1 M		2,1	10,82	5,71	nd	nd	3,95	9,44	

ANNEXE 10

Concentration en éléments majeurs dans les lixiviats de sédiments de rivière (Fraction fine inférieure à 56µm)

Concentration d'H_3PO_4 (en M)	Elément analysé (mg/kg)	Juillet 2010					Novembre 2011		
		Var amont	Tinée	Var aval	Tinée $_{rose}$	Tinée $_{jaune}$	Var amont	Tinée $_{rose}$	Var aval
Fraction G < 56 µm									
0 M	Aluminium	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	
0,001 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
0,01 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
0,1 M		6,38	38,28	<LD	31,35	29,95	<LD	<LD	
1 M		16962,25	21029,88	14136,37	17028,06	17128,66	10303,77	14211,25	
0 M	Calcium	1254,98	1506,48	1714,41	2841,79	1868,54	1546,66	1392,80	
0,001 M		2007,65	1781,42	1934,45	2664,37	2331,18	2125,02	1893,36	
0,01 M		2527,21	5334,10	2707,54	7724,10	5805,03	3239,48	2898,76	
0,1 M		37980,06	80388,81	4526,22	84439,35	81962,93	4677,80	4599,30	
1 M		272782,49	220439,68	317863,73	166217,74	198963,54	318560,60	279091,27	
0 M	Fer	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,30	1,36	
0,001 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
0,01 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
0,1 M		<LQ	14,92	<LD	3,39	3,51	<LD	<LD	
1 M		36985,63	37211,02	30605,20	23880,67	26351,98	24084,52	26064,80	
0 M	Potassium	24,60	48,82	39,81	73,90	55,07	38,62	81,51	
0,001 M		26,30	71,23	50,60	75,13	61,72	38,62	133,26	
0,01 M		30,73	121,68	57,08	108,96	121,98	40,32	199,83	
0,1 M		87,76	312,94	170,01	229,61	232,50	130,05	497,24	
1 M		396,47	2574,06	614,00	1649,98	1999,04	577,30	2423,79	
0 M	Magnésium	219,26	96,05	156,11	189,22	122,97	92,63	94,18	
0,001 M		193,57	96,87	156,32	174,06	116,07	86,59	83,36	
0,01 M		260,65	204,67	229,39	284,48	282,45	157,82	190,92	
0,1 M		1637,38	1616,56	1542,99	2047,40	1603,63	1137,55	2063,59	
1 M		10139,60	nd	12577,01	nd	nd	9196,29	12871,76	
0 M	Silicium	33,04	92,20	65,55	226,88	149,51	83,91	199,71	
0,001 M		79,26	171,61	130,04	362,40	243,12	138,53	394,20	
0,01 M		120,96	246,33	159,02	546,07	472,78	152,46	567,26	
0,1 M		1285,16	1713,58	771,79	2829,89	1776,05	598,67	1448,33	
1 M		13516,47	16686,55	11028,24	12467,99	13554,52	8509,69	12967,69	
0 M	Arsenic	0	0,08	0,02	0,09	0,13	0,02	0,09	Identique à Fraction Totale
0,001 M		0,25	2,81	1,13	2,43	2,66	0,6	0,97	
0,01 M		0,5	3,11	1,28	2,85	4,14	0,58	1,2	
0,1 M		0,59	5,45	nd	5,89	5,78	0,93	2,14	
1 M		7,01	43,97	12,59	27,77	44,33	8,03	10,89	

ANNEXE 11

Concentration en éléments majeurs dans les lixiviats de sédiments marins (105 µm < Fraction < 177µm)

