

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

ECOLE DOCTORALE SCIENCES TECHNOLOGIE SANTE (547)

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : Sciences de l'Univers

Spécialité : Géochimie de l'environnement

présentée et soutenue publiquement par

Arnaud R. Schneider

le 31 Mai 2016

**Comportement et mobilité des éléments traces
métalliques dans des sols environnant une usine de
seconde fusion du plomb**

Approches expérimentales et modélisation

réalisée sous la direction de Oumarou MALAM ISSA et de Béatrice MARIN

JURY

Mme Cécile QUANTIN	Professeur	Université Paris Sud	Présidente du jury
Mme Laurence DENAIX	Directeur de recherche	INRA Bordeaux	Rapporteuse
M. Christophe SCHWARTZ	Professeur	Université de Lorraine	Rapporteur
M. Marc BENEDETTI	Professeur	Université Paris Diderot	Examineur
M. Benjamin CANCES	Maitre de conférences	Université de Reims	Examineur
Mme Marie PONTHEU	Maitre de conférences	Université de Reims	Examinatrice
Mme Béatrice MARIN	Maitre de conférences	Université de Reims	Co-encadrante

"Etant philosophe, j'ai un problème pour chaque solution"

Robert Zend (1929-1985)

110 428 177



Remerciements

Le travail décrit dans ce manuscrit a été effectué au sein du Groupe d'Etude sur les Géomatériaux et les Environnements Naturels Anthropiques et Archéologiques de l'Université de Reims Champagne Ardenne sous l'encadrement de Béatrice Marin, Marie Ponthieu et Benjamin Cancès. Je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements pour l'appui et les conseils qu'ils m'ont toujours témoignés avec patience. Je les remercie également de m'avoir fait confiance dans les choix que j'ai pu faire.

En premier lieu, je tiens à remercier Oumarou Malam Issa d'avoir accepté de diriger cette thèse. Je remercie également Vincent Barbin, pour son accueil au sein du GEGENAA durant ces trois ans et demi ainsi que la région Champagne Ardenne pour avoir financé ce travail.

Je tiens à remercier les membres du jury, Laurence Denaix, Christophe Schwartz, Marc Benedetti et Cécile Quantin d'avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai collaboré de près ou de loin sur ce projet : les stagiaires Clément Breton et Blandine Martinet pour leur aide précieuse durant certains travaux en laboratoire, Nicolas Saby pour son aide dans l'usage des outils géostatistiques, Marc Benedetti pour ses conseils précieux sur la modélisation et la chimie de la solution ainsi que pour tout le matériel qu'il a mis à notre disposition, Sophie Sobanska qui m'a ouvert les portes du Raman avec une gentillesse à toute épreuve, Olivier Pourret pour ses conseils sur la modélisation, Gilles Colinet et Camille Dumat pour leur dynamisme et leurs remarques durant les comités de pilotage, Jérôme Duclercq pour m'avoir initié au monde de la microbiologie, Maxime Gommeaux et Nicolas Fanin pour m'avoir aidé à mieux le comprendre. Pour finir, je tiens à remercier Hubert Guérin pour ses connaissances immenses qu'il partage en toute simplicité avec l'ensemble des membres du laboratoire.

Je remercie également dans l'ordre de mon bureau vers l'aile opposée : Christophe Larroque, Jessy Jaunat (originaire d'une région vraiment cool), Ivan Calandra (maitre de R et des petits vertébrés du sud de la Suède), Patricia Vasquez (la plus chic des hispaniques), Gilles Fronteaux (géologue rôliste), Céline Schneider (qui me doit une cape d'invisibilité), Xavier Drothière (le maître des chineurs), Chantale Radet, Jean Paul Deroin, Stéphanie Eyssautier, Julien Hubert (et ses coques de téléphone de 50cm), Sébastien Laratte et Didier Delor. Je n'oublie pas Guillaume Pierre, Alain Devos, Dominique Pargny, Laurent Chalumeau, Françoise Le Ny, Olivier Lejeune et Nicolas Bollot.

Un merci particulier à Alex, qui, grâce à ses connaissances, son aide technique et administrative, m'a permis de travailler dans les meilleures conditions.

Je remercie bien sûr les autres thésards qui ont partagé auditivement le labeur de cette étape avec moi (et je m'en excuse). J'ai nommé Khairat, Son, Soizic, Aurélie, Damien et Greg.

Merci Béatrice : ma « co » directrice de thèse, sans qui rien n'aurait été possible. Toc toc toc... Béatrice, Toc toc toc... Béatrice, Toc toc toc... Béatrice.

Merci Benjamin : tes t-shirts « cible » vont me manquer... et prend garde à ton téléphone, un accident peut vite arriver !

Merci Marie : tu as réussi à repousser les limites de la patience au-delà de la capacité humaine connue. Je n'ai hélas aucun contact au Guinness book.

Merci Xavier : GoT powaa John Snow il meurt à la fin ! Vive le Box Cox, le SIG et les cocottes-minute.

Merci Maxime : tes traductions enrichissantes sur les mails mais surtout aux toilettes vont me manquer.

Ces 3 années et leurs petits extra auront été très enrichissants pour moi. Sur le plan scientifique, bien sûr, car j'ai eu la chance de travailler avec des personnes de différents domaines qui m'ont énormément apporté. Mais également sur le plan personnel car dans ce laps de temps relativement court (tout dépend bien sûr du référentiel, double check Albert), je me suis marié et ait défié les lois des mathématiques en prouvant que $1 + 1$ peut parfois faire 3.

Je remercie ma fille, Clémence, qui est venue illuminer ma vie et qui m'a prouvé avec son arrivée que la possibilité d'aimer chez l'être humain n'est absolument pas limité.

Je remercie bien sûr mes parents, ma grande sœur même si ça fait bien longtemps que je suis plus grand qu'elle, ma grand-mère, mes beaux-parents et toute ma famille pour leurs soutiens inconditionnels.

Le mot de la fin ne peut être que pour Anne-Laure, ma femme, et maintenant la mère de ma fille. Je te remercie de m'avoir supporté pendant toutes ces années où je t'ai fait partager ma fatigue, mes angoisses et mon stress. Merci pour ta présence à mes côtés, pour ta gentillesse à toute épreuve et pour ta bonne humeur inconditionnelle. Je t'aime.

Comportement et mobilité des éléments traces métalliques dans des sols environnant une usine de seconde fusion du plomb : approches expérimentales et modélisation

Résumé

La contamination en éléments traces métalliques (ETM) des sols constitue un problème environnemental majeur qui réside principalement dans le risque de leur transfert vers les eaux superficielles et souterraines et/ou vers la chaîne alimentaire.

L'objectif principal de ce travail était de comprendre le comportement des ETM dans des sols impactés par une usine de recyclage de batteries au plomb localisée dans les Ardennes. La zone d'étude de 17 ha environnant l'usine était impactée majoritairement par Pb et dans une moindre mesure par Cd, Cu, Ni, Sb, Sn et Zn. Une méthode géostatistique a permis de cartographier la contamination et de déterminer l'origine naturelle ou anthropique de certains de ces ETM. A partir de cette cartographie et de la nature des sols, six profils pédologiques ont été choisis pour étudier le comportement des ETM. Une mobilité importante de ceux-ci a pu être mise en évidence en lien avec le caractère acide des sols. Le couplage de méthodes expérimentales et de modélisation géochimique a permis de préciser que Cd, Ni et Zn étaient sous forme libre alors que Cu et Pb étaient en partie associés aux acides fulviques dans la solution du sol. Dans la phase solide des horizons de surface, Pb est majoritairement associé à la matière organique et, dans une moindre mesure, aux oxydes de manganèse. L'ensemble de ces résultats suggère une redistribution de Pb dans les sols à partir des phases potentiellement émises par l'usine. Ce travail insiste sur l'importance de l'étude conjointe des sols et de leur solution pour mieux comprendre le comportement des ETM, évaluer les risques et proposer d'éventuelles solutions de remédiation.

Mots clefs : seconde fusion du plomb, ETM, sol, solution du sol, mobilité, spéciation, modélisation

Behaviour and potential mobility of trace elements in contaminated soils surrounding a secondary lead smelter: experimental and modelling approaches

Abstract

The soil contamination by trace elements (TE) is a major environmental issue mainly lying in their potential transfer from soils to surface and ground waters and/or to food chain.

The main objective of this study was to understand the behaviour of TE in impacted soils located in the vicinity of a lead-acid battery recycling plant (Ardennes, France). The 17 ha surrounding area was mainly contaminated by Pb and, to a lesser degree, by Cd, Cu, Ni, Sb, Sn and Zn. A geostatistical approach enabled to map the contamination and to discriminate the natural or anthropogenic sources of most of these TE. Based on the TE mapping and the soil type, the behaviour of the TE was studied along six soil profiles. A high mobility of these TE was evidenced and related to the acidic soil conditions. A combined experimental and modelling approach helped to specify that Cd, Ni and Zn occurred as free ions while Cu and Pb were also associated to fulvic acids in the soil solutions. In upper soil horizons, Pb was mainly associated with soil organic matter and to a lesser extent with manganese oxides. These results suggest a remobilization of Pb in the studied soils from particles potentially emitted by the secondary lead smelter. This work emphasizes the importance of studying the soil and its solution to better understand the behaviour of TE, to assess the environmental risks, and to suggest remediation strategies.

Key words: secondary lead smelter, TE, soil, soil solution, mobility, speciation, modelling

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I Etude bibliographique du comportement des ETM dans les sols	7
1. Les différents constituants du sol et de la solution du sol	9
1.1. Les minéraux argileux	9
1.2. Les oxydes	12
1.2.1. Les oxydes de fer	12
1.2.2. Les oxydes de manganèse	13
1.3. La matière organique	14
1.3.1. La matière organique vivante	14
1.3.2. La matière organique non vivante	15
1.4. Les carbonates	16
1.5. Les sulfates et les sulfures	16
2. Spéciation des ETM dans les phases liquide et solide du sol	16
2.1. Solution du sol	17
2.2. Phase solide	17
3. Méthodes d'étude de la spéciation des ETM dans le sol et sa solution	20
3.1. Méthodes chimiques	20
3.1.1. Phase liquide	20
a. Métal libre	20
b. Métal labile	21
3.1.2. Phase solide	22
a. Les extractions simples	22
b. Les extractions séquentielles	23
3.2. Méthodes physiques	25
3.2.1. Fractionnement et concentration des phases porteuses	25
3.2.2. Diffraction des rayons X	26
3.2.3. Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X	26
3.2.4. Spectroscopie Raman	26
3.3. Modélisation	27
3.3.1. Les modèles empiriques	27
3.3.2. Les modèles mécanistiques	27
Chapitre II Présentation du site d'étude	31
1. Situation géographique	33

2. Contextes climatique et géologique	34
3. Historique des activités industrielles du site	34
3.1. La seconde fusion du fer	36
3.1.1. Principe	36
3.1.2. Pollution induite	36
3.2. La seconde fusion du plomb	37
3.2.1. La batterie plomb-acide et son recyclage	38
3.2.2. Pollution induite	39
a. Les scories	39
b. Les particules fines	40
c. Dans les sols	42
4. Conséquences des activités industrielles de Bourg-Fidèle	43
5. Zone d'étude	45
Chapitre III Répartitions latérale et verticale de la contamination en ETM	47
1. Comparison of Field Portable XRF and aqua regia/ICPAES soil analysis and evaluation of soil moisture influence on FPXRF results	49
1.1. Introduction	51
1.2. Material and methods	53
1.2.1. Soil samples and element concentrations	53
1.2.2. FPXRF analyses	54
1.2.3. Reference materials and measurement time	54
1.2.4. Water content	55
1.2.5. Statistical analyses	55
a. Linear regression	55
b. Lambert-Beer law	56
1.3. Results and discussion	56
1.3.1. Effect of measurement time	56
1.3.2. FPXRF vs. aqua regia/ICPAES concentrations	57
1.3.1. Influence of soil moisture on FPXRF	59
1.4. Conclusion	66
2. Multivariate spatial analyses of the distribution and origin of trace and major elements in soils surrounding a secondary lead smelter	68
2.1. Introduction	71
2.2. Material and methods	73
2.2.1. Site description and soil sampling	73

2.2.2.	Analytical methods	75
2.2.3.	Contamination assessment methods	76
2.2.4.	Multivariate spatial analysis	77
a.	MULTISPATI-PCA	77
b.	Mapping technics	77
c.	Overall algorithm	78
2.3.	Results and discussion	79
2.3.1.	Descriptive statistics of element concentrations in soil	79
2.3.2.	MULTISPATI-PCA results	81
2.4.	Conclusion	84
2.5.	Sélection des zones d'intérêt	87
3.	Répartition verticale de la contamination et mobilité des ETM	88
3.1.	Description des profils pédologiques	88
3.2.	Caractérisation physico-chimique des sols et répartition verticale des teneurs totales en éléments majeurs et traces	89
3.1.	Mobilité potentielle des ETM	93

Chapitre IV Spéciation des ETM dans la solution du sol **101**

1.	Influence of dissolved organic matter and manganese oxides on metal speciation in soil solution: a modelling approach	103
1.1.	Introduction	106
1.2.	Material and methods	108
1.2.1.	Soil samples	108
1.2.2.	Soil analysis	108
1.2.3.	Soil Column- Donnan Membrane Technique (SC-DMT)	109
1.2.4.	DOC fractionation	110
1.2.5.	Soil solution analysis	111
1.2.6.	Modelling	111
1.3.	Results and discussion	113
1.3.1.	Metal concentrations in soil and soil solution	113
1.3.2.	DOM composition	115
1.3.3.	Predicted metal speciation in the soil solution	116
a.	DOM composition influence	118
b.	HMO content influence	121
1.4.	Conclusion	122
2.	Influence de l'extraction de la solution du sol sur la spéciation des ETM	127
2.1.	Influence sur les concentrations totales en solution	127

2.2.	Influence sur la composition de la MOD	128
2.3.	Influence sur la spéciation des ETM en solution	130
Chapitre V Répartition de Pb sur les phases réactives des sols		133
1.	Lead distribution in soils impacted by a secondary lead smelter: experimental and modelling approaches	135
1.1.	Introduction	137
1.2.	Materials and methods	139
1.2.1.	Soil sampling and characterization	139
1.2.1.	Sequential Extraction	139
1.2.2.	X-ray diffraction	140
1.2.3.	Scanning electron microscope with an energy dispersive spectrometer	141
1.2.4.	Raman microspectroscopy	141
1.2.5.	Donnan Membrane Technique and dissolved organic carbon fractionation	142
1.2.6.	Multi-surface complexation modelling	142
1.3.	Results	143
1.3.1.	Geochemical partitioning of Pb	144
1.3.2.	Chemical associations of Pb at the micrometre scale	146
1.3.1.	Modelling of Pb distribution	147
1.4.	Discussion	149
1.4.1.	Influence of model input data on total Pb content prediction	149
1.4.1.	Role of clays	150
1.4.2.	Role of soil organic matter and manganese oxides	151
1.5.	Conclusion	152
Chapitre VI Discussion générale		157
1.	Répartition latérale de la contamination	159
2.	Répartition verticale de la contamination	161
3.	Répartition des ETM dans le sol et la solution du sol	162
4.	Influence d'une technique de remédiation sur l'immobilisation des ETM	168
4.1.	Un exemple de remédiation sur sols acides	168
4.2.	Modélisation de l'influence des oxydes sur l'immobilisation des ETM dans les sols étudiés	169
4.3.	Applicabilité à la zone d'étude	170
Conclusion et perspectives		173
Bibliographie générale		179

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Surface spécifique et CEC des principaux minéraux argileux des sols européens (adapté de Morel, 1996).	11
Tableau I-2 : Exemple de protocole d'extractions séquentielles (Laveuf, 2009).	25
Tableau II-1 : Analyse chimique de scories provenant du recyclage de batteries plomb-acide (Coya et al., 2000).	40
Tableau II-2 : Formes du plomb présentes sur différents sites de recyclage de batteries au plomb (Nedwed et Clifford, 1998).	42
Tableau II-3 : Résumé des études antérieures et des différentes mesures effectuées sur et autour du site de Métal-Blanc depuis les années 1990.	45
Tableau III-1: Element concentrations (mg.kg^{-1}) in soil samples obtained by aqua regia extraction/ICPAES analysis ($85 < n < 215$) and CaCO_3 and organic carbon contents (wt.%).	53
Tableau III-2: Certified concentrations of the reference materials (mg.kg^{-1}).	55
Tableau III-3: Statistical parameters of the aqua regia/ICPAES and FPXRF data regressions for Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Fe ($< 10\%$), Mn, Pb, Rb, Sn, Sr, Zn and Zn ($< 5000 \text{ mg.kg}^{-1}$).	60
Tableau III-4: Statistical parameters of FPXRF concentration attenuation ($C_{\text{wet}}/C_{\text{dry}}$) and water content regressions. σ : attenuation coefficient determined according to Eq. (5).	63
Tableau III-5: Statistical parameter regressions of moisture-corrected FPXRF vs. air-dry FPXRF concentrations.	66
Tableau III-6: Statistical characteristics of the studied element contents. Are presented the limit of detection, local background, minimum, 1 st decile (Q10), 9 th decile (Q90), maximum, mean, geometric mean, median, in mg.kg^{-1} , coefficient of variation and skewness value.	79
Tableau III-7: Enrichment Factor of topsoils calculated from local background content and with Ti as reference element. Moderate, significant, very high and extremely high enrichments appear in bold (Sutherland, 2000).	80
Tableau III-8: Correlation coefficients for elements in soils with principal components. Explained total variance and Moran's Indexes are also provided. Correlations in bold are significant at $p < 0.001$.	82
Tableau III-9 : Teneurs moyennes et écart types pour Cd, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn et Zn mesurés à une profondeur supérieure à 40 cm dans les fosses S1, S1 Bis, S2 et S2 Bis.	91
Tableau III-10 : Concentrations seuils (en mg.kg^{-1}) en cadmium, cuivre, nickel, plomb et zinc fixées par l'arrêté de 1998 relatif à l'épandage des boues de station d'épuration.	91
Tableau III-11 : Comparaison des valeurs moyennes (minimum-maximum) de Kd obtenues dans les 6 fosses.	97
Tableau IV-1: Soil characteristics.	113
Tableau IV-2: Soil solution characteristics. Means (in bold) and standard deviations of the total metal concentrations and of the free metal proportions in soil solution obtained with SC-DMT.	114
Tableau IV-3: Means (in bold) and standard deviations of the SUVA, the DOM composition of the six soil solutions and the percentage recovery of the DOC concentration.	115