Concentration d'H_3PO_4 (en M)	Elément analysé (mg/kg)	Hippodrome Marin A	Cros de Cagnes Marin B	Saint Laurent du Var Marin C	Panache Marin D	Aéroport Marin E	Var Marin F
105 µm < Fraction B+C < 177 µm							
0 M	Aluminium	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
0,001 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
0,01 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
0,1 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1 M		3827,55	3649,23	5779,46	4168,50	8140,70	5706,47
0 M	Calcium	901,7	964,2	896,6	1086,5	967,4	728,7
0,001 M		2492,9	2640,4	2544,6	2750,1	2434,4	2454,2
0,01 M		3700,9	3227,5	3338,5	2091,2	3379,7	3176,2
0,1 M		2067,7	4507,2	2360,2	3340,8	1863,9	11663,8
1 M		222519,7	210581,5	257519,1	294114,8	281254,3	290411,4
0 M	Fer	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,29
0,001 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
0,01 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
0,1 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1 M		11625,99	10259,54	17813,85	11877,02	21559,10	14633,69
0 M	Potassium	390,82	321,32	376,40	332,11	331,70	24,40
0,001 M		420,22	329,82	413,10	347,14	346,12	48,77
0,01 M		453,88	363,50	442,43	181,80	386,60	75,81
0,1 M		584,90	488,87	567,17	586,59	465,69	155,88
1 M		1317,07	988,63	1380,16	941,76	2129,51	694,47
0 M	Magnésium	603,83	612,97	664,21	620,37	538,93	38,77
0,001 M		875,67	860,36	962,77	921,20	894,89	80,31
0,01 M		1139,75	1089,91	1205,40	543,99	1382,01	171,71
0,1 M		2644,14	2492,41	2448,03	2159,23	3446,24	1335,46
1 M		15815,91	7945,35	8501,37	7237,16	-	6970,06
0 M	Silicium	76,64	53,07	31,81	50,16	54,98	41,00
0,001 M		56,14	50,58	46,81	64,63	79,74	70,36
0,01 M		98,40	75,66	71,58	47,97	225,31	113,34
0,1 M		533,20	317,73	340,72	627,10	822,18	353,40
1 M		5042,49	4469,26	6574,63	4862,38	8314,85	6304,55
0 M	Arsenic	0,29	0,19	0,21	0,23	0,25	0,17
0,001 M		1,46	1,09	2,39	0,98	1,48	0,93
0,01 M		1,77	1,25	2,84	1,15	1,88	1,13
0,1 M		3,00	1,83	4,29	1,96	2,94	1,79
1 M		15,28	9,82	26,83	6,59	3,79	7,06

ANNEXE 11

Concentration en éléments majeurs dans les lixiviats de sédiments marins (Fraction fine inférieure à 56 µm)

Concentration d'H_3PO_4 (en M)	Elément analysé (mg/kg)	Hippodrome Marin A	Cros de Cagnes Marin B	Saint Laurent du Var Marin C	Panache Marin D	Aéroport Marin E	Var Marin F
Fraction G < 56 µm							
0 M	Aluminium	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,55
0,001 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
0,01 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
0,1 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1 M		4193,12	3491,01	3455,03	4774,47	4128,89	5092,40
0 M	Calcium	830,1	1070,2	811,6	1539,4	1096,0	653,7
0,001 M		2236,8	2421,2	2432,0	2624,0	2526,7	2460,9
0,01 M		7417,0	5574,8	5484,4	5098,6	5110,4	5246,5
0,1 M		7417,9	8791,8	11108,8	10114,3	12674,2	12413,3
1 M		308944,8	290119,2	302488,2	302014,7	282249,9	296044,5
0 M	Fer	0,80	<LD	<LD	<LD	<LD	6,53
0,001 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
0,01 M		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
0,1 M		<LD	<LD	<LD	<LD	0,42	<LD
1 M		16057,73	13809,03	12861,49	14778,76	12287,45	15113,82
0 M	Potassium	445,87	448,40	372,11	561,58	487,33	<LQ
0,001 M		459,51	357,00	393,07	559,35	509,89	32,60
0,01 M		508,60	502,02	424,51	591,61	540,81	51,25
0,1 M		549,88	536,75	465,08	659,48	611,03	97,81
1 M		1352,75	1021,39	784,33	1035,16	1447,16	340,60
0 M	Magnésium	616,43	901,12	628,91	1210,67	794,98	38,94
0,001 M		903,07	1002,62	925,20	1501,12	1209,25	88,73
0,01 M		1267,10	1538,89	1178,62	1788,30	1723,95	178,08
0,1 M		3394,53	2848,57	2427,61	2868,03	3859,57	1181,94
1 M			15792,59	11040,27	9058,63		7393,56
0 M	Silicium	46,96	34,30	22,09	34,17	43,73	41,09
0,001 M		39,02	42,96	27,54	57,32	72,24	67,10
0,01 M		78,66	87,32	46,20	105,99	241,16	106,84
0,1 M		230,23	231,48	141,03	225,32	543,74	313,29
1 M		5533,62	4222,91	3877,30	4980,91	5133,96	5450,62
0 M	Arsenic	0,32	0,27	0,28	0,37	0,31	0,14
0,001 M		1,11	1,21	1,73	1,31	1,25	0,95
0,01 M		1,42	1,94	2,27	1,66	1,56	1,24
0,1 M		1,84	2,42	3,06	2,03	2,08	1,88
1 M		13,26	17,33	19,22	9,58	11,42	1,34

Bibliographie

Abraitis, P. K., Pattrick, R. A. D. and Vaughan, D. J., 2004. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. International Journal of Mineral Processing, 74(1-4), 41-59.

Achard, R. et al., 2013. Environmental Quality Assessment for Valorization of Raw and Desalinated Dredged Marine Sediment Contaminated by Potentially Toxic Elements. Waste and Biomass Valorization, *(in press)*, 1-15.

Ajouyed, O., Hurel, C., Ammari, M., Allal, L. B. and Marmier, N., 2010. Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration. Journal of Hazardous Materials, 174(1-3), 616-622.

Albert, Eustis, Capel and Capelton, 1999. Audiences publiques du BAPE sur la gestion de l'eau au Québec ; Les sites miniers acides et la qualité des eaux. Enviro-Accès inc., *Centre pour l'avancement des technologies environnementales*.

Anawar, H. M. et al., 2003. Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. Journal of Geochemical Exploration, 77(2003), 109-131.

Anawar, H. M., Akai, J. and Sakugawa, H., 2004. Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. Chemosphere, 54(6), 753-762.

Anninou, P. and Cave, R. R., 2009. How conservative is arsenic in coastal marine environments? A study in Irish coastal waters. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 82(3), 515-524.

Arai, Y., 2010. Effects of Dissolved Calcium on Arsenate Sorption at the Kaolinite-Water Interface. Soil Science, 175(5), 207-213 10.1097/SS.0b013e3181dd799d.

Arai, Y., Elzinga, E. J. and Sparks, D. L., 2001. X-ray Absorption Spectroscopic Investigation of Arsenite and Arsenate Adsorption at the Aluminum Oxid-Water Interface. Journal of Colloid and Interface Science, 235(1), 80-88.

Arai, Y., Sparks, D. L. and Davis, J. A., 2005. Arsenate Adsorption Mechanisms at the Allophane-Water Interface. Environmental Science & Technology, 39(8), 2537-2544.

Badruzzaman, M., Westerhoff, P. and Knappe, D. R. U., 2004. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). Water Research, 38(18), 4002-4012.

Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France): Références et stratégies d'interprétation. Programme ASPITET. Inra.

Bardot, F., 1998. Les mineraux argileux et leur heterogeneite superficielle : influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mecanismes d'adsorption de gaz., Institut National Polytechnique de Lorraine, 176 pp.

Battaglia-Brunet, F. et al., 2002. An arsenic(III)-oxidizing bacterial population: selection, characterization, and performance in reactors. Journal of Applied Microbiology, 93(4), 656-667.

Battaglia-Brunet, F. et al., 2006. Oxidation of arsenite by Thiomonas strains and characterization of Thiomonas arsenivorans sp. nov. Antonie van Leeuwenhoek, 89(1), 99-108.

Bauer, M. and Blodau, C., 2006. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. Science of The Total Environment, 354(2-3), 179-190.

Belzile, N., 1988. The fate of arsenic in sediments of the Laurentian Trough. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52(9), 2293-2302.

Bertin, C., Barbier, J. and Rouzaire, D., 2006. Cartographie de l'aléa arsenic dans les eaux souterraines destinées à l'alimientation en eau potable de la région Auvergne. RP-53427-FR, 65 p.

Bibi, I., 2012. Mineralogy and Acid Neutralisation Mechanisms in Inland Acid Sulfate Environments, University of Sydney.

Bissen, M. and Frimmel, F. H., 2003. Arsenic — a Review. Part II: Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment. Acta hydrochimica et hydrobiologica, 31(2), 97-107.

Bisson, M. et al., 2006. Arsenic et ses dérivés inorganiques, 77 pp.

Blanchard, C., 2000. Caractérisation de la mobilisation potentielles des polluants inorganiques dans les sols pollués, INSA de Lyon, France, 301 pp.

Blard, S., 2003. Les techniques de traitement des eaux chargées en Arsenic, Fluor et Plomb. Synthèse technique.

Bossy, A., 2010. Origines de l'arsenic dans les eaux, sols et sédiments du district aurifère de St-Yrieix-la-Perche (Limousin, France) : contribution du lessivage des phases porteuses d'arsenic, Université de Limoges, 201 pp.

Bothe Jr, J. V. and Brown, P. W., 1999. The stabilities of calcium arsenates at 23°C. Journal of Hazardous Materials, 69(2), 197-207.

Bowell, R. J., 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. Applied Geochemistry, 9(3), 279-286.

Brandstetter, A., Lombi, E., Wenzel, W. W. and Adriano, D. C., 2000. Arsenic-contaminated soils: I. Risk assessment chap 33. In: Stottmeister (Editor), *Remediation Engineering of Contaminated Soils D. L. Wise, D. J. Tarantolo, E. J. Cichon, H. I. Inyan and U. Marcel Dekker*, New York, pp. 715-737.

Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 2000. Gestion des Sites "Potentiellement" Pollués. Orléans,

Bril, H. and Floc'h, J.-P., 2002. Le devenir des métaux provenant des anciennes mines; l'exemple du Massif Central Français. Géologues, 131, 233-241.

Brindley, G. W. and Brown, G., 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society, London.

Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D. and Charlet, L., 2007. Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. Journal of Colloid and Interface Science, 309(2), 392-401.

Chang, F., Qu, J., Liu, R., Zhao, X. and Lei, P., 2010. Practical performance and its efficiency of arsenic removal from groundwater using Fe-Mn binary oxide. Journal of Environmental Sciences, 22(1), 1-6.

Chaussidon, C., 1992. Référentiels géochimiques de sols autour des friches industrielles de Lorraine (département de Meurthe-et-Moselle, et de la Moselle). BRGM. 18 p.

Chen, C. J., Kuo, T. L. and Wu, M. M., 1988. Arsenic and cancers. Lancet, 1(8582), 414-5.

Chiffoleau J-F. et al., 1996. Fascicule 8 : La contamination métallique. IFREMER, 38 pp.

Choong, T. S. Y., Chuah, T. G., Robiah, Y., Gregory Koay, F. L. and Azni, I., 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. Desalination, 217(1-3), 139-166.

Cornu, S., Breeze, D., Saada, A. and Baranger, P., 2003. The Influence of pH, Electrolyte Type, and Surface Coating on Arsenic(V) Adsorption onto Kaolinites. Soil Sci. Soc. Am. J., 67(4), 1127-1132.

Cornu, S., Montagne, D. and Conil, P., 2004. Comparaison d'extractions séquentielles et cinétiques pour la spéciation de As dans des sols sableux contaminés. Comptes Rendus Geoscience, 336(11), 1007-1015.

Cornu, S., Saada, A., Breeze, D., Gauthier, S. and Baranger, P., 1999. Influence de composés organiques sur l'adsorption de l'arsenic par les kaolinites. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, 328(10), 649-654.

Cutter, G. A., Cutter, L. S., Featherstone, A. M. and Lohrenz, S. E., 2001. Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 48(13), 2895-2915.

Davis, J. A. and Kent, D. B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 23(1), 177-260.

De Klerk, R. J., 2008. Investigating the Continuous Circuit Coprecipitation of Arsenic(V) with Ferric Iron in Sulphate Media, McGill University, Montreal, 110 pp.

Delcroix, C., 2002. Accumulation du Vanadium dans le foie et les reins de petits cétacés des côtes françaises suite à la marée noire de l'Erika, Ecole Nationale Vétérinaire de Nantes.

Dictionnaire Le Petit Robert, 2007. Le Petit Robert - Dictionnaire de la langue française. In: Le Robert Société du nouveau Littré (Editor).

Driehaus et al., 1998. Granular ferric hydroxide : A new adsorbent for the removal of arsenic from natural water, 47. Blackwell, Oxford, ROYAUME-UNI, 6 pp.

Driehaus, W., Seith, R. and Jekel, M., 1995. Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment. Water Research, 29(1), 297-305.

Duc, M., 2002. Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, Ecolde Centrale Paris, 379 pp.

Duchaufour, P., 1997. Abrégé de pédologie: sol, végétation, environnement. Masson.

Duker, A. A., Carranza, E. J. M. and Hale, M., 2005. Arsenic geochemistry and health. Environment International, 31(5), 631-641.

Dzomback, D. A. and Morel, F. M. M., 1990. Surface complexation modelling : Hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons, New York, 393 pp.

Elbaz-Poulichet, F., Garnier, J.-M., Guan, D. M., Martin, J.-M. and Thomas, A. J., 1996. The Conservative Behaviour of Trace Metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and As in the Surface Plume of Stratified Estuaries: Example of the Rhône River (France). Estuarine, Coastal and Shelf Science, 42(3), 289-310.

Elizalde-Gonzalez, M. P., Mattusch, J., Einicke, W. D. and Wennrich, R., 2001. Sorption on natural solids for arsenic removal. Chemical Engineering Journal, 81(1-3), 187-195.

Errais, E., 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants., Université de Strasbourg, 210 pp.

Féraud, G. et al., 2009. Trace elements as geochemical markers for surface waters and groundwaters of the Var River catchment (Alpes Maritimes, France). Comptes Rendus Chimie, 12(8), 922-932.

Ferguson, J. F. and Gavis, J., 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. Water Research, 6(11), 1259-1274.

Fierro, V., Muñiz, G., Gonzalez-Sanchez, G., Ballinas, M. L. and Celzard, A., 2009. Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis. Journal of Hazardous Materials, 168(1), 430-437.