Tableau IV-4: Free metal concentrations in soil solution obtained with SC-DMT and speciation of the 5 TEs (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) with the six modelling assumptions (A, B, C, D, E and F). FA1 and FA2 represent the concentrations of TEs complexed with carboxylic and phenolic groups of the fulvic acids, respectively. _____	126
Tableau IV-5 : Concentrations en Cd, Cu, Ni, Pb et Zn et teneurs en COD mesurées dans les solutions extraites par KNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans les 3 fosses contaminées (T : 0-5 cm et B : 5-10 cm). Le ratio représente le rapport entre les teneurs extraites avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et celles extraites avec KNO_3 . _____	128
Tableau IV-6 : Composition de la MOD en acides humiques (HA), fulviques (FA), hydrophiles (Hy) et en composés organiques neutres hydrophobes (HON) obtenue selon le protocole de Van Zomeren et Comans, (2007) sur les 6 échantillons de surface contaminés après extraction de la solution du sol avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et KNO_3 . _____	129
Tableau IV-7 : Modélisation de la spéciation de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les solutions extraites avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (Tableau IV-4, Hyp E) et avec KNO_3 $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. _____	131
Tableau V-1: Sequential extraction procedure adapted from Laveuf et al. (2009). _____	140
Tableau V-2: Soil samples characteristics. The SOM is assumed to be 2 times the TOC. _____	144
Tableau V-3: Concentrations of reactive sorption surfaces in the soil samples. _____	144
Tableau V-4: Modelling of Pb partitioning between the reactive soil solid phases for the 6 soil samples using the generic parameters of Milne et al. (2003) and Xiong et al. (2013). The results are expressed in mg.kg^{-1} and % of total modelled Pb. _____	149
Tableau V-5: NICA-Donnan model parameters for FA and HA. The site densities (Q_{max}) are expressed in mol.kg^{-1} (Milne et al., 2003; Xiong et al., 2013). _____	155
Tableau V-6: Concentrations of total dissolved and free Pb measured in soil solutions with SC-DMT and measured FA contents by the batch technique according to Van Zomeren and Comans (2007). More details are available in Schneider et al. (2016c). _____	155
Tableau V-7: Proportions and recoveries ($\Sigma[\text{F1-F8}]/\text{total content}$ presented in Tableau V-1) of Fe, Mn and Pb contents extracted with the SE procedure. _____	156
Tableau VI-1 : Influence de différents amendements : 0,01%, 0,1% et 1% massique de ferrihydrite et 0,001%, 0,01%, 0,1% et 1% massique d'OMA sur la quantité d'ETM présents dans la solution du sol pour les horizons 0-5 cm (T) et 5-10 cm (B) des 6 fosses. 100% représentent la quantité d'ETM extraite lorsqu'aucun amendement n'est considéré. _____	171

Liste des figures

Figure I-1: Représentation schématique du fractionnement des ETM entre les principaux compartiments réactifs du sol et de leur spéciation dans la solution du sol (adapté de Ponthieu, 2003).	9
Figure I-2 : Localisation schématique des sites d'échange des argiles (les ronds noirs représentant les cations métalliques) (adapté de Gommy, 1997).	11
Figure I-3 : Représentation schématique des principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (Manceau et al., 2002) : a) physisorption ; b) chimisorption ; c) désorption ; d) absorption ou substitution ; e) inclusion ; f) attachement ; g) hétéro-épitaxie ; h) complexation de surface ; i) complexation sur la membrane externe ou interne d'une bactérie.	18
Figure I-4 : Adsorption de différents ETM sur un oxyhydroxyde de fer amorphe en fonction du pH ($[Fe]_{totale} : 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; sites de surface : $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; concentration totale en ETM : $5.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; force ionique : $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$; Stumm et Morgan, 1996).	19
Figure I-5 : Schéma de la SC-DMT (adapté de Cancès et al., 2003).	21
Figure I-6 : Relation entre la mobilité des ETM dans le sol et le pouvoir de lixiviation des différents extractants utilisés dans les protocoles d'extractions séquentielles.	23
Figure I-7 : Relations entre les ETM et les différents constituants du sol et de sa solution pour les modèles multi-surfaces (adapté de Lofts et Tipping, 1998 et de Ren, 2014). Les constituants sont les acides fulviques, humiques et hydrophiles, les oxydes d'Al, Fe et Mn et les argiles.	28
Figure II-1 : Le village de Bourg-Fidèle et ses alentours. Les pointillés et l'ellipse limitent respectivement la commune et l'entreprise Métal-Blanc. La rivière « La Murée » est représentée en bleu.	33
Figure II-2 : Contexte géologique des alentours de Bourg-Fidèle (extrait de la carte géologique de Rocroi 1/50000, BRGM ; Bonte et al., 1963). Le rond rouge représente l'emplacement de la zone d'étude.	35
Figure II-3 : Localisation de la zone d'étude de 17 ha.	46
Figure III-1: Average deviation of FPXRF as a function of measurement time.	57
Figure III-2: Regression of FPXRF data versus aqua regia/ICPAES concentrations of a Ba, b Ca, c Cr, d Cu, e Fe, f Fe lower than 10%, g Mn, h Pb, i Rb, j Sn, k Sr, l Zn and m Zn lower than 5000 mg kg ⁻¹ . The regression lines (straight lines), the regression curves for Fe and Zn (curved lines) and the relation y=x (dashed lines) are shown.	61
Figure III-3: Relationship between the attenuation of measured FPXRF concentrations (concentration of element i for wet samples normalised by the concentration for dry samples) and the water content. The solid line (in red) for each element are the regression curves calculated using Eq. (5) with confidence (in green) and prediction (in blue) bands (95%). The open circles correspond to the first quartile of the dataset.	62
Figure III-4: Regression of moisture-corrected FPXRF concentrations versus dry sample FPXRF concentrations. The regression lines (straight lines) and the relation y=x (dashed line) are shown.	65
Figure III-5: Study area in the Northern of France (Ardennes) with the land uses and the 20 m x 20 m sampling grid. Source of the aerial photographs (IGN, 2010).	74
Figure III-6: Biplots of the MULTISPATI-PCA for the axis 1-2 and 1-3.	82

Figure III-7: Interpolated maps of the scores of the first three axes of the MULTISPATI-PCA using robust geostatistics. _____	84
Figure III-8 : Distribution maps of Ca, Fe, K, Mn, Pb, S, Sn, Sr and Zn levels performed by ordinary kriging after a backtransformation of the predicted median. _____	86
Figure III-9 : Localisation des 6 zones sélectionnées en fonction des teneurs en ETM (notamment Pb), du couvert végétal et de la nature du sol. _____	87
Figure III-10 : Profils pédologiques des zones fortement (S1, S2 et S3) et moyennement (S1 Bis, S2 Bis et S3 Bis) contaminées en Pb sous feuillus (S1 et S1 Bis), conifères (S2 et S2 Bis) et couvert mixte (S3 et S3 Bis). _____	88
Figure III-11 : Evolution verticale de la granulométrie, des teneurs en carbone organique, du pH et de la CEC dans les 6 fosses pédologiques. Les figurés pleins et vides correspondent respectivement aux fosses contaminées et moyennement contaminées. _____	90
Figure III-12 : Evolution verticale des teneurs totales en éléments majeurs et traces le long des 6 profils pédologiques. _____	92
Figure III-13 : Analyse en Composantes Principales pour chacune des six fosses. _____	94
Figure III-14 : Evolution verticale des teneurs en Fe, Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn et COD dans la solution du sol extraite grâce à une solution de KNO_3 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans les 6 profils pédologiques. _____	95
Figure III-15 : Boxplots représentant le Kd de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn pour les 3 fosses contaminées. _____	97
Figure III-16 : Relation entre Kd et pH rapportée par Sauvé et al. (2000). La bande orange et la bande bleue représentent respectivement la gamme de pH et la gamme de valeurs de Kd pour les sols de cette étude. ____	98
Figure IV-1: Free Cd, Cu, Ni, Pb and Zn measured with SC-DMT versus free TEs modelled with Visual MINTEQ 3.1 for the six soil samples (expressed in log). The 6 assumptions are presented: A, the measured FA were considered, all the measured Hy were assumed to have binding properties similar to LMWOA, and the HMO were considered; B, the measured FA and the HMO were considered and only 10% of the Hy were considered as LMWOA; C, the measured FA were considered, 10% of the Hy were considered as LMWOA and 50% of the dissolved Mn were considered as HMO; D, the measured FA were considered, and only 10% of the Hy were considered as LMWOA; E, only the measured FA were considered; F, 65% of the DOC were considered as FA. The slope, the intercept and the R^2 of the linear regression are reported. The grey dotted line represents $\text{Me}^{2+} \text{ modelled} = \text{Me}^{2+} \text{ DMT}$ (slope = 1), the black line represents the linear regression and the black dotted lines represent the 95% confidence area. _____	118
Figure IV-2: Free Cd, Cu, Ni, Pb and Zn measured with SC-DMT versus free TEs modelled with Visual MINTEQ 3.1 for the six soil samples. Three assumptions are presented: D (green), the measured FA were considered and only 10% of the Hy were considered as LMWOA; E (orange), only the measured FA were considered; F (black), 65% of the DOC were considered as FA. The dotted line represents $\text{Me}^{2+} \text{ modelled} = \text{Me}^{2+} \text{ DMT}$ (slope = 1). _____	121
Figure IV-3: Pb speciation in the three top soil solutions. Three assumptions are presented: (D) the measured FA were considered and only 10% of the Hy were considered as LMWOA, (B) the measured FA and the HMO were considered and only 10% of the Hy were considered as LMWOA and (C) the measured FA were considered, 10% of the Hy were considered as LMWOA and 50% of the dissolved Mn were considered as HMO. _____	122
Figure V-1: Pb distribution between the eight fractions defined by the sequential extraction scheme. _____	145

Figure V-2: Backscattered electron image of a thin section of the S2T soil sample and corresponding elemental maps obtained by EDS. The EDS concentration unit is arbitrary.	146
Figure V-3: SEM images (backscattered electrons; left), EDS (top) and Raman (bottom) spectra recorded on a fir needle (a) and a soil aggregate (b) from S2T and on a leaf fragment from S1T (c). The Raman spectra of the synthetic manganese oxide with and without 5% adsorbed Pb are also displayed. The white squares correspond to the areas where the EDS and RMS spectra were acquired.	148
Figure V-4 : Distribution of lead in topsoils (0-5 cm) of the study area and location of the three studied soils. Adapted from Schneider et al. (2016b). Source of the aerial photographs (IGN 2010; Ortho-photographs 08-2010-0805-6980 and 08-2010-0810-6980).	154
Figure VI-1 : Diagramme Eh/pH (obtenu avec MEDUSA : Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) de la spéciation du plomb avec (1) les nitrates et les chlorures et (2) les sulfates et les fluorures dans les conditions des solutions de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C : force ionique $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Pb}]=10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NO}_3]=2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Cl}]=5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{SO}_4]=2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{F}]=5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les bandes bleues et orange correspondent aux domaines de pH et de potentiel d'oxydoréduction des sols de l'étude.	165
Figure VI-2 : Schéma synthétique du comportement du plomb sur le site d'étude.	167
Figure VI-3 : Répartition de Pb sur la zone d'étude. La zone hachurée représente les sols dont la teneur en Pb en surface dépasse 300 mg.kg^{-1} .	172

Liste des annexes

*Annexe 1 : Caractéristiques physico-chimiques des 6 fosses.*_____ 207

*Annexe 2 : Résultats obtenus avec l'extraction de la solution du sol à l'aide d'une solution de KNO_3 à 5.10^{-3} mol.L⁻¹.*_____ 208

Introduction générale

Le développement des activités urbaines, industrielles et agricoles durant ces dernières décennies a entraîné de nombreux problèmes de pollution, notamment en éléments traces métalliques (ETM) et en polluants organiques. La notion d'éléments traces signifie que leur concentration moyenne dans la croûte terrestre ne dépasse pas 1 g.kg^{-1} (Taylor, 1964 ; Baize, 2010). Dans l'environnement, ces ETM peuvent provenir de l'altération des roches naturellement enrichies et/ou de sources anthropiques variées.

Du fait de ses capacités de rétention élevées, le sol est un accumulateur des différentes pollutions découlant des nombreuses activités humaines dont il est le support (Sparks, 2003). L'apport d'ETM peut être direct (déchets contaminés mis directement en contact avec le sol) ou indirect (rejets atmosphériques sous forme d'aérosols). Un sol est dit « pollué » lorsqu'il contient un ou plusieurs polluants ou contaminants susceptibles de causer des altérations biologiques, physiques ou chimiques au sein des différents compartiments environnementaux (eau, sol, biote, etc.). Les activités humaines telles que l'exploitation minière, les fonderies, l'agriculture ou le transport font partie des plus polluantes (Tipping et al., 2006). En France, à l'heure actuelle, 6316 sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appellent une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif, d'après la base de données BASOL du Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer.

Une fois dans les sols et suivant les conditions physico-chimiques, les ETM peuvent soit être « piégés » par la phase solide à travers différents mécanismes de précipitation et/ou de sorption sur des sites de surface (Massoura et al., 2006), soit, s'ils sont présents dans la solution du sol, être redistribués vers d'autres compartiments environnementaux tels que les eaux superficielles, les nappes, les plantes ou les organismes vivants.

Certains ETM tels que Cu ou Zn font partie intégrante des cycles biogéochimiques (oligo-éléments) et ne deviennent toxiques qu'à de fortes teneurs alors que d'autres, tels que Cd ou Pb, ne sont pas nécessaires et sont toxiques pour la chaîne trophique quelles que soient leurs teneurs. Il est admis que la mobilité, la biodisponibilité et la toxicité des ETM dépendent davantage de leurs formes chimiques plutôt que de leur concentration totale (Clevenger, 1990 ; Reddy et al., 1995 ; Davidson et al., 1998 ; Fotovat et Naidu, 1998 ; Gleyzes et al., 2002 ; Cancès et al., 2003 ; Rao et al., 2008 ; Degryse et al., 2009). En effet, seule une fraction de la teneur totale en éléments traces dans le sol est disponible pour les organismes vivants.

La spéciation, c'est-à-dire les formes chimiques d'un ETM, est ainsi intimement liée à sa biodisponibilité et revêt donc une importance fondamentale dans l'estimation des risques environnementaux liés à sa présence. Dans la phase solide, la détermination de la répartition

d'un ETM entre les différentes phases réactives permet d'évaluer leur capacité à libérer les ETM dans la solution du sol. La détermination des formes chimiques des ETM dans la solution du sol permet quant à elle d'évaluer les fractions susceptibles d'être directement assimilées par les organismes vivants, la forme libre des ETM étant *a priori* la forme la plus assimilable. Il s'avère donc indispensable de déterminer la spéciation des ETM tant au sein de la phase solide que de la phase liquide (Mulligan et al., 2001).

L'objectif principal de ce travail de thèse consistait à comprendre le comportement des ETM et plus particulièrement celui du plomb dans la phase solide et la solution de sols contaminés par une activité industrielle. Pour répondre à cet objectif principal, plusieurs objectifs intermédiaires ont été définis :

- déterminer la répartition latérale des éléments ainsi que leurs origines anthropiques et/ou lithogénique à l'échelle de la parcelle ;
- déterminer la répartition verticale des ETM dans le sol et la solution du sol à l'échelle du profil pédologique ;
- déterminer la spéciation des ETM dans la solution du sol au sein des horizons les plus contaminés ;
- déterminer la répartition de Pb (ETM dont les teneurs sont les plus élevées dans les sols) dans la phase solide au sein des horizons les plus contaminés.

Le site d'étude sélectionné environne une usine de seconde fusion du plomb en activité depuis les années 60. Cette usine (Métal-Blanc) se situe dans les Ardennes, dans la commune de Bourg-Fidèle. De nombreuses études initiées dans les années 1990 par la DREAL (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) avaient permis de montrer que les concentrations en ETM aux abords de l'usine et dans les sols de la commune sont anormalement élevées par rapport au fond pédogéochimique local. La zone d'étude a été définie à partir de ces données préalables.

Grâce à une approche multiscalaire, la pollution a été cartographiée à l'échelle du site et le comportement des ETM, plus spécifiquement celui du plomb, a été précisé au sein de 6 profils pédologiques. L'étude de la spéciation des ETM dans la solution du sol et dans la phase solide a été réalisée en combinant approches expérimentales et modélisation géochimique. Le manuscrit est organisé en 6 chapitres.

Le **premier chapitre** est une synthèse bibliographique portant sur la nature et les propriétés des différents constituants des sols, ainsi que sur le comportement géochimique des ETM dans les environnements de surface. Le **second chapitre** présente le site d'étude de manière détaillée ainsi qu'une étude bibliographique sur les pollutions rencontrées sur des sites similaires. Le **troisième chapitre** est consacré dans un premier temps à la validation de l'analyse par fluorescence X portable employée pour mesurer les teneurs en ETM dans les sols et dans un second temps, à la cartographie de la contamination et à l'identification des sources en ETM sur la zone d'étude. Cette cartographie a permis de choisir plusieurs zones d'intérêt en fonction des concentrations de surface en ETM. Six profils pédologiques ont été étudiés afin de déterminer l'évolution verticale de la contamination dans le sol et sa solution. Le **quatrième chapitre** détaille la spéciation de 5 ETM (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) dans la solution du sol de 3 horizons de surface, ainsi que l'impact de la technique d'extraction de cette solution sur la spéciation. Cette étude a été complétée dans le **cinquième chapitre** par la détermination de la répartition du plomb entre les différentes phases réactives du sol. Une discussion générale vient ensuite mettre en lien et synthétiser l'ensemble des résultats obtenus dans le **sixième chapitre**. Elle propose une solution de remédiation adaptée au site d'étude. Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale et les perspectives de ce travail.

La présente étude s'inscrit dans une logique d'évaluation de risques. Elle a été principalement financée par la région Champagne-Ardenne (programme Essaimage 2012 COSICA) mais également par la SFR Condorcet FR CNRS 3417 (APR SFR 2012 CASSICO).

Chapitre I

Etude bibliographique du comportement des ETM dans les sols

Dans ce chapitre, un état général des connaissances actuelles sur les différents constituants des sols ainsi que sur la spéciation des ETM dans la phase solide et dans la solution du sol est dressé. Plusieurs techniques chimiques, physiques et informatiques permettant d'accéder à la spéciation des ETM dans ces compartiments sont ensuite présentées.

1. Les différents constituants du sol et de la solution du sol

Le comportement et le devenir des ETM dans le sol et sa solution dépendent des phases auxquelles ils sont associés et des interactions développées. Alors que certains resteront inclus dans les constituants, réduisant la possibilité de transfert entre les compartiments du sol, vers les organismes vivants et les nappes phréatiques, d'autres, simplement adsorbés, pourront être mobilisés entre les différents compartiments. La Figure I-1 résume l'ensemble des associations potentielles des ETM dans le sol et dans la solution du sol.

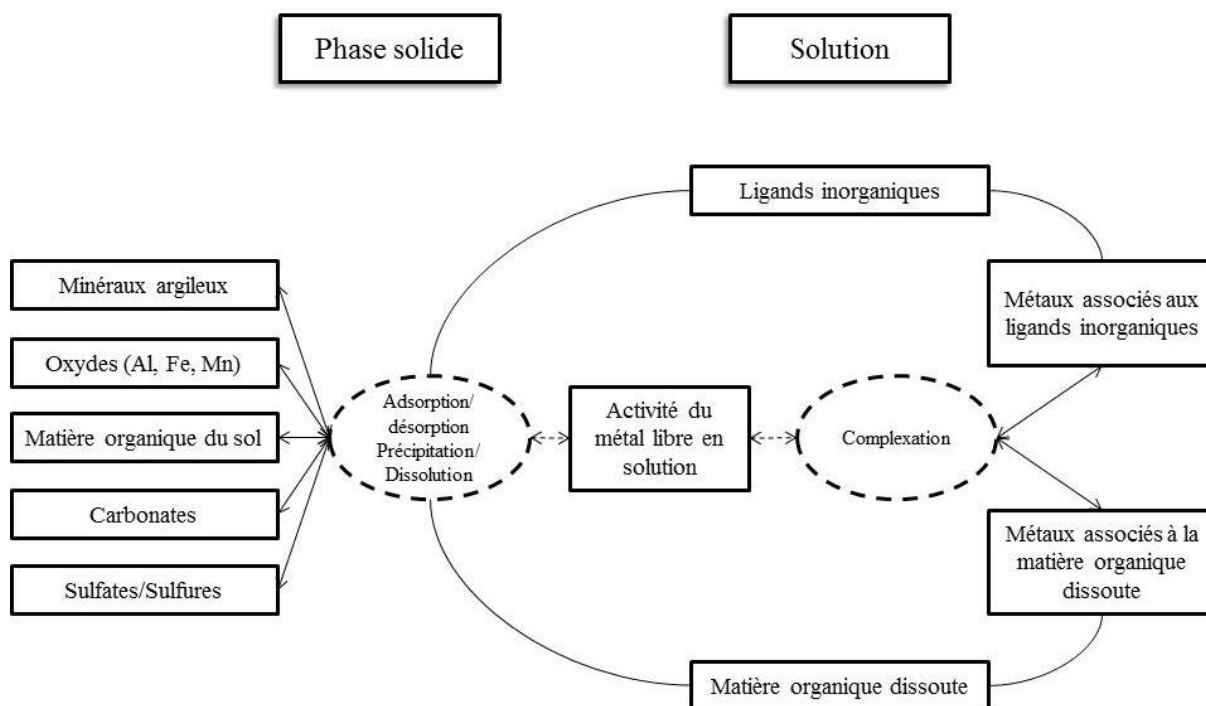


Figure I-1: Représentation schématique du fractionnement des ETM entre les principaux compartiments réactifs du sol et de leur spéciation dans la solution du sol (adapté de Ponthieu, 2003).

1.1. Les minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates issus de l'altération des minéraux primaires silicatés (feldspaths, micas, amphiboles, pyroxènes, etc.). La structure des minéraux argileux

est donc constituée d'un empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet est constitué de couches tétraédriques (atomes de silicium entourés d'atomes d'oxygène) et octaédriques (atomes d'aluminium et de magnésium entourés d'atomes d'oxygène et de groupement hydroxyles). La succession de ces couches et la distance qui sépare chaque feuillet (espace interfoliaire) caractérisent les grandes familles d'argiles minéralogiques :

- les argiles de type 1/1 : une couche tétraédrique liée à une couche octaédrique (ex : kaolinite, serpentine) ;
- les argiles de type 2/1 : deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique (ex : illites, vermiculites, smectites) ;
- les argiles de type 2/1/1 : même structure que celle des argiles 2/1 mais l'espace interfoliaire est occupé par une couche octaédrique de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Il s'agit des chlorites.

Au pH du sol, les minéraux argileux possèdent globalement une charge de surface négative qui est due à deux phénomènes distincts. Le premier (qui est le principal) est indépendant des conditions physico-chimiques et est la conséquence des substitutions isomorphiques ayant eu lieu lors de la formation des feuillets de l'argile : substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans les couches tétraédriques et de Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} dans les couches octaédriques. Le second est dépendant des conditions physico-chimiques (principalement du pH) et est dû aux ions oxygène non saturés présents en bordure de feuillet. La protonation de ces groupements hydroxyles dépend du pH. Lorsque le pH est inférieur au pH_{PCN} (pH au point de charge nulle), la charge globale de surface de la phase considérée est positive. Au-delà de ce pH, la charge globale devient négative. Lorsque le pH est inférieur au pH_{PCN} , l'adsorption des ETM ne peut pas avoir lieu par voie électrostatique. Elle ne peut se faire que par interaction chimique en fournissant assez d'énergie pour s'affranchir de la force de répulsion générée par la charge de surface de la phase considérée et par celle du cation. Lorsque le pH est supérieur au pH_{PCN} , la surface devient chargée négativement et crée un environnement électrostatique favorable à l'adsorption des cations présents dans la solution.

Pour les argiles, l'ensemble de ces charges négatives situées sur les surfaces internes et externes et en bordure de feuillets représente autant de sites d'échange sur lesquels les cations métalliques vont pouvoir être adsorbés (Figure I-2).

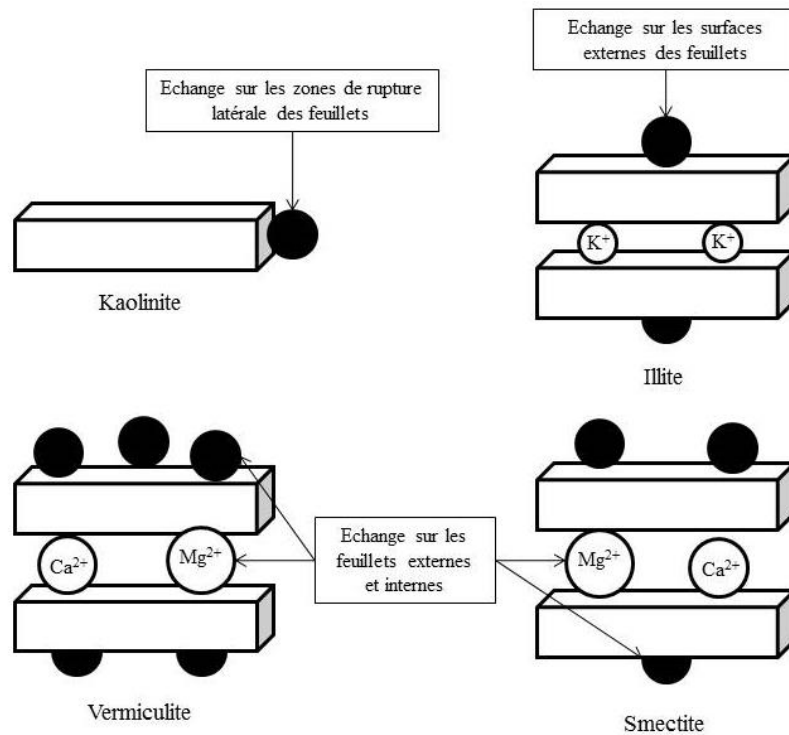


Figure I-2 : Localisation schématique des sites d'échange des argiles (les ronds noirs représentant les cations métalliques) (adapté de Gommy, 1997).

Le potentiel d'adsorption des argiles peut être caractérisé par leur Capacité d'Echange Cationique (CEC) qui représente l'aptitude d'une phase à retenir des cations échangeables. Les propriétés des principaux minéraux argileux sont présentées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Surface spécifique et CEC des principaux minéraux argileux des sols européens (adapté de Morel, 1996).

Argile	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	CEC (meq/100g)
Kaolinite	10 - 30	5 - 15
Illite	100 - 175	10 - 40
Smectite	700 - 800	80 - 150
Vermiculite	760	100 - 150
Chlorite	100 - 175	10 - 40

La surface spécifique et la CEC sont fortement variables en fonction du type d'argile considéré. Les argiles de type 1/1 comme la kaolinite présentent peu de sites d'échange qui se situent dans la zone de rupture latérale des feuillets. Par conséquent, elles ont une surface

spécifique et une CEC faible. Du fait de la présence des ions K^+ fixés sur la face interne de leurs feuillets, les illites possèdent une CEC réduite par rapport aux smectites ou aux vermiculites dans lesquelles les cations interfoliaires peuvent facilement être échangés.

1.2. Les oxydes

Le terme générique «oxydes» regroupe les précipités sous formes d'oxydes, d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes. Ces minéraux sont principalement présents dans la fraction granulométrique argileuse du sol mais ne sont pas des phyllosilicates. Ils peuvent être cristallisés ou amorphes (ordonnés à courte distance). Les principaux oxydes sont composés de fer, de manganèse ou d'aluminium. Sous climat tempéré, les oxydes de fer sont majoritaires. Les oxydes de manganèse sont peu abondants dans les sols (< 1% des constituants minéraux du sol) mais y jouent un rôle très important en raison de leur affinité pour les ETM (Gadde et Laitinen, 1974). Les oxydes d'aluminium sont rarement présents sous nos latitudes. La gibbsite ($Al(OH)_3$), forme cristallisée la plus fréquente, n'est rencontrée que sous des climats chauds et humides (Gommy, 1997).

1.2.1. Les oxydes de fer

Les formes du fer présentes dans le sol sont principalement conditionnées par le pH et le potentiel d'oxydoréduction. Les ions Fe^{3+} n'existent que dans des sols aérés très acides où le pH est inférieur à 4. Lorsque le pH est compris entre 4 et 12, la majorité du fer est présent sous forme d'oxydes. Les principaux oxydes de fer dans les sols sont : la goethite ($\alpha FeOOH$), l'hématite (αFe_2O_3), la lépidocrocite ($\gamma FeOOH$), la maghémite (γFe_2O_3) et la ferrihydrite ($Fe_{10}O_{15}, 9H_2O$) (Girard et al., 2011).

Dans les milieux aérés, l'évolution des ions ferriques vers les formes d'oxyhydroxydes insolubles passe par des étapes différentes suivant les conditions physico-chimiques du milieu. Lorsque la teneur en matière organique est faible, la cristallisation des oxydes de fer sous forme de goethite et d'hématite est rapide. Par contre, si la teneur en MO est plus élevée, une plus grande quantité de Fe est présente sous forme complexée et son activité en solution devient alors très faible (Schwertmann et Cornell, 2000).

Comme pour les argiles, les oxygènes présents à la surface des oxydes ont établi un nombre de liaisons covalentes inférieur ou égal à celui des oxygènes présents à l'intérieur du minéral, ce qui aboutit à la présence de charges négatives à leur surface (Hiemstra et Van Riemsdijk, 1996). Le pH_{PCN} des oxydes de fer est généralement élevé (compris entre 6 et 9), ce qui confère à ces phases une charge globale de surface positive au pH généralement rencontré

dans les sols. La surface spécifique des oxydes de fer amorphes est plus importante que celles des oxydes de fer cristallisés. La ferrihydrite (amorphe) présente une surface spécifique pouvant varier de 159 à 720 m².g⁻¹ (Dzombak et Morel, 1990) tandis que celle de la goethite (cristallisée) varie de 27 à 98 m².g⁻¹ (Ponthieu et al., 2006). Cette différence se traduit par une CEC et donc une réactivité plus importante des oxydes de fer amorphes (CEC < 500 cmoles.kg⁻¹ ; Scott et Pain, 2009) dans les sols par rapport aux oxydes de fer cristallisés (CEC < 100 cmoles.kg⁻¹ ; Scott et Pain, 2009).

1.2.2. Les oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse les plus couramment rencontrés sont les formes amorphes (MnO₂·nH₂O) ou les phyllomanganates à structure lamellaire tels que la birnessite ((Na,Ca)Mn₇O₁₄·2.8H₂O) et la vernadite (Mn(OH)₄·nH₂O) (Post, 1999). La lithiophorite (Mn₅MnO₁₂), l'hausmannite (Mn²⁺Mn³⁺₂O₄) et la pyrolusite (β-MnO₂) sont plus rares (McKenzie, 1989). Les oxydes de manganèse sont le plus souvent présents sous forme d'enveloppes recouvrant les autres minéraux ou sous la forme de petits cristaux au sein d'autres constituants du sol. La substitution des ions Mn⁴⁺ par des ions Mn³⁺ au sein des phyllomanganates à structure lamellaire provoque, comme dans le cas des argiles, l'apparition d'une charge négative indépendante du pH. Les oxygènes présents en bordures de feuillets induisent une charge dépendante du pH qui est le plus souvent négative au pH du sol (McKenzie, 1981). Ces deux propriétés entraînent des valeurs de pH_{PCN} très basses (pH_{PCN} compris entre 1.2 et 2.8 pour les formes généralement retrouvées dans les sols ; McKenzie, 1981 ; Post, 1999) et une CEC élevée d'environ 240 cmol.kg⁻¹ pour la birnessite (Scott et Pain, 2009). Les surfaces spécifiques mesurées pour les oxydes de manganèse de type δ-MnO₂ (phyllomanganates) peuvent varier de 74 m².g⁻¹ (Balistreri et Murray, 1982) à 331 m².g⁻¹ (Pretorius et Linder, 2001). Des travaux ont également montré que la réactivité des oxydes de manganèse biotiques (amorphes) pouvait être plus élevée que celle des oxydes de manganèse abiotiques (Saratovsky et al., 2006; Miyata et al., 2007). Nelson et al. (1999) ont montré que des oxydes de manganèse produit par *L. discophora* SS-1 pouvaient adsorber 2 à 5 fois plus de Pb que δ-MnO₂ synthétisé. Cette différence a été attribuée à leurs plus grandes surfaces spécifiques ainsi qu'à leurs plus grandes densités de site de surface.

Une des principales différences qui distingue les oxydes de fer des oxydes de manganèse est leur pH_{PCN}. En effet, celui des oxydes de manganèse est généralement plus faible que celui des oxydes de fer, ce qui implique que leur charge globale de surface est négative pour les pH

rencontrés dans les sols. Leurs sites de sorption sont donc préférentiellement des échangeurs de cations (Duchaufour et al., 1994).

1.3. La matière organique

La matière organique (MO) du sol peut être regroupée en 2 grandes familles : les constituants vivants et les constituants non vivants. Les constituants vivants sont les tissus végétaux, la macro, méso et micro faune et la biomasse microbienne. Lorsque ces organismes meurent, ils constituent la matière organique fraîche et rentrent dans le cycle de décomposition de la MO.

1.3.1. La matière organique vivante

Dans le sol, la biomasse végétale est constituée par les racines et contribue à l'apport de MO au sol (racines mortes et exsudats racinaires).

La faune du sol regroupe les animaux vivant sur et dans le sol (termites, fourmis, lombrics, acariens, collemboles, etc.). L'activité de cette faune permet la fragmentation de la MO fraîche et le mélange de la MO avec les particules minérales du sol. Elle participe à la création de porosité et à la formation d'agrégats stables.

La biomasse microbienne représente la quantité de carbone contenue dans les microorganismes du sol, essentiellement bactéries et champignons. Les bactéries participent aux processus de transformation des matières organiques (humification et minéralisation) et sont indispensables aux cycles du carbone et de l'azote du sol. Les champignons interviennent dans la dégradation des débris végétaux et ont un rôle essentiel dans la nutrition des plantes.

Cette biomasse microbienne constitue un indicateur précoce de la dynamique de la MO qui réagit rapidement aux modifications favorables ou défavorables du sol. De nombreuses études ont montré que la contamination en ETM et/ou en polluants organiques peut fortement influencer sur les écosystèmes et notamment sur les populations bactériennes et fongiques du sol (e.g. Chodak et al., 2013 ; Golebiewski et al., 2014 ; Epelde et al., 2015). Cette contamination peut privilégier certaines populations (avec une résilience plus élevée) par rapport à d'autres et, par conséquent, influencer sur la biomasse du sol. Il est également reconnu que certaines bactéries utilisent les ETM dans leur cycle et de ce fait, influencent leur spéciation dans le sol. Certaines populations ont évolué en développant plusieurs mécanismes de résistance aux ETM tels que le piégeage extra ou intra-cellulaire ou l'exclusion (Nies, 2003 ; Hobman et al., 2007). Cependant, les interactions entre ETM et communautés microbiennes sont encore mal connues et de nombreux travaux voient le jour dans ce domaine (Zhang et al., 2012 ; Naik et Dubey, 2013 ; Staley et al., 2015).

1.3.2. La matière organique non vivante

La MO « fraîche » est composée de débris provenant des feuilles, des aiguilles, des racines mortes, des exsudats racinaires, des déjections et des cadavres d'animaux. Cette MO va servir de support et d'aliment à la faune et à la biomasse microbienne. Les macromolécules qui résultent de l'évolution des sous-produits de la décomposition microbienne et des résidus végétaux vont se transformer plus ou moins rapidement en produits transitoires puis évoluer en composés organiques plus stables (humification) ou en substances minérales simples (minéralisation). Parmi l'ensemble de ces constituants organiques, deux groupes sont généralement reconnus comme étant les plus réactifs : les substances humiques (SH : acides humiques, acides fulviques et humine ; Calvet, 2003) et les acides organiques de faibles masses moléculaires (Harter et Naidu, 1995 ; Strobel, 2001).

Les acides humiques et fulviques sont des colloïdes possédant des masses moléculaires respectives de 4360 à 215000 g.mol⁻¹ et de 545 à 1840 g.mol⁻¹ et des surfaces spécifiques respectives de 700 à 3500 m².g⁻¹ et de 3300 à 5000 m².g⁻¹ (Calvet, 2003). Les groupes fonctionnels majoritaires des SH sont -COOH, -OH, -NH₂ et -SH (Sigg et al., 2006), ce qui leur confère une charge globale toujours négative ou nulle, variable suivant le pH. En raison de leurs caractéristiques, les SH sont reconnues comme étant les composés les plus réactifs de la solution du sol et du solide (Benedetti et al., 1996 ; Weng et al., 2001a). D'après la synthèse bibliographique de Groenenberg et Lofts (2014), ces substances humiques peuvent représenter entre 31% et 87% de la MO du sol. Les acides fulviques sont solubles à tous les pH tandis que les acides humiques ne sont solubles qu'aux pH alcalins. Les acides humiques se retrouvent donc rarement en solution alors que les acides fulviques peuvent représenter entre 20% et 60% du total de la matière organique dissoute (MOD) (Amery et al., 2009 ; Groenenberg et al., 2010) et sont reconnus comme les phases les plus réactives dans la solution du sol (Benedetti et al., 1996).

La fraction hydrophile (comprenant les acides organiques de faible masse moléculaire) peut également avoir un impact non négligeable sur la spéciation des ETM dans la solution du sol (Groenenberg et al., 2010 ; Ren et al., 2015a). La réactivité de cette fraction, moins élevée que celle des SH, est majoritairement due à des petits acides mono-, di- et tri-carboxyliques tels que les acides acétique, oxalique ou citrique. Néanmoins, la proportion de la fraction hydrophile pouvant atteindre jusqu'à 80% du total de la MOD (Groenenberg et al., 2010 ; Ren et al., 2015a), elle ne doit donc pas être négligée.

Du fait de sa composition fortement variable d'un sol à l'autre et de la réactivité de ses différentes fractions, la caractérisation de la matière organique est essentielle pour la compréhension de son interaction avec les ETM dans le sol et/ou dans sa solution et de son influence sur leur spéciation.

1.4. Les carbonates

Parmi les carbonates, la calcite (CaCO_3) et la dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) sont les espèces les plus abondantes (Rhoades, 1982). Les carbonates peuvent être présents sous forme de particules fines, de concrétions, de nodules et d'encroûtements. Plus leur état de division est élevé, plus leur dissolution est aisée. Leur surface présente des groupes hydroxyles et carbonyles capables de fixer des ions en solution (Stipp et al., 1991). La calcite étant le plus souvent soluble, il se produit une succession de phénomènes de dissolution et de précipitation, aboutissant à la formation de carbonates secondaires. Au cours de la précipitation, des ETM peuvent être inclus dans la nouvelle structure. Le zinc et le cuivre peuvent co-précipiter avec la calcite sous forme d'inclusion, donnant naissance à des minéraux hydrocarbonatés tels que l'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$), la malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) ou l'azurite ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) ; Gommy, 1997).