Förstner, U., 2003. Geochemical techniques on contaminated sediments-river basin view. Environmental Science and Pollution Research, 10(1), 58-68.

Frost, R. R. and Griffin, R. A., 1977. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. Soil Sciences Society American Journal (United States), 41(1), 53-57.

Gabis, V., 1963. Etude minéralogique et géochimique de la série sédimentaire oligocène du Velay. Bulletin de la Société Francaise de Mineralogie et Cristallographie, 86, 315-354.

Gao, S. et al., 2006. Sorption processes affecting arsenic solubility in oxidized surface sediments from Tulare Lake Bed, California. Chemical Geology, 228(1-3), 33-43.

Garrabrants, A. C., 1998. Development and Application of Fundamental Leaching Property Protocols for Evaluating Inorganic Release from Wastes and Soils, The state university of New Jersey, 432 pp.

Giménez, J., Martinez, M., de Pablo, J., Rovira, M. and Duro, L., 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. Journal of Hazardous Materials, 141(3), 575-580.

Goldberg, S., 2002. Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. Soil Sci. Soc. Am. J., 66(2), 413-421.

Goldberg, S. and Glaubig, R. A., 1988. Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonitic Soil-Arsenic. Soil Sci. Soc. Am. J., 52(5), 1297-1300.

Goldberg, S. and Johnston, C. T., 2001. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. Journal of Colloid and Interface Science, 234(1), 204-216.

Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Martin, F. and Bril, H., 2007. Transportation and evolution of trace element bearing phases in stream sediments in a mining - Influenced basin (Upper Isle River, France). Applied Geochemistry, 22(11), 2362-2374.

Grosbois, C. et al., 2011. Fate of arsenic-bearing phases during the suspended transport in a gold mining district (Isle river Basin, France). Science of The Total Environment, 409(23), 4986-4999.

Gu, X. and Evans, L. J., 2007. Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. Journal of Colloid and Interface Science, 307(2), 317-325.

Guglielmi, Y., 1993. Hydrogéologie des aquifères plio-quaternaires de la basse vallée du Var (Alpes-Maritimes, France), Université d'Avignon et des pays de Vaucluse, 178 pp.

Guo, G., Zhou, Q. and Ma, L., 2006. Availability and Assessment of Fixing Additives for The in Situ Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: A Review. Environmental Monitoring and Assessment, 116(1-3), 513-528.

Guo, H., Stüben, D., Berner, Z. and Yu, Q., 2009. Characteristics of arsenic adsorption from aqueous solution: Effect of arsenic species and natural adsorbents. Applied Geochemistry, 24(4), 657-663.

Guo, T., DeLaune, R. D. and Patrick Jr, W. H., 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. Environment International, 23(3), 305-316.

Hårleman, C., Jacks, G. and Rybeck, B., 2009. The use of a clinoptilolite-based filter in emergency situations. Desalination, 248(1-3), 629-635.

Hayes, K. F., Papelis, C. and Leckie, J. O., 1988. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 125(2), 717-726.

Hsia, T.-H., Lo, S.-L., Lin, C.-F. and Lee, D.-Y., 1994. Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 85(1), 1-7.

Hughes, M. F., 2002. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. Toxicology Letters, 133(1), 1-16.

Jain, C. K. and Ali, I., 2000. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. Water Research, 34(17), 4304-4312.

Jeon, C.-S., Baek, K., Park, J.-K., Oh, Y.-K. and Lee, S.-D., 2009. Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite. Journal of Hazardous Materials, 163(2-3), 804-808.

Jeong, Y. et al., 2007. Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 46(10), 1030-1039.

Johannesson, K. H. and Tang, J., 2009. Conservative behavior of arsenic and other oxyanion-forming trace elements in an oxic groundwater flow system. Journal of Hydrology, 378(1-2), 13-28.

Kim, M.-J., Nriagu, J. and Haack, S., 2002. Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan. Environmental Pollution, 120(2), 379-390.

Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengaraj, S. and Yi, J., 2003. Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method. Environmental Science & Technology, 38(3), 924-931.

Köhler, E., 2005. La réactivité des matériaux argileux sous gradient thermique, Université d'Evry Val d'Essonne

Konan, K. L., 2006. Interactions entre les matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, Université de Limoges, 144 pp.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A. and Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. Waste Management, 28(1), 215-225.

Laperche, V., Bodénan, F., Dictor, M. C. and Baranger, P., 2003. Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52066-FR, 90 p.

Le Hécho, I., Chappaz, A., Potin-Gautier, M. and Behra, P., 2003. Retention capacity of natural sands for the treatment of waters containing arsenic trace levels. J. Phys. IV France, 107, 731-734.