1.5. Les sulfates et les sulfures

Dans les sols bien aérés et drainés, la majorité du soufre inorganique est présent sous forme de sulfates. En revanche, dans les milieux confinés, il se trouve sous forme de sulfures qui peuvent contrôler la solubilité de certains ETM tels que Cd, Cu, Ni, Pb, Zn (Tack et al., 1996 ; Huerta-Díaz et al., 1998 ; Isaure, 2001).

2. Spéciation des ETM dans les phases liquide et solide du sol

La spéciation des ETM dans le sol et dans sa solution conditionne leur biodisponibilité. Définir leur spéciation dans ces deux compartiments paraît donc essentiel pour comprendre leur devenir dans l'environnement et le risque qu'ils représentent.

2.1. Solution du sol

Les formes chimiques des ETM en solution peuvent être classées en quatre catégories (Garnier, 2004) :

- métal ionique libre hydraté M^{n+} ;
- métal sous forme hydroxylée $M_j(OH)_i^{n-i}$. Cette catégorie rassemble l'ensemble des complexes hydroxydes et n'est dépendante que de la valeur du pH ;
- métal complexé à des ligands inorganiques $M_j(L_{inorg})_i^{n-i}$:
 - associé aux anions présents dans la solution tels que les chlorures, les sulfates, les nitrates, les carbonates ;
 - associé aux différents oxydes (fer, aluminium et manganèse) ;
- métal complexé à des ligands organiques $M_j(L_{org})_i^{n-i}$. Ces ligands peuvent être différenciés en deux sous-catégories principales :
 - molécules de structures simples (ex : composés hydrophiles) ;
 - macromolécules telles que les substances humiques (acides humiques et fulviques).

Parmi ces espèces chimiques, la forme ionique libre du métal est la plus facilement assimilable par les organismes (García et al., 2005). La teneur et la nature de la MOD dans la solution du sol comptent parmi les principaux paramètres contrôlant la spéciation des ETM en phase liquide. La formation de complexes avec la MOD peut accroître le transport des ETM vers les horizons inférieurs (Antoniadis et Alloway, 2002). Cette capacité dépend fortement du pH et de la concentration en carbone organique dissous (COD ; Christensen et al., 1996 ; Kalbitz et Wennrich, 1998 ; Impeliteri et al., 2002 ; Cornu et al., 2011). La connaissance des proportions respectives des différents constituants de la MOD et de leur réactivité vis-à-vis des ETM est nécessaire pour estimer au mieux le risque lié à la contamination d'un sol pour les organismes vivant dans ce dernier.

2.2. Phase solide

Comme évoqué précédemment, la phase solide est composée de nombreux constituants capables de fixer les ETM : argiles, oxydes de fer et de manganèse, carbonates, matière organique et sulfures (Ge et al., 2000 ; Plassard et al., 2000). Leurs interactions avec les ETM régissent leur biodisponibilité ainsi que leur mobilité et donc leur transfert dans la solution du sol (Fernandez-Cornudet, 2006).

La Figure I-3 résume de façon schématique les différents phénomènes impliqués dans la rétention des ETM. Parmi eux, les processus d'adsorption, influençant le comportement et la

biodisponibilité des métaux dans le sol, sont les plus importants (Alloway, 2013 ; Echeverría et al., 1998). Deux types d'adsorption sont généralement distingués : l'adsorption physique ou physisorption formant des complexes de sphère externe et l'adsorption chimique ou chimisorption formant des complexes de sphère interne (Figure I-3).

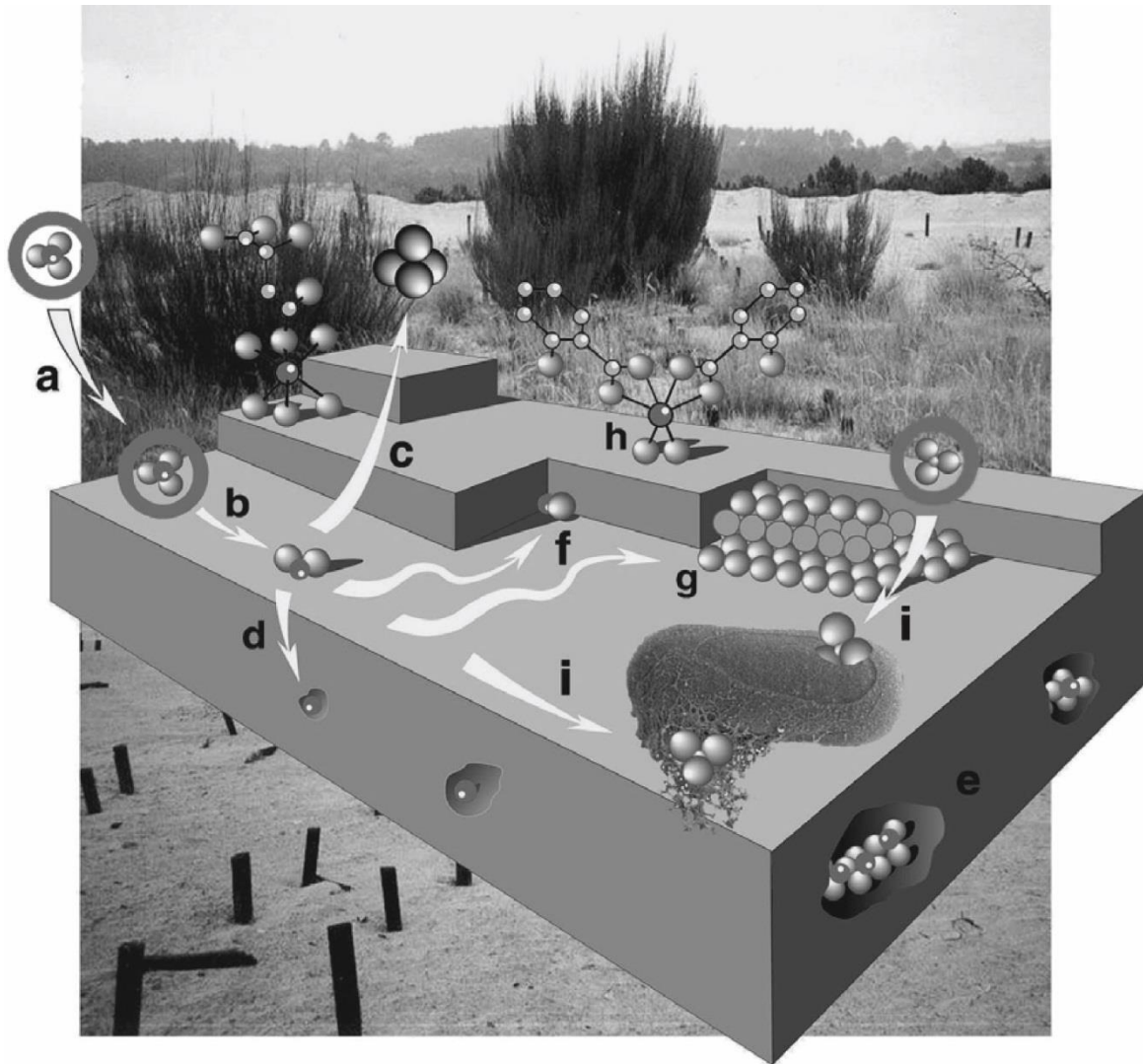


Figure I-3 : Représentation schématique des principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (Manceau et al., 2002) : a) physisorption ; b) chimisorption ; c) désorption ; d) absorption ou substitution ; e) inclusion ; f) attachement ; g) hétéro-épitaxie ; h) complexation de surface ; i) complexation sur la membrane externe ou interne d'une bactérie.

L'adsorption physique ou physisorption, plus communément appelée échange ionique, met en jeu des énergies de liaisons faibles de type Van der Waals. Les éléments ainsi retenus par la

phase solide seront facilement mobilisables lors des changements physico-chimiques du sol (Delmas-Gadras, 2000). Dans le cas de l'adsorption chimique ou chimisorption, la molécule est retenue à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes (Hlaváčková, 2005). Ce mécanisme est spécifique et difficilement réversible. Il dépend fortement du pH et de l'hydrolyse des ions métalliques. Les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse ainsi que la MO sont les constituants principalement impliqués dans ce mécanisme (Alloway, 2013). A titre d'exemple, la Figure I-4 illustre la proportion de plusieurs ions métalliques fixée sur un oxyhydroxyde de fer en fonction du pH. De façon générale, l'adsorption des cations métalliques augmente avec le pH et varie, pour une phase donnée, avec l'élément considéré (Figure I-4). Les ETM présentent des affinités variables en fonction des phases minérales et organiques considérées (Fernandez-Cornudet ; 2006).

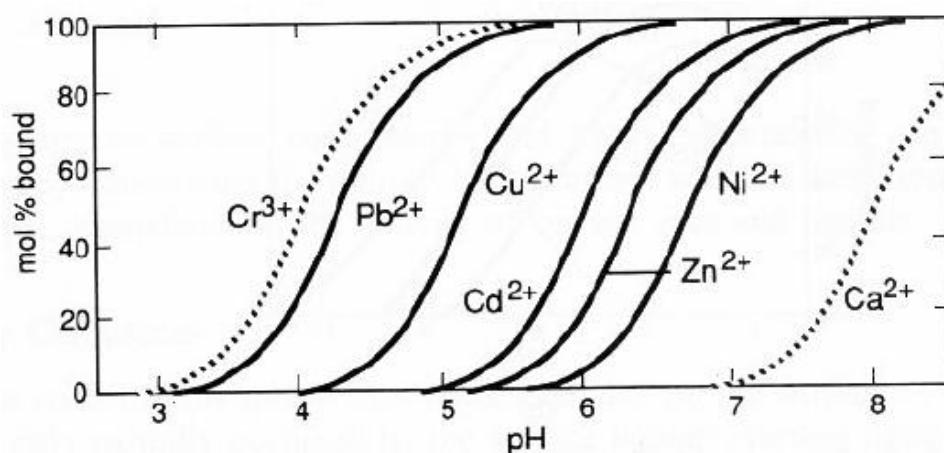


Figure I-4 : Adsorption de différents ETM sur un oxyhydroxyde de fer amorphe en fonction du pH ($[\text{Fe}]_{\text{totale}} : 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; sites de surface : $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; concentration totale en ETM : $5.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; force ionique : $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$; Stumm et Morgan, 1996).

Après avoir été adsorbés à la surface de certains minéraux, les ETM peuvent diffuser à l'intérieur de ceux-ci (Bruemmer et al., 2007). Ils peuvent également précipiter sur la surface des phases solides ou dans la phase interstitielle liquide du sol (Delmas-Gadras, 2000). La co-précipitation, quant à elle, est définie comme étant la précipitation simultanée d'un agent chimique avec un autre élément. Les ETM peuvent précipiter en association avec des minéraux argileux, des oxydes de fer ou de manganèse ainsi qu'avec des carbonates de calcium (Alloway, 2013). Enfin, les minéraux cristallins primaires peuvent également, dans certaines conditions, interagir avec les formes ioniques en solution notamment dans le cas de

substitutions isomorphiques (Deschamps et al., 2006) ou en piégeant mécaniquement certaines impuretés dans des pores lors de leur croissance et ce, sous forme solide ou dissoute. On parlera dans ce cas d'inclusion (Figure I-3).

3. Méthodes d'étude de la spéciation des ETM dans le sol et sa solution

La détermination de la spéciation des ETM dans le sol et dans sa solution peut se faire au moyen de méthodes chimiques, physiques ou de modélisation. Il existe de très nombreuses techniques qui permettent d'accéder à des informations plus ou moins précises sur la répartition des ETM sur les différentes phases du sol et sur leur spéciation en solution.

3.1. Méthodes chimiques

Le paragraphe ci-dessous, sans être exhaustif, présente les techniques chimiques fréquemment utilisées dans la littérature et dont certaines ont été utilisées dans cette étude.

3.1.1. Phase liquide

a. Métal libre

Il existe différentes techniques mettant en jeu des processus chimiques permettant d'estimer la quantité de métal libre en solution, comme par exemple :

- l'utilisation d'électrode sélective (Ion Selective Electrode ; Otto et Thomas, 1985) qui permet de mesurer directement dans une solution l'activité d'un métal libre. Le principal problème de cette méthode est que seule l'électrode spécifique au cuivre est utilisée en routine (Bravin et al., 2012). Les autres électrodes ont des limites de détection assez élevées et une sélectivité assez faible dans des solutions de sol naturelles (Zhang et Young, 2006).
- la DMT (Donnan Membrane Technique ; Temminghoff et al., 2000) qui utilise le principe de l'équilibre de Donnan et qui permet de mesurer simultanément plusieurs concentrations d'ETM libres dans une solution. Les applications de la DMT vont de la mesure de concentration en métal libre dans des solutions synthétiques (Weng et al., 2002) à la mesure de la concentration en métal libre dans les solutions de sols (Weng et al., 2002 ; Cancès et al., 2003). Le dispositif de la Soil Column-DMT (SC-DMT) associant une colonne de sol à la DMT est constitué d'une cellule « donneur » et d'une cellule « accepteur » (Figure I-5). La solution « donneur » contenant les ETM libres et complexés est séparée de la solution « accepteur » contenant uniquement les ETM libres par une membrane échangeuse de cations chargée négativement. Cette technique

permet d'obtenir des résultats simultanés pour plusieurs ETM tout en limitant les interférences dues aux autres espèces en solution.

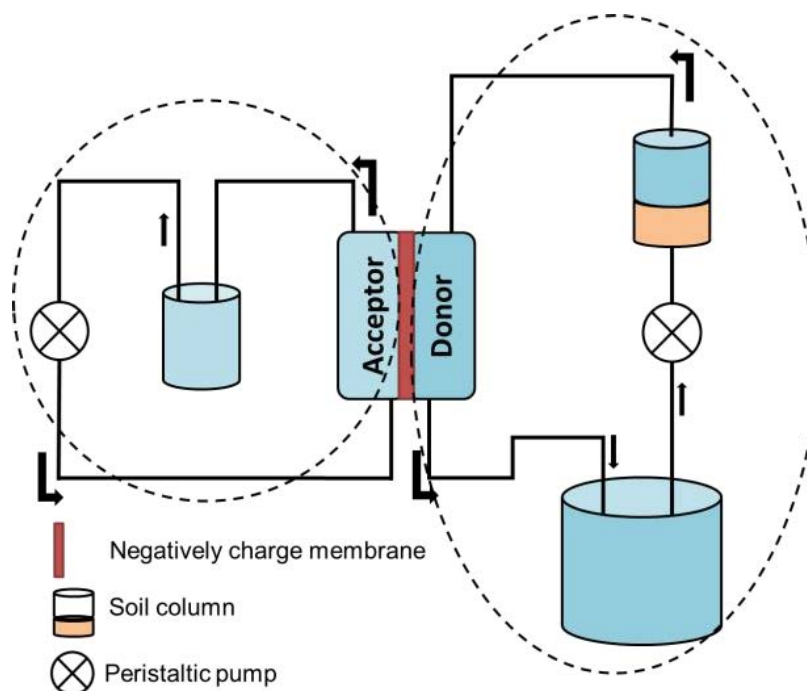


Figure I-5 : Schéma de la SC-DMT (adapté de Cancès et al., 2003).

b. Métal labile

La fraction labile comprend généralement les espèces libres et les complexes peu stables (Tusseau-Vuillemin et al. 2003). Il existe plusieurs techniques permettant d'obtenir directement la teneur en métal labile dans la solution du sol, par exemple :

- le gradient de diffusion en couche mince (diffusive gradients in thin-films : DGT ; Davison et Zhang, 1994) qui permet une mesure des ETM labiles en solution. La DGT est constituée de l'extérieur vers l'intérieur d'un filtre, d'un gel diffusif et d'une résine. Le principe est de contraindre l'accès des ETM de la fraction dissoute à une résine Chelex fortement complexante par un gel de diffusion. Le filtre ($< 0,45 \mu\text{m}$) permet de ne pas échantillonner la phase particulaire.
- les techniques voltamétriques comme l'anodic stripping voltametry (ASV) qui permettent de mesurer directement les concentrations des espèces métalliques labiles dans la solution du sol (Zhang et Young, 2006 ; Degryse et al., 2009). Cependant, l'électrode tend à former des amalgames (notamment avec la matière organique), ce

qui rend la mesure difficile pour la quantification d'éléments faiblement concentrés (Degryse et al., 2009).

3.1.2. Phase solide

L'utilisation d'extractions chimiques pour déterminer la répartition des ETM entre les différentes phases réactives des sols date de plusieurs décennies. Ces extractions apportent une information globale qualitative et/ou quantitative sur les ETM présents dans les sols. Ces informations sont cependant dépendantes de l'extractant utilisé et des conditions opératoires (temps d'agitation, ratio solide/solution) et ne reflètent pas directement la spéciation réelle des ETM dans le sol.

a. Les extractions simples

Les extractions simples sont principalement utilisées pour accéder indirectement à la teneur en ETM dans la solution du sol et/ou biodisponible dans le sol. Cette méthode permet d'évaluer le risque de migration du métal vers la nappe et/ou les êtres vivants. Les deux principaux mécanismes réactionnels impliqués sont l'échange ionique et la complexation (Sterckeman et al., 2006). Le principe de l'extraction simple est de mettre en contact une quantité de sol donnée avec une solution (ratio sol/solution fixe), d'agiter durant un temps défini et de doser l'ensemble des éléments ayant migré vers la solution. Les éléments extraits par ces solutions sont ceux principalement retenus par des liaisons électrostatiques (complexes de sphère externe) sur les argiles, la MO et les oxydes de fer et de manganèse. Ils représentent la fraction potentiellement biodisponible.

Les extractants les plus souvent utilisés pour extraire cette fraction biodisponible sont les solutions salines et les chélatants (Tremel-Shaub et Feix, 2005). Les cations utilisés sont principalement K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} et NH_4^+ . Les solutions salines associées sont : $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$, $BaCl_2$, KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$, NH_4NO_3 (Filgueiras et al., 2002). L'extraction par solution saline constitue *a priori* un outil permettant de définir, pour différents éléments, des teneurs pouvant présenter un risque de transfert vers la chaîne alimentaire. Selon l'étude de Kabata-Pendias (2004) basée sur les résultats de nombreuses expériences à long terme, l'extraction par des solutions salines (à faibles concentrations) représente la meilleure estimation de la concentration de l'élément trace dans la solution du sol et/ou de l'élément contenu dans la fraction échangeable.

Les chélatants les plus couramment employés sont l'acide éthylène diaminotétracétique (EDTA) et le diéthylènetriamine-pentaacétique (DTPA). Ces deux réactifs possèdent la capacité de former des complexes stables avec les cations métalliques. Ils peuvent déplacer

les ETM assez fortement retenus par la phase solide du sol vers la solution. Ces réactifs peuvent mettre en solution les cations échangeables et ceux complexés à la surface des oxydes ou par des substances humiques (Tremel-Schaub et Feix, 2005). Les teneurs extraites ne sont généralement pas corrélées avec celles mesurées dans les végétaux. Ce constat a été expliqué par le fait que la demande de la plante n'est pas suffisante pour déplacer tous les éléments potentiellement biodisponibles du sol vers sa solution (Sterckeman et al., 2006).

b. Les extractions séquentielles

L'étude de la répartition des ETM entre les différentes phases réactives du sol peut être appréhendée par une procédure d'extractions séquentielles. Le principe de la manipulation est d'extraire les ETM présents dans le sol à l'aide de réactifs utilisés successivement (Abollino et al., 2006). Ces réactifs sélectionnés doivent permettre de mobiliser les ETM avec des disponibilités décroissantes comme l'illustre la Figure I-6.

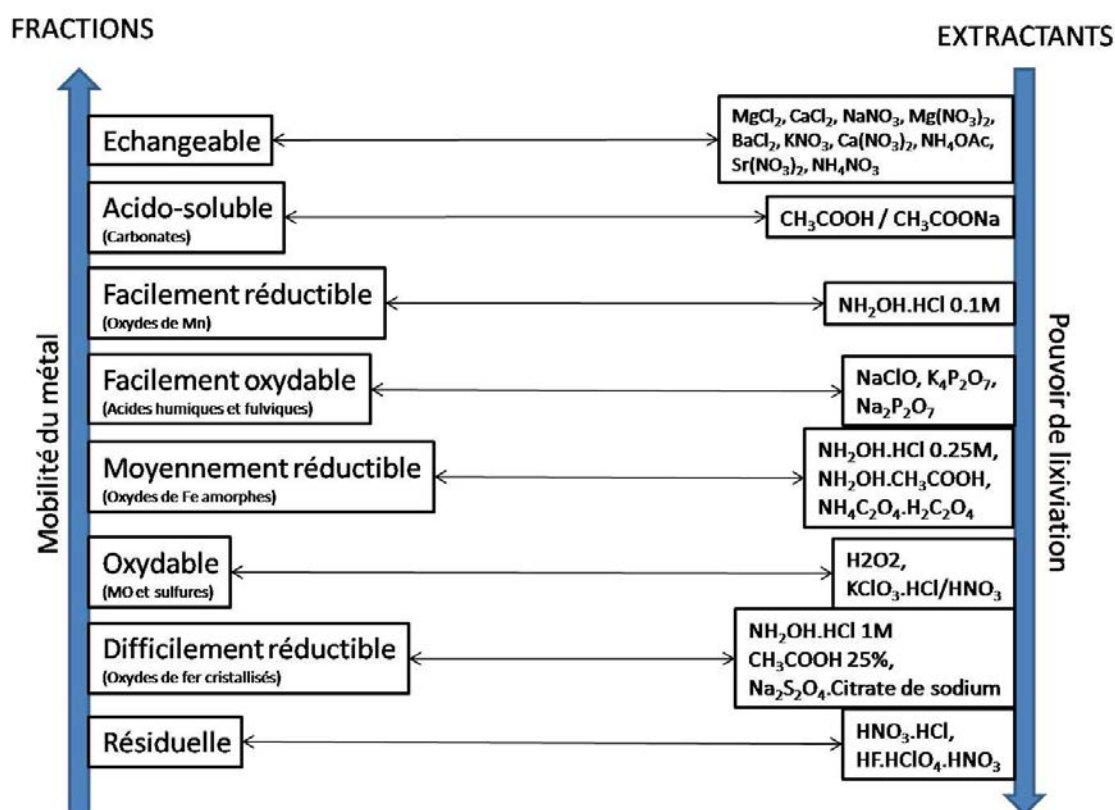


Figure I-6 : Relation entre la mobilité des ETM dans le sol et le pouvoir de lixiviation des différents extractants utilisés dans les protocoles d'extractions séquentielles.

De nombreuses méthodes sont proposées dans la littérature pour extraire les ETM des sols, sédiments et boues de manière séquentielle. Néanmoins, le même type d'extractant pour chaque fraction est généralement utilisé (Gleyzes et al., 2002 ; Filgueiras et al., 2002 ; Rao et al., 2008 ; Degryse et al., 2009). Les deux méthodes les plus couramment employées sont celles développées par Tessier et al. (1979) et par le Bureau Commun de Référence (BCR ; actuellement Measurement, Standard and Testing Program ; Quevauviller et al., 1994). Elles ont été développées pour étudier les sédiments et ont ensuite été appliquées aux sols (Hlaváčková, 2005). La première divise le contenu total des métaux en cinq fractions. Les cibles sont successivement les formes (i) échangeables, (ii) liées aux carbonates, (iii) liées aux oxydes, (iv) liées à la matière organique et (v) la fraction résiduelle (Bunzl et al., 1999 ; Gleyzes et al., 2002 ; Abollino et al., 2006). Depuis, de nombreux auteurs ont modifié ce schéma initial en changeant l'ordre des étapes ou leur nombre ainsi que les réactifs utilisés provoquant l'obtention de résultats non comparables entre les différents laboratoires (Hlaváčková, 2005 ; Abollino et al., 2006). Face à la diversité et le manque d'uniformité des procédures, le Measurements, Standard and Testing Programme de la Commission des Communautés Européennes a lancé en 1993 un projet d'harmonisation des protocoles pour la détermination des teneurs extractibles en éléments traces dans les sols et les sédiments (Quevauviller et al., 1994). Initialement, la procédure proposée comporte trois étapes qui visent les fractions (i) acido-soluble (échangeable et liée aux carbonates), (ii) réductible (liée aux oxydes) et (iii) oxydable (liée à la matière organique et aux sulfures). A ces trois fractions est généralement ajoutée une quatrième qui est la fraction résiduelle.

Néanmoins, le choix de la procédure d'extractions séquentielles est souvent lié aux objectifs de l'étude et dépend du sol étudié. Certaines extractions séquentielles permettent par exemple de différencier la quantité d'ETM liée aux oxydes (Fe et Mn) amorphes et cristallisés dans le but d'alimenter les données d'entrée des modèles (Ponthieu, 2003 ; Laveuf, 2009 ; Ren et al., 2015b). Un exemple de protocole complet permettant de différencier les ETM liés aux principaux compartiments du sol est présenté dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Exemple de protocole d'extractions séquentielles (Laveuf, 2009).

Etape	Extractif	Fraction	Phase ciblée	Conditions expérimentales
1	10 mL de NaNO_3 à 0,1M.	Echangeable.	Cations échangeables du sol.	Température ambiante durant 2h.
2	20 mL de CH_3COONa à 1M à pH 5,5 (CH_3COOH 99-100%).	Acido-soluble.	Cations liés aux carbonates.	Température ambiante durant 6h.
3	(1) 20 mL $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1M / HCl 0,1M à pH 2.	Très facilement réductible.	Oxydes de manganèse.	(1) Température ambiante durant 30 minutes.
	(2) 20 mL $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1M / HCl 0,1M à pH 2.			(2) Température ambiante durant 30 minutes.
4	10 mL $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ à 0,1M à pH 10.	Très facilement oxydable.	Matière organique labile (acides humiques et fulviques).	Température ambiante durant 90 minutes.
5	(1) 20 mL $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,25M / HCl 0,25M à pH 1,5.	Moyennement réductible.	Oxydes de fer amorphes.	(1) 60°C durant 2h.
	(2) 20 mL $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,25M / HCl 0,25M à pH 1,5.			(2) 60°C durant 2h.
6	(1) 30 mL $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 1M / CH_3COOH 25% à pH 1.	Difficilement réductible.	Oxydes de fer cristallisés.	(1) 90°C durant 3h.
	(2) 30 mL $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 1M / CH_3COOH 25% à pH 1.			(2) 90°C durant 1h30.
7	(1) 750mg de KClO_3 dans 5 mL d' HCl 12M + 10 mL d' HCl 12M.	Difficilement oxydable.	Matière organique et sulfures.	(1) Température ambiante durant 30 minutes.
	(2) 10 mL de HNO_3 4M.			(2) 90°C durant 20 minutes.
8	$\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$.	Résiduelle.	Silicates, phase minérale.	

3.2. Méthodes physiques

Les techniques physiques peuvent être classées en deux groupes : les techniques d'analyse globale et les techniques de microanalyse. Les premières permettent d'obtenir une information moyenne de l'échantillon tandis que les secondes fournissent des informations locales (à des échelles de l'ordre du micron). La diversité des techniques existantes est très étendue et ce paragraphe ne détaille que celles qui ont été utilisées dans cette étude.

3.2.1. Fractionnement et concentration des phases porteuses

Il existe plusieurs techniques permettant de fractionner les échantillons solides afin de concentrer les phases porteuses. En effet, le fractionnement peut se faire par séparation granulométrique, densimétrique, magnétique ou minéralogique. Ces techniques sont souvent utilisées dans le but de préparer l'échantillon pour de nouvelles analyses. Dans cette partie, seule la séparation granulométrique est présentée.

Le principe de la séparation granulométrique est d'isoler les particules en fonction de leur taille. Le tamisage et la sédimentation dans des colonnes d'eau permettent d'isoler différentes fractions dans lesquelles peuvent être concentrés les ETM. Les seuils de coupure granulométriques les plus utilisés sont : 2000 μm , 500 μm , 200 μm , 50 μm , 20 μm et 2 μm . Cette technique est simple à mettre en œuvre mais peut entraîner la solubilisation des phases solubles.

3.2.2. Diffraction des rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des corps cristallisés. Cette méthode, basée sur la loi de Bragg, ne permet d'identifier que les phases cristallines car leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques désignés par leurs coordonnées (hkl) dans un système de repérage de l'espace. Les constituants d'une matrice sont alors identifiés en comparant les raies hkl d'un diffractogramme à celles de minéraux dont la structure est connue. Les caractéristiques des phases minérales (position angulaire et intensité des pics de diffraction) sont disponibles dans des bases de données telles que l'ICDD Database (2003).

3.2.3. Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons accélérés. L'impact de ce dernier avec les atomes de l'échantillon entraîne l'émission de plusieurs signaux : électrons secondaires (sensibles à la topographie de l'échantillon), électrons rétrodiffusés (sensibles à la composition chimique de l'échantillon) et rayons X. Ces derniers proviennent du retour à l'état fondamental des atomes dont un électron a été arraché. L'ensemble des transitions électroniques définit un spectre discret de raies X dont les longueurs d'onde et les énergies sont caractéristiques de l'élément excité. La détection de ces rayons X est possible grâce à la Spectrométrie à Dispersion d'Energie (EDS). Les rayons X nous renseignent alors sur la nature chimique des atomes constituant l'échantillon. Cette analyse semi-quantitative permet de mettre en évidence des associations entre éléments au sein d'un échantillon donné.

3.2.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman étudie les transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. L'effet Raman résulte de l'interaction d'une source de lumière monochromatique (laser) de fréquence connue avec les molécules de l'échantillon. Une partie de cette lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence (diffusion élastique ou Rayleigh), soit avec une fréquence différente (diffusion Raman). La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés (nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, etc.). Un spectre Raman est donc l'empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent

aux fréquences de vibrations existantes pour la molécule. La bibliothèque des spectres connus est encore incomplète et la préparation d'échantillon de référence est souvent nécessaire.

L'utilisation de ces nombreuses techniques développées ou adaptées pour étudier la spéciation des ETM dans le sol et dans sa solution est souvent restreinte à cause d'interférences ou des concentrations trop faibles en ETM (limites de détection élevées). L'approche par modélisation géochimique peut être utilisée pour compenser ces limitations.

3.3. Modélisation

La modélisation est une méthode alternative permettant d'étudier la spéciation des ETM dans le sol et/ou dans sa solution et de prédire l'évolution de cette spéciation. Ils existent de nombreux modèles et outils permettant de modéliser cette spéciation. Les deux types de modèles principalement utilisés aujourd'hui sont les modèles empiriques et les modèles mécanistiques.

3.3.1. Les modèles empiriques

Les modèles empiriques ont été créés dans le but de prédire la concentration totale ou libre des ETM dans la solution du sol (Sauvé et al., 2000). Ils permettent également de calculer le coefficient de distribution solide/solution (K_d ; Sauvé et al., 2000 ; Tipping et al., 2003 ; de Vries et al., 2011) à partir des propriétés du sol (pH, teneur en matière organique, concentration totale en ETM, etc.) en utilisant des régressions linéaires multiples. Ces modèles, bien que très utiles lorsque les sols ont des caractéristiques communes, présentent des limites lorsque les propriétés des sols sont extrêmes comme les sols calcaires ou acides (Bonten et al., 2008 ; Degryse et al., 2009). De plus, ces modèles empiriques ne prennent pas en compte certaines phases réactives du sol comme les oxydes qui, suivant leurs concentrations, peuvent jouer un rôle important sur le comportement des ETM (Morin et al., 1999 ; Michalkova et al., 2014).

3.3.2. Les modèles mécanistiques

Des modèles mécanistiques ou multi-surfaces ont été développés pour décrire la répartition des ETM entre les différentes phases réactives du sol ou de la solution du sol. Le sol est décrit comme un ensemble de surfaces réactives (matière organique, argiles, oxydes de fer, oxydes de manganèse, etc.) considérées comme étant additives et sans interaction. Cette approche combine plusieurs modèles d'adsorption décrivant chacun les interactions/complexations des

ETM avec une des surfaces réactives du sol ou de sa solution (Weng et al., 2001a ; Ponthieu, 2003 ; Benedetti, 2006 ; Figure I-7).

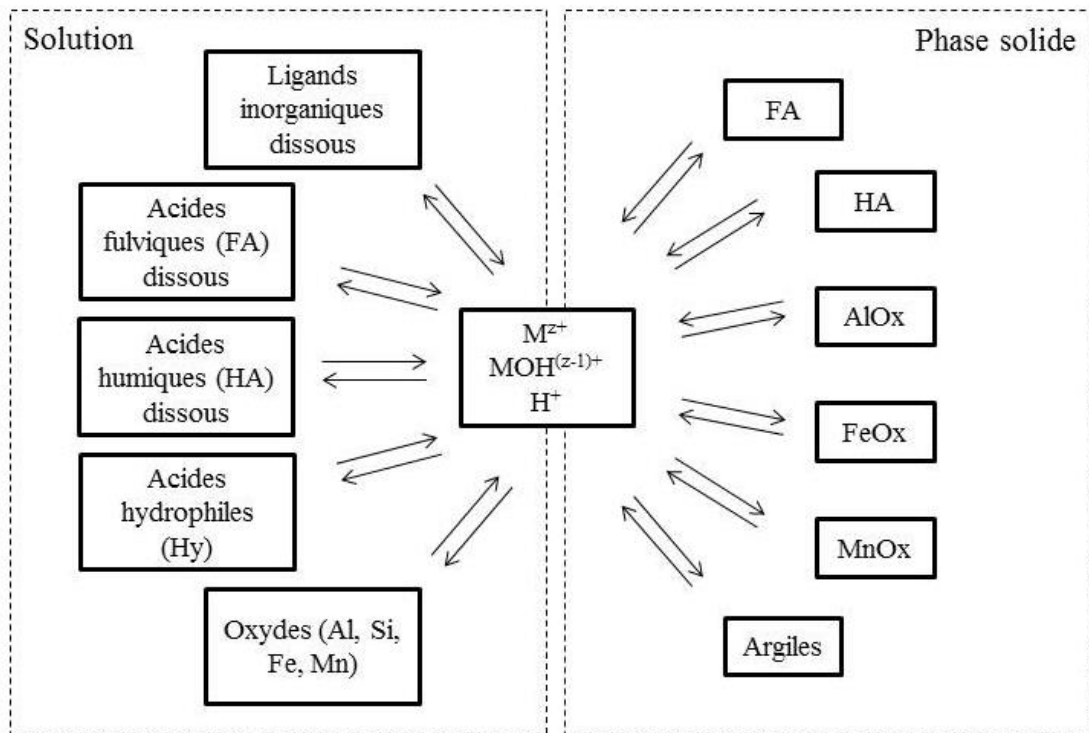


Figure I-7 : Relations entre les ETM et les différents constituants du sol et de sa solution pour les modèles multi-surfaces (adapté de Lofts et Tipping, 1998 et de Ren, 2014). Les constituants sont les acides fulviques, humiques et hydrophiles, les oxydes d'Al, Fe et Mn et les argiles.

Les principaux modèles utilisés pour décrire les interactions des ETM avec la matière organique sont Model VI (Tipping, 1998) et NICA-Donnan (Non Ideal Competitive Adsorption ; Kinniburgh et al., 1999). Ces deux modèles utilisent l'approche Donnan pour décrire les effets électrostatiques et considèrent la compétition entre les ions pour les groupements fonctionnels des SH. Pour décrire les interactions spécifiques, Model VI utilise une distribution discrète des sites d'adsorption tandis que NICA utilise deux sites d'adsorption avec une distribution continue. Dans les deux cas, des paramètres génériques publiés (Tipping, 1998 ; Milne et al., 2001 ; Milne et al., 2003) permettent leur utilisation quelles que soient les conditions géochimiques.

Les interactions des ETM avec les oxydes de fer amorphes (ferrihydrite ou, en anglais, hydrous ferric oxide : HFO) et avec les oxydes de manganèse amorphes (OMA ou, en anglais, hydrous manganese oxide : HMO) sont généralement décrites grâce au modèle « two site

surface complexation Diffuse Double Layer » (DDL ; Dzombak et Morel, 1990) et aux paramètres génériques publiés pour une large gamme de conditions expérimentales par Dzombak et Morel (1990) pour HFO et par Tonkin et al. (2004) pour HMO. Le modèle de la double couche diffuse comprend une couche de surface où les ions sont liés de manière spécifique et l'existence d'une couche diffuse de contre-ions permettant de compenser la charge de surface. Ce modèle électrostatique est combiné à un modèle de complexation à 2pK qui considère deux sites de surface sans signification structurale.

Les interactions avec les oxydes de fer cristallisés peuvent être décrites grâce au modèle « Charge Distribution Multi-Site Ion Complexation » (CD-MUSIC ; Hiemstra et Van Riemsdijk, 1996) et aux paramètres génériques définis par Ponthieu et al. (2006). CD décrit l'interface solide/solution grâce à un modèle électrostatique à trois couches. La distribution de la charge est donc répartie entre trois plans : un plan de surface, un plan intermédiaire et un plan extérieur. La charge des ions adsorbés de manière spécifique se répartit entre le plan de surface et le plan intermédiaire tandis que celle des ions adsorbés de manière non spécifique se répartit entre le plan intermédiaire et le plan extérieur. MUSIC décrit la complexation des ions en distinguant plusieurs sites de surface définis à partir de la structure du minéral avec une approche 2pK (1pK au pH des sols : 2-12).

Enfin, les interactions des ETM avec les argiles sont décrites avec des modèles d'échange cationiques simples ne considérant que des adsorptions non spécifiques tels que le modèle Donnan (Tipping, 1994).

Ces modèles ont été combinés avec succès dans plusieurs publications pour prédire les concentrations et la spéciation des ETM dans le sol et la solution du sol (Cancès et al., 2003 ; Bonten et al., 2008 ; Ren et al., 2015b).