Lenoble, V., 2003. Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Université de Limoges.

Lenoble, V., Laclautre, C., Serpaud, B., Deluchat, V. and Bollinger, J.-C., 2004. As(V) retention and As(III) simultaneous oxidation and removal on a MnO2-loaded polystyrene resin. Science of The Total Environment, 326(1-3), 197-207.

Lin, Z. and Puls, R. W., 2000. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. Environmental Geology, 39(7), 753-759.

Loebenstein, J. R., 1994. The materials flow of arsenic in the United State. U.S. Bureau of Mines ; U.S. Department of the interior. IC 9382, 12 p.

Lombi, E., Wenzel, W. W. and Sletten, R. S., 1999. Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: kinetics and reversibility. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 162(4), 451-456.

Mackenzie, F., Lantzy, R. and Paterson, V., 1979. Global trace metal cycles and predictions. Journal of the International Association for Mathematical Geology, 11(2), 99-142.

Maher, W. and Butler, E., 1988. Arsenic in the marine environment. Applied Organometallic Chemistry, 2(3), 191-214.

Maher, W. A., 1984. Mode of occurrence and speciation of arsenic in some pelagic and estuarine sediments. Chemical Geology, 47(3-4), 333-345.

Mamindy-Pajany, Y., 2010. Traitement des sédiments portuaires méditéranéens contaminés en arsenic et en métaux : Géochimie et écotoxicologie, Université de Nice Sophia-Antipolis, Nice, 274 pp.

Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N. and Romeo, M., 2010. Tests de lixiviation et de stabilisation d'un sédiment portuaire contaminé à l'arsenic. Lavoisier, Cachan, FRANCE, 19 pp.

Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N. and Roméo, M., 2009. Arsenic adsorption onto hematite and goethite. Comptes Rendus Chimie, 12(8), 876-881.

Mandal, B. K. and Suzuki, K. T., 2002. Arsenic round the world: a review. Talanta, 58(1), 201-235.

Manning, B. A., Fendorf, S. E., Bostick, B. and Suarez, D. L., 2002. Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite. Environmental Science & Technology, 36(5), 976-981.

Manning, B. A., Fendorf, S. E. and Goldberg, S., 1998. Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite : Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes. Environmental Science & Technology, 32(16), 2383-2388.

Manning, B. A. and Goldberg, S., 1996. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. Clays and Clay Minerals, 44(5), 609-623.

Manning, B. A. and Goldberg, S., 1997. Adsorption and Stability of Arsenic(III) at the Clay Mineral and Water Interface. Environmental Science & Technology, 31(7), 2005-2011.

Marmier, N., Dumonceau, J., Chupeau, J. and Fromage, F., 1995. Modeling of Yb(III) sorption on kaolinite by using single oxide surface complexation models. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 353(Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII, Pt. 2), 1085-92.

Martin, J. M., Guan, D. M., Elbaz-Poulichet, F., Thomas, A. J. and Gordeev, V. V., 1993. Preliminary assessment of the distributions of some trace elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a pristine aquatic environment: The Lena River estuary (Russia). Marine Chemistry, 43(1-4), 185-199.

Masson, M., Schäfer, J., Blanc, G. and Pierre, A., 2007. Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne, Dordogne and Isle Rivers, France. Science of The Total Environment, 373(1), 196-207.

Matera, V., 2001. Etude de la mobilité et de la spéciation de l'arsenic dans des sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit, Université de Pau et Pays de l'Adour.

Matis, K. A., Zouboulis, A. I., Malamas, F. B., Ramos Afonso, M. D. and Hudson, M. J., 1997. Flotation removal of As(V) onto goethite. Environmental Pollution, 97(3), 239-245.

Matschullat, J., 2000. Arsenic in the geosphere - a review. The Science of The Total Environment, 249(1-3), 297-312.

McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Safiulla, S. and Thirlwall, M. F., 2001. Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. Water Resources Research, 37(1), 109-117.

Michel, P., 1993. L'arsenic en milieu marin. Biogeochimie et ecotoxicologie. IFREMER.

Michel, P., Chiffoleau, J. F., Averty, B., Auger, D. and chartier, E., 1999. High resolution profiles for arsenic in the Seine Estuary. Seasonal variations and net fluxes to the English Channel. Continental Shelf Research, 19(15-16), 2041-2061.

Missana, T., Alonso, U. and García-Gutiérrez, M., 2009. Experimental study and modelling of selenite sorption onto illite and smectite clays. Journal of Colloid and Interface Science, 334(2), 132-138.

Mohan, D. and Pittman, C. U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. Journal of Hazardous Materials, 142(1-2), 1-53.

Mohapatra, D., Mishra, D., Chaudhury, G. R. and Das, R. P., 2007. Arsenic(V) adsorption mechanism using kaolinite, montmorillonite and illite from aqueous medium. LESA, 42(4), 463-469.

Montperrus, M., Bohari, Y., Bueno, M., Astruc, A. and Astruc, M., 2002. Comparison of extraction procedures for arsenic speciation in environmental solid reference materials by high-performance liquid chromatography–hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy. Applied Organometallic Chemistry, 16(7), 347-354.

Mucci, A., Richard, L.-F., Lucotte, M. and Guignard, C., 2000. The Differential Geochemical Behavior of Arsenic and Phosphorus in the Water Column and Sediments of the Saguenay Fjord Estuary, Canada. Aquatic Geochemistry, 6(3), 293-324.

Nakazato, T., Tao, H., Taniguchi, T. and Isshiki, K., 2002. Determination of arsenite, arsenate, and monomethylarsonic acid in seawater by ion-exclusion chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using reaction cell and hydride generation techniques. Talanta, 58(1), 121-32.

Nath, B. et al., 2009. Mobility of arsenic in the sub-surface environment: An integrated hydrogeochemical study and sorption model of the sandy aquifer materials. Journal of Hydrology, 364(3-4), 236-248.

Ng, J. C., Wang, J. and Shraim, A., 2003. A global health problem caused by arsenic from natural sources. Chemosphere, 52(9), 1353-9.

Nicholas, D. et al., 2003. Biogeochemical transformations of arsenic in circumneutral freshwater sediments. Biodegradation, 14(2), 123-137.

Nriagu, J. O., 1994. Arsenic in the environment : part I : cycling and characterization. J. Wiley, New York

Onishi, H., 1969. Handbook of geochemistry : Arsenic. In: Heidelberg (Editor), pp. 33 B-330.

Oscarson, D. W., Watson, R. L. and Miller, H. G., 1987. The interaction of trace levels of cesium with montmorillonitic and illitic clays. Applied Clay Science, 2(1), 29-39.

Pal, B. N., 2001. Granular ferric hydroxide for elimination of arsenic from drinking water. Technologies for removal of arsenic from drinking water, 59-68.

Peterson, M. L. and Carpenter, R., 1986. Arsenic distributions in porewaters and sediments of Puget Sound, Lake Washington, the Washington coast and Saanich Inlet, B.C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50(3), 353-369.

Piamphongsant, T., 1999. Chronic environmental arsenic poisoning. Int J Dermatol, 38(6), 401-10.

Pierce, M. L. and Moore, C. B., 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. Water Research, 16(7), 1247-1253.

Poinssot, C., Baeyens, B. and Bradbury, M. H., 1999. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63, 3217-3227.

Potot, C., 2011. Etude hydrochimique du système aquifère de la basse vallée du Var Apport des éléments traces et des isotopes (Sr, Pb, $d^{18}O$, $^{226, 228}Ra$), Université de Nice Sophia Antipolis, 240 pp.

Raven, K. P., Jain, A. and Loeppert, R. H., 1998. Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes. Environmental Science & Technology, 32(3), 344-349.

Ren, H. et al., 2010. The influence of colloids on the geochemical behavior of metals in polluted water using as an example Yongdingxin River, Tianjin, China. Chemosphere, 78(4), 360-367.

Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, 2000. Fiche de données toxicologiques, environnementales des substances chimiques : Arsenic., 53 p.

Rodriguez, R., Ramos, J. A. and Armienta, A., 2004. Groundwater arsenic variations: the role of local geology and rainfall. Applied Geochemistry, 19(2), 245-250.

Roy, W. R., Krapac, I. G., Chou, S. F. J. and and Griffin, R. A., 1992. Batch-Type Procedures For Estimating Soil Adsorption of Chemicals, Technical Resource Document EPA/530/SW-87/006-F. U.S. Environnemental Protection Agency.

Ruggieri, F. et al., 2008. Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. Engineering Geology, 101(3-4), 245-250.

Ruiping, L., Lihua, S., Jiuhui, Q. and Guibai, L., 2009. Arsenic removal through adsorption, sand filtration and ultrafiltration: In situ precipitated ferric and manganese binary oxides as adsorbents. Desalination, 249(3), 1233-1237.

Saada, A., Breeze, D., Crouzet, C., Cornu, S. and Baranger, P., 2003. Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes: Role of humic acid nitrogen groups. Chemosphere, 51(8), 757-763.

Sabbatini, P., Rossi, F., Thern, G., Marajofsky, A. and de Cortalezzi, M. M. F., 2009. Iron oxide adsorbers for arsenic removal: A low cost treatment for rural areas and mobile applications. Desalination, 248(1-3), 184-192.