Cependant, ces modèles, bien que très performants, nécessitent de nombreuses données d'entrées. Il est notamment important de définir de manière précise les proportions respectives des phases réactives prises en compte dans la modélisation. Ces proportions étant difficiles à quantifier, des hypothèses sont généralement nécessaires pour définir certaines données d'entrée et les paramètres utilisés doivent parfois être ajustés.

Chapitre II

Présentation du site d'étude

1. Situation géographique

Le site d'étude est localisé en Champagne-Ardenne (Ardennes, 08) sur la commune de Bourg-Fidèle. Ce village comptait 882 habitants en 2013 (source INSEE). Il occupe une superficie de 14,8 km² et est situé à une dizaine de kilomètres de la frontière franco-belge (Figure II-1).

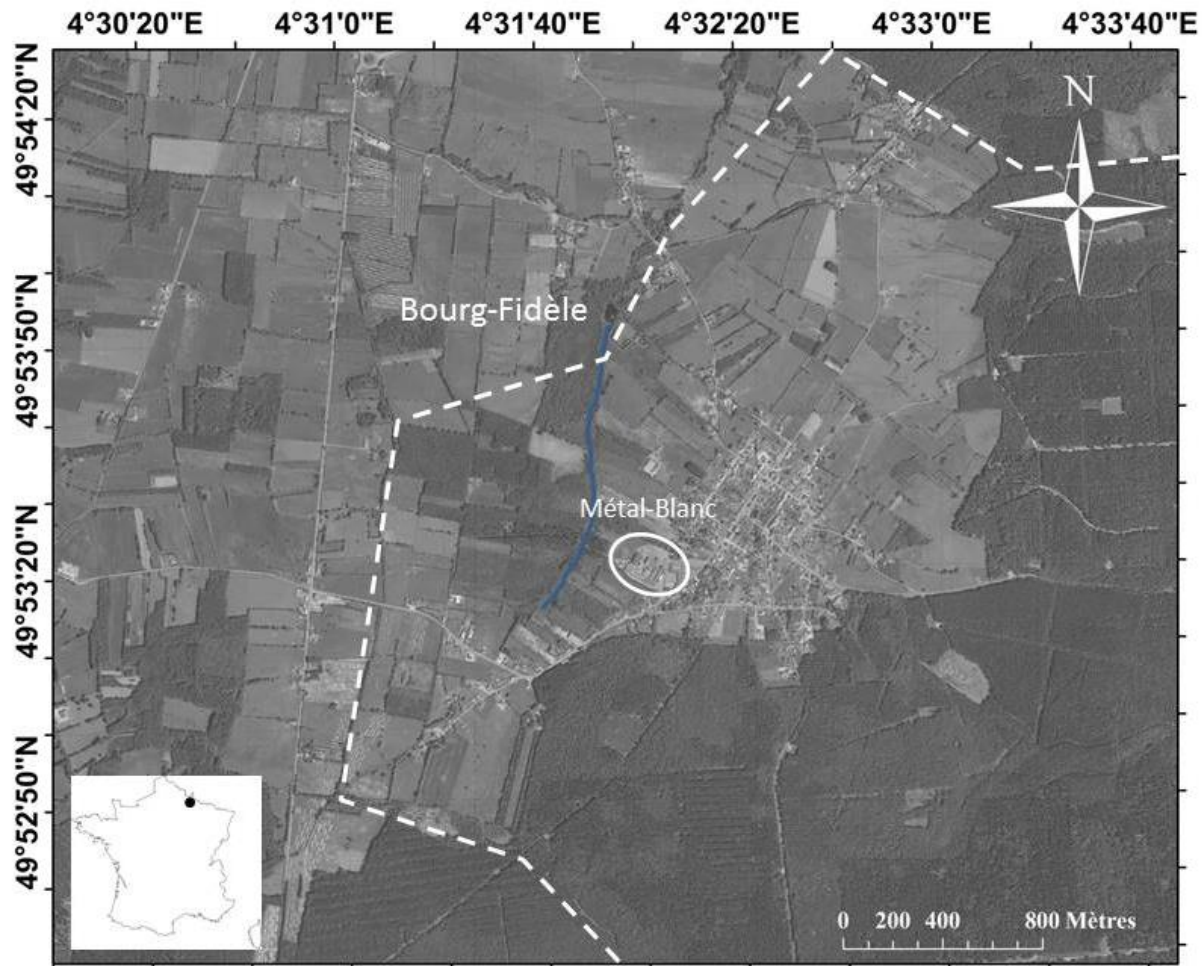


Figure II-1 : Le village de Bourg-Fidèle et ses alentours. Les pointillés et l'ellipse limitent respectivement la commune et l'entreprise Métal-Blanc. La rivière « La Murée » est représentée en bleu.

La zone d'étude se situe dans l'environnement direct de l'entreprise Métal-Banc, une usine de recyclage de batteries se trouvant au sud-ouest du centre de la commune, et comprend une partie de la rivière « La Murée ». Cette industrie, encore en activité à l'heure actuelle, s'est implantée en 1968 dans le village. Dans les années 1980, plusieurs problèmes environnementaux ont été constatés par les habitants de la commune. Des études ont ainsi vu

le jour afin de surveiller la santé des riverains (notamment celle des enfants) habitant à proximité de l'usine. Les sols, l'air, les légumes, l'eau ainsi que les sédiments des étangs et de la rivière coulant au nord-ouest de l'usine ont alors été contrôlés. L'organisme principal en charge de ces études est la Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL, anciennement DRIRE). L'une des missions de cet organisme est de contrôler les activités industrielles susceptibles d'impacter l'environnement dans le cadre de la réglementation sur les installations classées pour la protection de l'environnement.

2. Contextes climatique et géologique

La température et la pluviométrie annuelles moyennes dans le village de Bourg-Fidèle sont de 8.5°C et 1051 mm. La commune est située sur des sables continentaux du Thanétien (Landénien) déposés sur les terrains métamorphiques du Cambrien (ardoises et quartzites du Revinien inférieur et moyen). La partie sud-ouest de la commune dans laquelle se trouve l'usine Métal-Blanc est située sur des limons des plateaux déposés au Quaternaire et reposant sur les terrains métamorphiques du Revinien (Figure II-2).

Des forages réalisés sur le site Métal-Blanc en vue de l'installation de piézomètres ont mis en évidence, sous les remblais proches de l'usine, la présence d'argiles ocres bariolées de gris à fragments de schistes d'une épaisseur de 1,5 à 2,5 m à partir de 1,5 m de profondeur, attribuables aux limons des plateaux.

3. Historique des activités industrielles du site

Durant la fin du 19^{ème} siècle et au début du 20^{ème} siècle, de nombreuses usines de seconde fusion du fer se sont implantées dans la commune de Bourg-Fidèle afin de produire principalement des pièces de fonte exportées sur l'ensemble du territoire. A l'heure actuelle, ces industries ont disparu et la commune ne compte plus que deux usines : Métal-Blanc, qui est une usine de seconde fusion du plomb à partir du recyclage de batteries, et GALLOO FRANCE BOURG FIDELE (anciennement ALVES), une entreprise de récupération et de recyclage de métaux ferreux et non ferreux située à la sortie sud-ouest du village.

L'entreprise Métal-Blanc s'est implantée en 1968 sur le site d'une ancienne industrie de seconde fusion du fer (Le Réveil). De 1968 à 1978, sa première activité a été le recyclage de câbles et de divers objets contenant du plomb et de l'étain. Ce n'est que depuis 1978 que la production de plomb de l'usine est exclusivement faite à partir du recyclage de batteries plomb-acide.

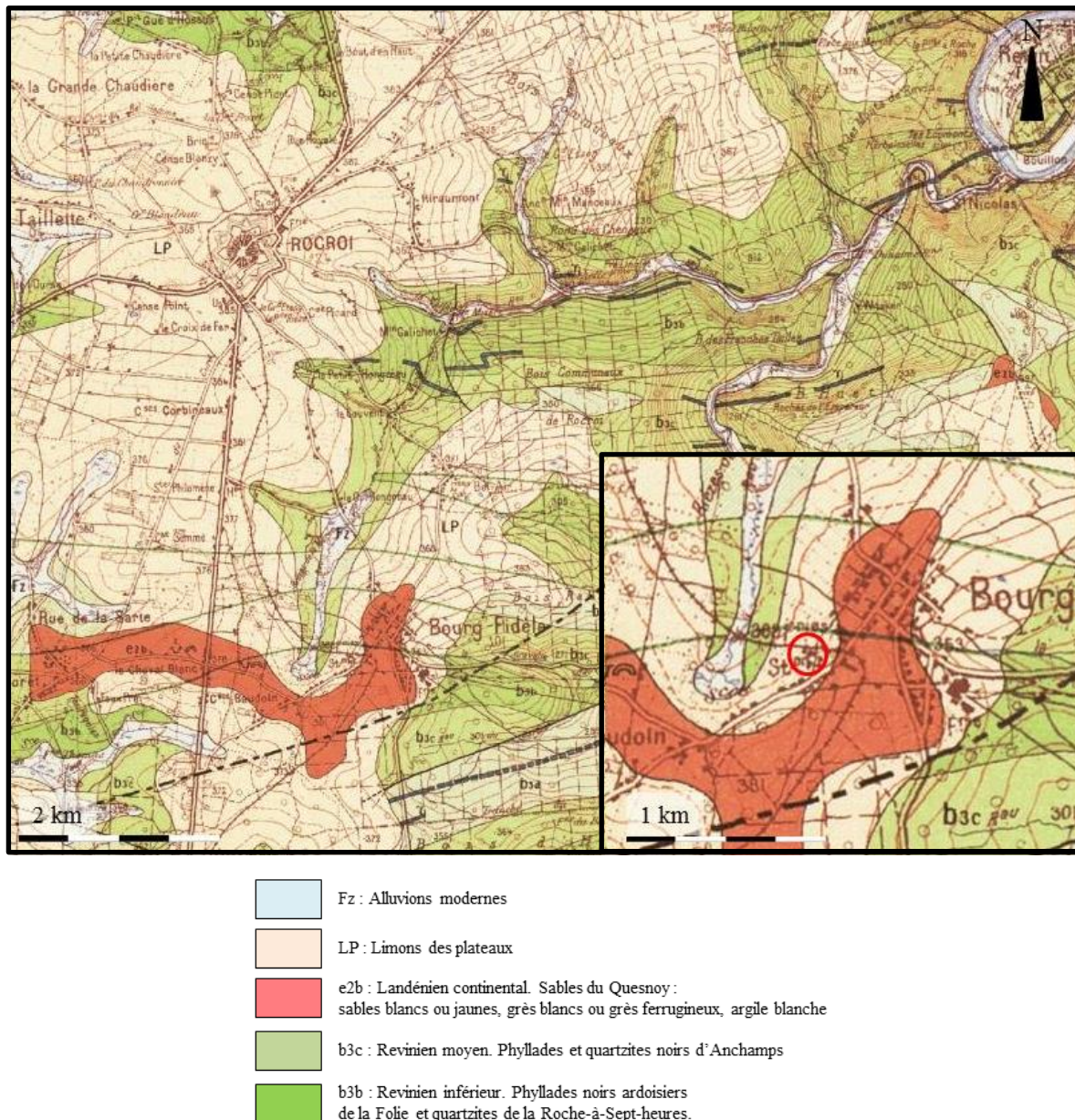


Figure II-2 : Contexte géologique des alentours de Bourg-Fidèle (extrait de la carte géologique de Rocroi 1/50000, BRGM ; Bonte et al., 1963). Le rond rouge représente l'emplacement de la zone d'étude.

Les principales sources de contamination sur la commune au cours de ces deux derniers siècles sont donc :

- la seconde fusion du fer : fonderies en activité sur l'ensemble de la commune de 1852 à 1968 (hauts fourneaux, utilisation de la fonte pour une deuxième fusion et la fabrication d'objets domestiques, transport des matières premières et des pièces de fonte via un chemin de fer complètement disparu aujourd'hui) et toutes les activités s'y rapportant (principalement l'émaillerie et la tôlerie) ;

- la seconde fusion du plomb : recyclage de batteries au plomb et activités préalables de Métal-Blanc de 1968 à aujourd'hui ;
- l'entreprise GALLOO FRANCE BOURG FIDELE dont les activités de ferrailleur sont peu connues (référencement sur BASOL très récent), de 1985 à aujourd'hui.

3.1. La seconde fusion du fer

Après la disparition brutale de la plupart des hauts fourneaux à bois au milieu des années 1860, la fonderie de première fusion est condamnée à s'éteindre. En raison de la proximité de la Lorraine, dont les hauts fourneaux produisent de la fonte au coke moins coûteuse, les entreprises ardennaises se reconvertissent alors dans la fonderie de seconde fusion.

3.1.1. Principe

L'appareil généralement utilisé pour la fonderie de seconde fusion est le cubilot (Chazé et Sanz, 1998). Dans cet appareil, la fonte est refondue et utilisée pour le moulage d'une grande variété d'objets (pièces pour les chemins de fer et l'automobile, articles de quincaillerie et de ménage, appareils de chauffage et sanitaires).

Les fontes sont essentiellement des alliages de fer, de 3-5% de carbone et d'autres éléments (Si, Mn, P, etc.). La classification actuelle se fait entre (i) fontes d'affinage, destinées à la conversion en acier et (ii) fontes de moulage, destinées à la fonderie de pièces diverses (Le Coze, 2008). La composition moyenne d'une fonte est de 3-4% de C, 0,5-2,5% de Si, 0,4-1% de Mn, 0-2% de P et moins de 0,12% de S. La fonte de première fusion est obtenue par réduction du minerai brut (roche riche en fer généralement sous forme d'oxydes comme l'hématite) dans un haut fourneau alors que la fonte de seconde fusion est obtenue par fusion des gueuses de premières fusions (les gueuses sont des masses de fonte brute de première fusion de quelques dizaines de kilos, grossièrement moulées, provenant d'un bas ou d'un haut fourneau). A l'époque, les retours de fonderie étaient ajoutés à ces gueuses. Divers éléments pouvaient être ajoutés dans la fonte en plus ou moins grande quantité afin de lui donner des caractéristiques spéciales : C, Cr, Cu, Sn, Mn, Mo, Ni, P, Si et S (Chazé et Sanz, 1998).

3.1.2. Pollution induite

Les principaux sous-produits obtenus lors de ces étapes sont les scories de réduction du fer et sont souvent dénommées « laitiers ». Elles sont recueillies le plus souvent à la base des hauts fourneaux ou des cubilots. En effet, pour obtenir du fer, les minerais (le plus souvent sous forme d'oxydes) sont traités avec du coke. Celui-ci fournit le carbone nécessaire à la réduction. Les minerais contiennent toujours une proportion plus ou moins importante de

gangue terreuse et le coke comporte également des matières minérales, les cendres. Toutes ces substances se retrouvent dans le laitier qu'il faut amener à l'état de fusion afin de pouvoir l'éliminer facilement. Cette opération nécessite l'addition de fondants car les laitiers sont beaucoup plus réfractaires que la fonte. Dans certains cas, on cherche aussi à fixer le soufre dans le laitier. La nature des minerais traités dans un haut fourneau conditionne la préparation du lit de fusion dont la composition est fixée au moyen d'additions calcaires (basiques) ou siliceuses (acides) suivant les cas (Le Coze, 2008).

Les pollutions induites par la seconde fusion du fer sont assez mal connues du fait que peu d'ETM sont nécessaires dans la fabrication de la fonte.

3.2. La seconde fusion du plomb

Depuis sa découverte par Gaston Planté en 1859, l'utilisation de la batterie plomb-acide n'a cessé de croître pour représenter aujourd'hui 99,9% des batteries utilisées dans l'automobile (Monier et al., 2014). Le plomb est un matériau facile à recycler et, à condition que les procédures adéquates soient mises en œuvre, le produit final (plomb de seconde fusion) n'est pas distinguable du plomb de première fusion provenant du minerai. Environ 47% du plomb consommé dans le monde proviennent de matériaux recyclés et réutilisés (Jolly et Rhin, 1994). L'avantage de ce recyclage est multiple :

- les matériaux recyclés sont faciles d'obtention par rapport au plomb de première fusion ;
- il ne nécessite que 35% à 40% de l'énergie nécessaire pour produire du plomb à partir du minerai ;
- il diminue la dispersion de Pb dans l'environnement et préserve la réserve de minerai (85% du plomb consommé peut potentiellement être recyclé).

Selon Jolly et Rhin (1994), 85% des batteries plomb-acide ont été recyclées en Europe en 1994. En France, d'après l'ADEME, 82% de ces batteries ont été recyclées en 2013 (Monier et al., 2014). Les deux principaux constituants recyclables sont le plomb et le polypropylène.

Depuis le début du 21^{ème} siècle, la production annuelle totale de plomb est stabilisée à environ 3 millions de tonnes (Fouassier et al., 2016). Cette industrie est potentiellement polluante en raison des émissions de gaz et de particules dans l'atmosphère ainsi que des scories qui résultent du processus de fonderie. Chaque année, à l'échelle mondiale, les industries de recyclage de batterie plomb-acide produisent 200000 tonnes de scories et plus de 280000 tonnes de résidus (gypse) provenant de la neutralisation de l'acide sulfurique.

3.2.1. La batterie plomb-acide et son recyclage

La batterie au plomb moderne est constituée de différents éléments dont la plupart sont recyclables :

- une coque en plastique faite de polypropylène ou de copolymères renforcés ;
- les plaques internes positive et négative en plomb. L'électrode positive (cathode) est constituée d'une pâte de dioxyde de plomb pur supportée sur une grille métallique, tandis que l'électrode négative (anode) est constituée d'une grille en alliage de plomb métallique contenant divers additifs élémentaires qui peuvent être Sb, Ca, As, Cu, Sn, Sr, Al et Se, et plus récemment Bi et Ag. Ces éléments sont ajoutés pour modifier la puissance de la batterie, augmenter la résistance à la corrosion, réduire le risque de surtension et augmenter la résistance interne ;
- les plaques synthétiques poreuses séparatrices qui sont généralement faites en polyéthylène renforcé (parfois remplacé par du PVC ou de la fibre de verre). Ces plaques sont immergées dans l'électrolyte liquide constitué de 35% d'acide sulfurique et de 65% d'eau et qui permet les réactions chimiques et la circulation du courant dans la batterie ;
- les bornes positive et négative de la batterie (en plomb) utilisées pour connecter la batterie au véhicule.

Dans le passé, les batteries étaient cassées ou fissurées pour drainer l'acide dans des fosses de rétention. Le maximum de plomb métallique et de pâte de plomb était extrait puis les résidus étaient enterrés ou brûlés afin de récupérer le plomb restant. Aujourd'hui, le processus a évolué et permet l'extraction du plomb avec une sécurité maximale.

Généralement, les batteries sont cassées, broyées et séparées automatiquement en divers matériaux sur site : pôles et grilles métalliques, carcasses, pâtes d'oxydes et de sulfures de plomb. L'acide est collecté et neutralisé avant d'être stocké ou réutilisé. Le plastique (environ 5% du poids de la batterie) est séparé pour récupérer le polypropylène et autres caoutchoucs. Les composants métalliques (environ 55% du poids de la batterie) sont également séparés pour la fonte. Les pâtes contenant des oxydes et des sulfures de plomb sont traitées afin d'éliminer le maximum de soufre (Jolly et Rhin, 1994).

Lors de l'étape de fusion, appelée procédé pyrométallurgique, les composés sous forme de plomb venant du broyage de la batterie sont réduits pour former du plomb métallique avec une faible quantité d'antimoine. Pour ce faire, les pâtes de plomb (oxydes de Pb, hydroxydes, carbonates et sulfates) sont fondues à environ 1200°C avec du coke ou un autre agent

réducteur riche en carbone, en hydroxyde de sodium (NaOH) ou en nitrate de sodium (NaNO_3) au sein d'un four rotatif afin d'éliminer les autres oxydes métalliques (Cu, Sn, As, Ag, etc.). Les sulfates provenant des batteries sont réduits en sulfures (NaFeS_2 , FeS , FeS_2 , Na_2S).

Ces fours sont exploités en permanence pour récupérer le plomb et arrêtés par intermittence pour retirer les scories. Ces scories contiennent principalement de la silice, des oxydes de fer et du plomb.

3.2.2. Pollution induite

Les matériaux généralement retrouvés sur d'anciens sites de recyclage de batteries sont des coques de batteries cassées, du plomb métallique, de la pâte de plomb sous forme de boue, des scories, des poussières et des particules riches en plomb, des oxydes de plomb, du PbSO_4 et de l'acide sulfurique. Ces pollutions sont émises de manière distincte pour chaque étape de production (Genaidy et al., 2009) :

- casse de la batterie : particules/poussières riches en plomb et en acide ;
- transport : particules/poussières riches en plomb ;
- réduction dans le four rotatif : particules/poussières contaminées en plomb, SO_2 , composés chlorés, scories riches en plomb ;
- affinage : vapeurs de plomb, SO_2 , particules/poussières riches en plomb, autres ETM tels que Cd, Zn, As, Sb et Cu ;
- autres sources : particules/poussières dues au stockage, fuite lors de la fonte et de l'affinage, eaux usées.

Le risque de contamination des milieux (air, sols, eaux et/ou sédiments) peut être très variable et dépend principalement de l'étape de production, de la production annuelle, de l'historique du site et du respect des normes environnementales par l'industrie.

a. Les scories

La répartition granulométrique des scories issues de la seconde fusion du plomb est très hétérogène. Celle-ci peut aller du bloc (quelques mètres) aux cendres fines (de l'ordre du μm). Les blocs sont principalement constitués de cristaux allongés de sulfures et d'un film superficiel de plomb métallique issu du fond du réacteur. Il y a une grande variabilité dans la composition chimique des scories qui dépend principalement de l'efficacité du procédé de pyrométallurgie utilisé. Les phases principales retrouvées sont du sulfure de fer alcalin (NaFeS_2) et son équivalent hydraté ($\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), du carbonate de sodium, du coke et du

plomb sous forme métallique ou de sulfure. Le Tableau II-1 donne la composition moyenne de scories mesurée par Coya et al., (2000).

Tableau II-1 : Analyse chimique de scories provenant du recyclage de batteries plomb-acide (Coya et al., 2000).

Elément / Composé	% massique
FeS	40-50
Na ₂ CO ₃	20-30
Coke	10-20
SiO ₂	4
Pb°	1-2,3
CaO	1
PbS	1
Cu	0,44
Sn	0,31
Zn	0,24
Ni	0,028
Sb	0,014

Selon Coya et al., (2000), ces déchets de fusion doivent être entreposés et humidifiés afin que les composés solubles qu'ils contiennent soient éliminés. Pour qu'ils ne présentent plus de risques environnementaux, une durée d'au moins 6 mois est nécessaire dans des conditions naturelles afin de lessiver ces composants solubles. Ces scories sont classées dans les déchets industriels dangereux. Il existe peu d'études sur les scories de seconde fusion du plomb. Certains auteurs ont néanmoins étudié la possibilité d'extraire le plomb contenu dans ces matériaux à l'aide d'EDTA pour le faire précipiter sous forme de PbI₂ et limiter les risques environnementaux qu'ils peuvent induire (Smaniotto et al., 2009).

b. Les particules fines

Les particules émises lors des différents processus de fabrication sont sans doute les rejets les plus impactants pour l'environnement. Suivant les sources d'émission, ces particules diffèrent par leur taille et leur composition et sont classées en plusieurs groupes en fonction de leur diamètre. Si celui-ci est inférieur à 10 µm, les particules sont appelées PM10. Les PM10 sont elles-mêmes divisées en 3 sous-groupes : les particules grossières (PM2.5-PM10, diamètre 2,5-10 µm), les particules fines (PM2.5, diamètre < 2,5 µm) et les particules ultrafines (PUF,

diamètre $< 0,1 \mu\text{m}$). Les particules fines et ultrafines peuvent être transportées sur de longues distances (dépendantes entre autres des vents dominants et de la hauteur de la cheminée de rejet) avant d'être déposées tandis que les particules grossières sont transportées sur de plus courtes distances et déposées dans l'environnement proche de l'industrie émettrice (Tadmor, 1971 ; Wu et al., 2014).

Les étapes de broyage, de fonte et d'affinage sont les trois sources de rejet majoritaires de ces particules fines. L'utilisation de filtres réduit l'émission totale de la fonderie mais ne stoppe pas toutes les particules de petites tailles (PM_{2.5}, PM₁, etc.). Ces filtres n'ont apparemment pas d'influence sur la spéciation de Pb et retiennent simplement les particules $> 10 \mu\text{m}$ (Sobanska et al., 1999). Comme l'ont démontré certaines études, ces particules de petite taille non retenues par les filtres sont très réactives du fait de leurs grandes surfaces spécifiques et peuvent contenir des composés fortement biodisponibles (Uzu et al., 2009 ; Uzu et al., 2011a). Plusieurs études ont déterminé les compositions chimique et minéralogique des particules retenues par des filtres d'usine en activité. Suivant les procédés et les lieux de prélèvements sur le circuit de refroidissement des gaz, la composition de ces particules est très variable. Certains auteurs (Ettler et al., 2005a ; Ettler et al., 2005b ; Ettler et al., 2008) ont montré que les composés les plus souvent retrouvés dans les rejets d'une usine de seconde fusion du plomb (résidus de contrôle de pollution de l'air) en République Tchèque et qui sont les plus susceptibles d'être émis étaient la caracolite ($\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$), le chlorure de potassium-plomb ($\text{KCl} \cdot 2\text{PbCl}_2$), la thénardite (Na_2SO_4), l'anglésite (PbSO_4) et la laurionite ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$). D'autres travaux ont été menés sur les particules fines retrouvées dans les filtres d'une usine de recyclage de batteries dans le sud de la France (Uzu et al., 2009 ; Uzu et al., 2010 ; Uzu et al., 2011a ; Uzu et al., 2011b ; Schreck et al., 2012). Les phases le plus souvent retrouvées dans le cadre de ces études sont la galène (PbS), l'anglésite (PbSO_4), la lanarkite ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$), l'oxyde de plomb (PbO), la cérusite (PbCO_3), la thénardite (Na_2SO_4), et le plomb métallique (Pb°). L'étude de leur évolution après une année montre que les espèces retrouvées sont $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (30-40%), $\alpha\text{-PbO}$ (20-30%), Pb-FeOOH (20-30%), $\beta\text{-PbO}$ (0-10%) et PbS (0-10% ; Uzu et al., 2011a). Il semble exister une différence de solubilité entre les phases émises dans l'environnement par la première et la seconde fusion du plomb (Ettler et al., 2005a ; Ettler, 2016). Les particules provenant de la première fusion du plomb sont plutôt insolubles (PbSO_4 , $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ ou PbS) alors que celles provenant de la seconde fusion du plomb ont une solubilité plus importante (PbCl_2 , KPb_2Cl_5 ou $\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$) (Ettler, 2016).

Le transfert de ces particules fines après dépôt sur des feuilles de plantes de différentes espèces a également été étudié (Schreck et al., 2011 ; Schreck et al., 2012 ; Uzu et al., 2010). Le plomb peut migrer de la surface de la feuille dans le tissu végétal (teneurs allant de 125 à 700 mg/kg de matière sèche) et y induire des nécroses. Les espèces minérales identifiées à la surface des feuilles par micro-spectroscopie Raman sont l'anglésite (PbSO_4), la lanarkite ($x\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$), l'hydro cérusite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) et la cérusite (PbCO_3 ; Uzu et al., 2010).

c. Dans les sols

Les sols impactés par des industries de recyclage de batteries au plomb renferment des teneurs en Pb total comprises entre la centaine de ppm et la centaine de milliers de ppm (Nedwed et Clifford, 1998 ; Ettler et al., 2005a ; Ettler, 2016). Les espèces retrouvées le plus souvent dans ces sols sont Pb° , PbSO_4 , PbS , PbO et PbO_2 . Dans certains sols carbonatés ou ayant été chaulés, la cérusite PbCO_3 , l'hydrocérusite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) ou encore la macphersonite $\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ peuvent être observées. Néanmoins ces phases carbonatées, ainsi que les phases chlorées telles que la caracolite ($\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$), sont plus rares du fait de leur solubilité importante. Ettler et al. (2012) ont en effet montré que ces espèces pouvaient être totalement transformées dans des sols acides pour former majoritairement de l'anglésite. Le Tableau II-2 liste les différentes formes minérales du plomb ayant été retrouvées sur plusieurs sites de recyclage de batteries au plomb aux Etats-Unis.

Tableau II-2 : Formes du plomb présentes sur différents sites de recyclage de batteries au plomb (Nedwed et Clifford, 1998).

Site	Espèces chimiques du plomb présentes	Références
United Scrap	PbSO_4 , PbO_x , Pb°	Schmidt, 1989
Arcanum	PbSO_4 , Pb°	Schmidt, 1989
C&R Battery	PbSO_4 , PbCO_3 , PbO_2 , Pb°	Schmidt, 1989
Lead Products Company	PbCO_3 , traces de PbSO_4 et de Pb°	Feng, 1996
Houston Scrap Company	PbCO_3	Chen, 1994
Houston Lead Company	PbSO_4 , traces de PbCO_3 et de Pb°	Nedwed, 1996

4. Conséquences des activités industrielles de Bourg-Fidèle

A l'heure actuelle, l'entreprise Métal-Blanc produit environ 25000 tonnes de plomb par an. Elle répond aux normes en vigueur et ses rejets atmosphériques ainsi que la qualité de l'air dans le village et les eaux souterraines sont contrôlés. Cependant, depuis le début de son activité jusqu'au début des années 2000, des impacts environnementaux ont été constatés par les riverains ainsi que par des organismes gouvernementaux ou privés. La DREAL, en charge de la surveillance du site, a fait appel à de nombreux intervenants depuis les années 1990 afin de contrôler, entre autres, la santé des riverains. En 1998, des analyses de sang ont été effectuées sur 95 enfants par l'Institut de Veille Sanitaire (InVS) dans le but de mesurer leur plombémie. Sur ces 95 enfants, 39 présentaient un taux supérieur à 70 µg de plomb par litre de sang. Un seuil d'intervention déclenchant une déclaration auprès des autorités sanitaires et des mesures de protections a été fixé en juin 2015 à 50 µg de plomb par litre de sang (ce seuil s'élevant auparavant à 100 µg.L⁻¹). Pour la majorité de ces enfants, l'entreprise Métal-Blanc a été ciblée comme la source de contamination principale, soit par contamination directe par les rejets, soit par contamination secondaire par l'intermédiaire d'un parent travaillant sur le site. En parallèle, des analyses de sols, de légumes, d'air, de nappes phréatiques et de sédiments ont été effectuées à la demande de la DREAL par des organismes tels qu'ANTEA, l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques), IRH Environnement, Atmo Champagne-Ardenne, ArcaGée, Bureau Veritas, GSC (Gestion des Sites et des Sols Contaminés) et Socotec. Plusieurs rapports techniques ont été rédigés par ces organismes depuis la fin des années 90 (liste non exhaustive) :

- Rapport ANTEA A 11797/A de mars 1998 : Diagnostic environnemental. Phase 1: Diagnostic initial du site et évaluation simplifiée des risques ;
- Rapport ANTEA A 13606/A de septembre 1998 : Diagnostic approfondi de l'usine et des abords ;
- Rapport ANTEA A 17453/A de septembre 1999 : Complément au diagnostic approfondi. Cartographie des teneurs en plomb dans les sols aux abords de l'usine ;
- Rapport ANTEA A 18531/A de décembre 1999 : Complément au diagnostic approfondi. Investigations sur les sédiments de l'Etang et du ruisseau de la Murée ;
- Rapport IRH(version non datée) : Prélèvements et analyses de sédiments dans le bassin hydrographique amont de la retenue de Whitaker, campagne du 37-30 décembre 1999, commentaires ;
- Rapport ANTEA A 19846/D de septembre 2000 : Evaluation Détaillée des risques ;

- Rapports INRA (Unité de Science du Sol et Gestion des Sites et Sols Contaminés) et GSC du 26 janvier 1999, 6 mai 2002, 30 septembre 2002, 30 janvier 2004, 4 avril 2005 et 17 mars 2007 : Suivi de la qualité des sols et des végétaux autour de l'usine Métal-Blanc ;
- Rapport bureau Veritas Métal-Blanc - Bourg-Fidèle/1467721/4/1-Révision 1-3 juillet 2006 : Dossier de demande d'autorisation d'exploiter. Exploitation de six nouvelles cuves d'affinage et d'une nouvelle unité de fabrication de baguette de soudure ;
- Rapport Bureau Veritas de juin 2007 : Bilan de fonctionnement décennal de Métal-Blanc (affaire n°146 77 33) ;
- Rapports annuels de GSC de 2007 à 2011 ;
- Rapport Socotec de décembre 2007 : Prélèvements et analyses de sédiments, dossier S240737/1-07/89594-20886378-R1/DB ;
- Rapport INERIS BCRD03-DRC06 de décembre 2008 (DRC-08-57041-14967A) : Améliorer les méthodes d'estimation prospective de l'exposition aux polluants des populations autour d'une Installation Classée pour la Protection de l'Environnement ;
- Rapport ArcaGée de 2009 : Interprétation de l'état des milieux. Synthèse actualisée des pollutions connues du site ;
- Cartographie effectuée par l'INERIS en 2012 : Teneurs en ETM dans le village de Bourg-Fidèle.

Un résumé non exhaustif de ces rapports et de l'ensemble des analyses effectuées ainsi que les différentes mesures sanitaires et environnementales prises au cours des dernières années est disponible dans le Tableau II-3.

L'INERIS a effectué de nombreuses analyses de sols dans le village de Bourg-Fidèle en 2008 et 2012. Les teneurs totales en plomb mesurées dans les sols environnant l'usine sont comprises entre 16 et 5400 mg.kg⁻¹ (Bonnard et al., 2008). De la même manière, des études sur les sédiments de la rivière « La Murée » ont mis en évidence des teneurs pouvant atteindre 7684 mg.kg⁻¹ de Pb et 81 mg.kg⁻¹ de Cd à proximité du rejet des eaux usées de Métal-Blanc (Foreau et Mauboussin, 2009). Enfin, des analyses des eaux extraites de piézomètres (6 forages) et de 5 puits se trouvant autour de l'usine et dans le village sont disponibles sur l'ADES (portail national d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines). Il semblerait néanmoins que les analyses pour les puits et celles pour les piézomètres ne soient respectivement disponibles que des années 1998 à 2000 et des années 1998 à 2012. Aucune information sur la profondeur de prélèvement n'est précisée, rendant l'utilisation et

l'interprétation des résultats difficiles. Cependant, des teneurs en Cd, Pb et Zn pouvant atteindre respectivement $260 \mu\text{g.L}^{-1}$, $244 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $10310 \mu\text{g.L}^{-1}$ ont déjà pu y être mesurées, la norme de potabilité des eaux (arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine) étant de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cd, $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour Pb et $5000 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour Zn.

Tableau II-3 : Résumé des études antérieures et des différentes mesures effectuées sur et autour du site de Métal-Blanc depuis les années 1990.

Sources de pollution	Mesures effectuées
Sédiments pollués de la Murée et des étangs connectés.	Sédiments encore en place à l'heure actuelle.
Sols contaminés (à l'intérieur et à l'extérieur du site).	Certains sols superficiels fortement pollués au plomb ont fait l'objet d'un remplacement par de la terre végétale.
Eaux pluviales et eaux usées traitées rejetées dans la Murée.	Fonctionnement peu performant de la station avant 1997-98. Rejets accidentels. Dépassements ponctuels des seuils autorisés.
Remblais.	Mise en place d'une géomembrane.
Stockage des scories.	A l'air libre avant la construction d'un bâtiment de stockage.
Fumées et poussières émises par les exutoires canalisés.	Rejets canalisés traités par des filtres à manches (filtres posés successivement). Dépassements ponctuels des seuils autorisés. Retombées dans le village.
Vecteurs de propagation	
Ruissellement des eaux pluviales.	L'augmentation des surfaces asphaltées fait que le ruissellement augmente. Les zones imperméabilisées du site sont nettoyées en permanence (après 1999).
Infiltration et percolation.	Infiltrations dans les sols superficiels. Le bêcheage des jardins favorise la dispersion verticale du plomb dans les sols.
Puits et piézomètres sur site.	Pollution des ouvrages par des poussières. Ouvrages encore en place aujourd'hui. Le puits de l'usine a été comblé dans les règles de l'art en janvier 2008.
Envols et ré-envols.	Diminution des envols depuis l'arrêt du stockage des scories à l'air libre.
Travailleurs.	Aspiration peu performante dans les ateliers d'affinage avant 1999. Vestiaires et douches non fonctionnels avant fin 1999. Contamination de l'extérieur via les vêtements et les chaussures des travailleurs (enfants).
Vents et pluies (retombées).	Climat local. Les vents dominants de secteur Sud-Ouest dispersent les fumées au dessus de Bourg-Fidèle.
Eaux superficielles.	L'écoulement des eaux superficielles permet le transfert des polluants dans tout le réseau hydrologique local.
Jardins potagers.	Arrêté municipal interdisant la consommation des produits issus des jardins potagers : limité aux abords du site. La consommation de végétaux contaminés provenant des jardins est à considérer comme un vecteur.
Champs et cultures.	Sols en culture pour alimentations humaine et animale. La consommation de denrées contaminées provenant des champs est à considérer comme un vecteur.
Impact sur la vie du village	
Aire de jeux (enfants).	Arrêté municipal interdisant l'accès à l'aire de jeux.
Puits privés.	Pollution des ouvrages par des retombées de poussières. Contamination par les eaux superficielles / souterraines. Utilisation pour arrosage des potagers.
Hommes.	Urbanisation sous les vents dominants. Cibles prioritaires justifiées par des plombémies élevées dans le village.
Animaux d'élevage.	Éloignement des zones d'élevage par rapport au site. Pâtures contaminées. 1997 : fonctionnement malgré l'arrêt des dispositifs de protection de l'environnement : rejet sans traitement d'électrolyte de batteries dans la Murée : intoxications de bovins, mort de poissons.
Écosystème aquatique.	Rejets des eaux traitées dans le ruisseau de la Murée. Faune quasi inexistante.
La Murée et système hydrologique aval.	Rejets des eaux traitées dans le ruisseau de la Murée. Faune quasi inexistante.
Faune et flore sauvages.	Problème des retombées (pollution des sols et des végétaux), consommation par les animaux. Consommation par l'homme (chasse, pêche, cueillette).