Sadiq, M., 1997. Arsenic Chemistry in Soils: An Overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations. Water, Air, & Soil Pollution, 93(1), 117-136.

Sage, L., 1976. La sédimentation à l'embouchure d'un fleuve côtier méditerranéen, Université de Nice Sophia Antipolis, 248 pp.

Schindler, P. W., Fürst, B., Dick, R. and Wolf, P. U., 1976. Ligand properties of surface silanol groups. I. surface complex formation with Fe3+, Cu2+, Cd2+, and Pb2+. Journal of Colloid and Interface Science, 55(2), 469-475.

Seyler, P. and Martin, J.-M., 1991. Arsenic and selenium in a pristine river-estuarine system: the Krka (Yugoslavia). Marine Chemistry, 34(1-2), 137-151.

Sharma, P. and Kappler, A., 2011. Desorption of arsenic from clay and humic acid-coated clay by dissolved phosphate and silicate. Journal of Contaminant Hydrology, 126(3-4), 216-225.

Sigg, L. and Stumm, W., 1981. The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (a-FeOOH) surface. Colloids and Surfaces, 2(2), 101-117.

Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry, 17(5), 517-568.

Smith, E., Naidu, R. and Alston, A. M., 1998. Arsenic in the Soil Environment: A Review. Advances in Agronomy, 149-195 pp.

Smith, E., Naidu, R. and Alston, A. M., 2002. Chemistry of Inorganic Arsenic in Soils. J. Environ. Qual., 31(2), 557-563.

So, H. U., Postma, D., Jakobsen, R. and Larsen, F., 2008. Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(24), 5871-5884.

Sperlich, A. et al., 2005. Breakthrough behavior of granular ferric hydroxide (GFH) fixed-bed adsorption filters: modeling and experimental approaches. Water Research, 39(6), 1190-1198.

Sposito, G., 1994. The chemistry of soils. Oxford University Press.

Stumm, W., Hohl, H. and Dalag, F., 1976. Interaction of Metal Ions with Hydrous Oxide Surfaces. Croatica Chemica Acta (48), 491-504.

Stumm, W., Sigg, L. and Sulzberger, B., 1992. Chemistry of the solid-water interface : processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. J. Wiley & sons, New York; Chichester; Brisbane.

Subramanian, K. S., Thirunavukkarasu, O. S. and Viraraghavan, T., 2001. Removal of Arsenic in Drinking Water by Iron Oxide-Coated Sand and Ferrihydrite — Batch Studies Water Qual. Res. J. Canada, 36(1), 55-70.

Sullivan, K. A. and Aller, R. C., 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(9), 1465-1477.

Tombacz, E. and Szekeres, M., 2006. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. Applied Clay Science, 34(1-4), 105-124.

Vandenhecke, J., Waeles, M., Cabon, J.-Y., Garnier, C. and Riso, R. D., 2010. Inorganic arsenic speciation in the waters of the Penzé estuary (NW France): Seasonal variations and fluxes to the coastal area. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 90(4), 221-230.

Wang, S. and Mulligan, C., 2006. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. Environmental Geochemistry and Health, 28(3), 197-214.

Wang, S. and Mulligan, C., 2009. Effect of natural organic matter on arsenic mobilization from mine tailings. Journal of Hazardous Materials, 168(23), 721-726.

Wedepohl, K. H., 1995. The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(7), 1217-1232.

WHO, 2001. Arsenic in Drinking Water. International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 224, Genève, 1-521 pp.

Wieland, E. and Stumm, W., 1992. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(9), 3339-3355.

Wilkie, J. A. and Hering, J. G., 1996. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 107(0), 97-110.

Wu, M. M., Kuo, T. L., Hwang, Y. H. and Chen, C. J., 1989. Dose-response relation between arsenic concentration in well water and mortality from cancers and vascular diseases. Am J Epidemiol, 130(6), 1123-32.

Xu, H., Allard, B. and Grimvall, A., 1988. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. Water, Air and Soil Pollution, 40(3), 293-305.

Xu, H., Allard, B. and Grimvall, A., 1991. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. Water, Air, and Soil Pollution, 57-58(1), 269-278.

Youngran, J., Fan, M., Van Leeuwen, J. and Belczyk, J. F., 2007. Effect of competing solutes on arsenic(V) adsorption using iron and aluminum oxides. Journal of Environmental Sciences, 19(8), 910-919.

Zhang, F.-S. and Itoh, H., 2005. Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system. Chemosphere, 60(3), 319-325.

Zhang, W., Singh, P., Paling, E. and Delides, S., 2004. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. Minerals Engineering, 17(4), 517-524.