5. Zone d'étude

Une zone d'étude de 17 hectares a été définie dans le cadre de cette thèse (Figure II-3). Cette zone a été choisie en se basant sur les études de sol réalisées par les différents organismes depuis la fin des années 90 mais également en prenant en compte le mode d'occupation des

sols ainsi que la nature du sous-sol. Cette zone englobe l'usine mais également une partie des berges de « La Murée » dans laquelle les eaux usées étaient directement rejetées avant la mise en place de bassins de rétention sur le site.

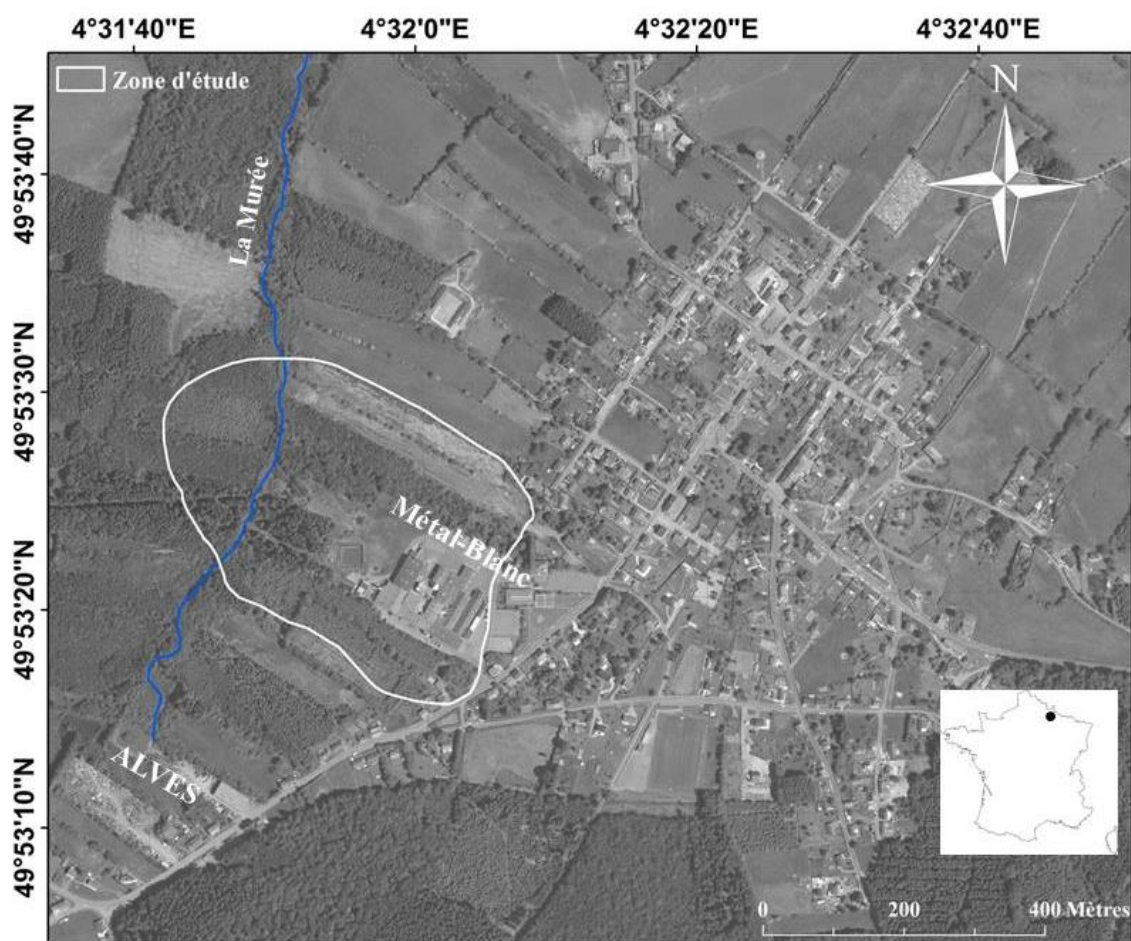


Figure II-3 : Localisation de la zone d'étude de 17 ha.

Chapitre III

Répartitions latérale et verticale de la contamination en ETM

Ce chapitre est découpé en trois parties dont deux ont donné lieu à des publications :

- la première traite de la validation d'une méthode de détermination des teneurs en éléments majeurs et traces dans les sols par fluorescence X portable ;
- la seconde traite de l'utilisation de cette méthode d'analyse pour cartographier la répartition latérale des ETM sur la zone d'étude et de l'utilisation d'une méthode géostatistique afin d'identifier leurs sources ;
- la troisième présente les six profils pédologiques pour lesquels la répartition verticale de la contamination ainsi que la mobilité des ETM ont été étudiées.

1. Comparison of Field Portable XRF and aqua regia/ICPAES soil analysis and evaluation of soil moisture influence on FPXRF results

Ce travail a donné lieu à une publication de rang A dans la revue « Journal of Soil and Sediments », volume 16, pages 438-448.

Résumé

De nos jours, la détermination des teneurs élémentaires des sols se fait majoritairement par des méthodes chimiques. Le sol, préalablement séché et tamisé à 2 mm, est minéralisé par une attaque acide (totale : tri-acide ou pseudo totale : eau régale) et la solution obtenue est analysée par ICP (ICP-AES ou ICP-MS). Cette méthode est longue et onéreuse. Depuis quelques années, une alternative à la voie chimique s'est développée grâce à la fluorescence X et a donné naissance à des appareils portatifs. Ces « Field Portable X-ray Fluorescence » (FPXRF) permettent des analyses rapides d'échantillons de sols.

L'article suivant présente les résultats de l'analyse de 215 échantillons de sols provenant du Niger et de France (Champagne-Ardenne) et présentant des caractéristiques physico-chimiques (teneurs en carbone organique et en carbonates, pH, etc.) différentes. Ces sols ont été analysés (1) par voie chimique *via* une attaque pseudo totale à l'eau régale suivie d'une analyse par ICP-AES et (2) par voie physique à l'aide d'un appareil de FPXRF (Thermo Scientific Niton XL3t 980 Geometrically Optimised Large area Drift Detector) avec un temps d'acquisition de 60 s par mesure. Les résultats obtenus avec les deux méthodes ont alors été comparés grâce à des méthodes statistiques.

Les relations entre ces deux méthodes présentent une forte linéarité pour 11 éléments (Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sn, Sr et Zn). Le cuivre, le plomb et le strontium présentent les meilleures relations entre les deux méthodes avec une pente proche de 1 et des R^2 supérieurs à 0,95. Pour d'autres éléments comme Ca ou Mn, les pentes sont assez éloignées de 1 (1,67 et

0,69, respectivement) mais les R^2 (0,97 et 0,89, respectivement) sont très significatifs et montrent la bonne relation entre les deux techniques. Sans doute à cause de la méthode de calibration d'usine de l'appareil FPXRF, la relation entre FPXRF et analyse chimique dans le cas de Fe et Zn n'est pas linéaire sur l'ensemble de la gamme de concentrations. En effet, on observe une rupture de pente à 10% pour Fe et 5000 mg.kg⁻¹ pour Zn. Pour chacun de ces éléments, deux régressions linéaires ont donc été établies et seront utilisées en fonction des concentrations dans le sol.

L'humidité du sol est connue pour fortement altérer la qualité des analyses par fluorescence X ce qui aboutit à une sous-estimation des teneurs mesurées. Afin d'estimer l'influence de l'humidité sur le signal de fluorescence X, de l'eau a été ajoutée en quantité variable (dépendante de la capacité de rétention du sol) dans chaque échantillon de sol jusqu'à saturation. Une première analyse par FPXRF a alors été effectuée. Les sols ont ensuite été laissés à l'air libre durant quelques jours pour réduire leur teneur en eau. Le taux d'humidité de chaque échantillon a alors été déterminé par pesée et une seconde analyse par FPXRF a été effectuée. La diminution du signal en fonction de la teneur en eau du sol a pu être décrite avec succès grâce à une loi de Beer-Lambert. Le coefficient d'atténuation obtenu pour chaque élément permet de prédire, par FPXRF, la concentration des sols secs à partir de la concentration des sols humides (avec des taux d'humidité pouvant atteindre 137%).

Cette étude a montré que la FPXRF peut être utilisée en routine en laboratoire sur des sols secs. De plus, grâce à une loi de Beer-Lambert et son facteur d'atténuation (propre à chaque élément), la perte de signal due à l'humidité du sol a pu facilement être corrigée et permet de s'affranchir de ce biais lorsque les mesures sont effectuées sur le terrain. Les résultats montrent que la FPXRF pourrait à l'avenir remplacer l'analyse chimique lorsque les objectifs de l'étude le permettent. Les limites de détection de l'appareil restent en effet assez élevées et ne permettent pas de déterminer des concentrations inférieures à 10 mg.kg⁻¹ pour la majorité des éléments.

“Comparison of Field Portable XRF and aqua regia/ICPAES soil analysis and evaluation of soil moisture influence on FPXRF results”

Arnaud Robin SCHNEIDER, Benjamin CANCES, Clément BRETON, Marie PONTHEU,
Xavier MORVAN, Alexandra CONREUX, Béatrice MARIN

Groupe d'Etude sur les Géomatériaux et les Environnements Naturels, Anthropiques et Archéologiques (GEGENAA, EA 3795),
Université de Reims Champagne-Ardenne, 2 esplanade Roland Garros, 51100 Reims, France

Keywords: FPXRF, soil, trace elements, water content.

Abstract

Purpose Field Portable X-ray Fluorescence (FPXRF) technology can offer a rapid and cost effective determination of the total elemental concentrations in soils. The aims of this study were (i) to test the capability of FPXRF to predict the element concentrations of a very large soil sample set and (ii) to assess the influence of soil moisture, known to strongly affect the quality of FPXRF analyses.

Materials and methods A large set of 215 soil samples were analysed for Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sn, Sr and Zn by ICPAES after aqua regia digestion and with a FPXRF analyser using a short acquisition time. Soil samples were then saturated with ultrapure water to test the influence of soil water content on FPXRF signal.

Results and discussion For all of the elements, the total concentrations obtained with ICPAES and FPXRF showed a very high degree of linearity, indicating that FPXRF can effectively predict element concentrations in soils. A Lambert-Beer law was successfully used to describe the decrease in the FPXRF concentrations with increasing soil moisture. The attenuation coefficient obtained for each element allowed us to satisfactorily predict the FPXRF concentrations of dry samples for water contents as high as 136.8 %.

Conclusions These results show that the effect of water on signal attenuation can be corrected and that FPXRF may gradually replace chemical methods for the analysis of environmental samples.

1.1. Introduction

In recent years, due to the development of field portable X-ray fluorescence (FPXRF), numerous studies have used X-ray fluorescence to determine element concentrations in environmental samples. This technique has been used in many scientific fields, such as soil

science, archaeology and mining (Potts et al., 1995; Papadopoulou et al., 2004; Scheid et al., 2009; Frahm, 2013; Gauss et al., 2013; Speakman and Shackley, 2013). This method features many advantages compared to chemical analyses. It is non-destructive, cost effective (compared to conventional laboratory methods) and offers an extremely rapid on-site determination of total elemental concentrations. With the new generation of FPXRF and more sensitive X-ray detectors, less than two minutes are necessary to simultaneously analyse a wide range of elements (Radu and Diamond, 2009; Weindorf et al., 2014). This technique is of peculiar use for the rapid mapping and delimiting of contaminated areas or ore areas (Argyaki et al., 1997; Hürkamp et al., 2009; Arenas et al., 2011; Higuera et al., 2012). Although numerous previous studies have reported that results obtained by FPXRF were strongly correlated with those obtained by chemical methods (Bernick et al., 1995a 1995b; Ramsey et al., 1995; Somogyi et al., 1997; Kilbride et al., 2006; Laperche and Billaud, 2008; Radu and Diamond, 2009), none have dealt with a sample set exceeding one hundred samples. Several parameters are known to affect the quality and the precision of FPXRF analyses: sample matrix, interfering elements, sample homogeneity, particle size (Clark et al., 1999; Kalnicky et al., 2001; Laperche, 2005; Binstock et al., 2008), and soil moisture (Ge et al., 2005a; Kido et al., 2006; Tjallingii et al., 2007; Parsons et al., 2013; Weindorf et al., 2014). The latter parameter is one of the most important sources of error, especially when the soil moisture is higher than 20% (Laiho and Perämäki, 2005). Soil water absorbs the primary X-ray radiation from the source and the characteristic X-rays of the analytes. This phenomenon results in an exponential decrease in characteristic X-rays (Ge et al., 2005a). Water also causes the primary radiation to scatter, increasing the intensity of scattered X-rays in the fluorescence spectrum. The magnitude of the soil moisture effect however depends on the studied elements. Indeed, certain authors have shown that heavier elements are, less influenced by soil moisture, in term of an exponential decrease in the signal (Ge et al., 1997; Ge et al., 2005a).

In this context, the objectives of this study were as follows:

- (1) To test the capability of FPXRF to predict the element concentrations of a very large soil sample set (215 samples) covering a wide range of concentrations and physicochemical properties. The concentrations of Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sn, Sr and Zn obtained by FPXRF were compared to those determined by emission spectroscopy (ICPAES) following aqua regia digestion. This chemical method was

chosen because it is widely used to determine the trace element concentrations in soils samples.

- (2) To evaluate the influence of soil moisture on FPXRF readings for each studied element and to establish moisture-correction equations to predict the actual concentrations in dry soil samples.

1.2. Material and methods

1.2.1. Soil samples and element concentrations

A total of 215 soil samples were collected from thirteen sites in temperate (Champagne-Ardenne, northeastern of France) and semi-arid areas (western Niger, Sahelian zone). The samples mainly corresponded to the topsoil horizons of the soil profiles. Among these soils, 57 were agricultural soils, 59 were vineyard soils and 99 were affected by direct or diffuse industrial pollution. The 215 soil samples possessed a wide range of physicochemical characteristics (Tableau III-1).

Tableau III-1: Element concentrations (mg.kg^{-1}) in soil samples obtained by aqua regia extraction/ICPAES analysis ($85 < n < 215$) and CaCO_3 and organic carbon contents (wt.%).

	n*	Mean	MIN	MAX	1st quartile	Median	3rd quartile
Ba	127	365.3	10.3	2112.5	41.4	177.7	470.8
Ca	127	142927	102.4	330000	89450	169300	201667
Cr	215	70.9	1.9	1817	27.4	46.9	70.4
Cu	214	302.9	0.5	8869	20.1	91.4	217.4
Fe	215	16215	1361	150800	4867	7380	20650
Mn	215	276.4	1.9	1528	119.0	159.0	363.1
Pb	215	347.0	1.3	9048	13.5	64.9	210.0
Rb	99	8.7	2.9	14.1	6.6	8.9	10.6
Sn	85	28.7	0.4	97.3	7.5	26.8	40.3
Sr	127	371.3	4.9	841.9	320.8	431.8	492.9
Zn	215	766.9	1.3	8839	62.1	215.3	699.3
CaCO₃	215	34.3	0.0	92.8	12.0	34.4	54.4
OC	215	4.0	0.1	23.7	1.6	3.2	5.3

* n is comprised between 85 and 215 because some element concentrations were below the detection limits for some samples.

The soil samples were air-dried or dried in a conventional oven at 40°C. The samples were then sieved using a 2 mm mesh stainless steel sieve and ground to a fine powder ($< 100 \mu\text{m}$) with an agate mortar and pestle. The major and trace elements concentrations were determined by ICPAES analyses following aqua regia digestion. Eleven major and trace

elements were studied: Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sn, Sr and Zn. The broad concentration ranges are presented in Tableau III-1.

1.2.2. FPXRF analyses

The basic principle of the X-ray fluorescence method is based on the excitement of the atoms in a sample by an X-ray beam. The inner shell electrons are ejected, causing electrons from higher shells to fill the vacancy. Each of these electron transitions yields fluorescent X-ray photons that are characteristic of that element. The analysis of the excited spectrum allows the quantification of the sample's elemental composition.

A portable Thermo Scientific Niton XL3t 980 GOLDD+ (Geometrically Optimised Large area Drift Detector) EDXRF (Energy Dispersive XRF) analyser was used. The analyser was equipped with a *silver anode* operating at a maximum of 50 kV and 40 µA. All analyses were performed with a portable test stand in the laboratory. The elemental concentrations were calculated via the built-in algorithm and a factory calibration (Soil Mode).

A 31 mm X-ray sample cup was filled with approximately 6 g of powdered soil and covered with 6 µm X-ray Mylar[®] film. The soil powder was compacted with an agate pestle to press the sample against the window film.

1.2.3. Reference materials and measurement time

The average deviation of the FPXRF technique was verified with four certified reference materials: San Joaquin (SRM 2709a) supplied by NIST (National Institute of Standards and Technology, USA; Mackey et al., 2010), RM Till-4, USGS SAR-M and RCRA 1 supplied by Niton (Tableau III-2). These materials are used worldwide for quality assurance by various laboratories involved in the determination of major, minor and trace element concentrations in soils. In this study, the concentrations were determined at five different times: 60, 90, 120, 180 and 240 seconds.

The average deviation is calculated for each element as follows:

$$Average\ deviation_{Elt} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{|C_{Ri}^{Elt} - C_{FPXRF}^{Elt}|}{C_{Ri}^{Elt}} \right] \times 100 \quad (1)$$

where n is the number of reference material values, C_{Ri}^{Elt} is the certified concentration of the element in the reference material Ri (Tableau III-2) and C_{FPXRF}^{Elt} is the concentration of the element determined using FPXRF.

Tableau III-2: Certified concentrations of the reference materials (mg.kg⁻¹).

	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Rb	Sr	Sn	Zn
RM Till-4	395	na	na	237	39700	490	50	161	109	na	70
SRM 2709a	979	19100	130	33.9	33600	529	17.3	99	239	na	103
USGS SAR-M	801	6100	79.7	331	29900	5220	982	146	151	2.8	930
RCRA 1	1000	na	500	na	na	na	500	na	na	na	na

na : not available

1.2.4. Water content

To assess the influence of soil moisture on FPXRF signal absorption, the 215 ground soil samples were saturated with ultrapure water (18.2 mΩ·cm) in the sample cups. The water content was calculated with the following equation:

$$\text{water content (\%)} = \frac{(\omega_w - \omega_d)}{\omega_d} \times 100 \quad (2)$$

where ω_w and ω_d are the weights of the wet sample and the dried sample, respectively.

The obtained gravimetric water contents ranged from 18 to 136%. The 215 soil samples were then air-dried for 2 days to reduce the moisture content to between 0 and 109%, depending on the samples. The samples were analysed after wetting and after 2 days of air-drying.

1.2.5. Statistical analyses

Statistical analyses were performed using Origin 9.0.0 and Xlstat 7.5.2.

a. Linear regression

For each element, a linear regression model was used to investigate the relationship between the concentrations obtained by aqua regia/ICPAES and those measured by FPXRF. The relationship produced a linear model:

$$y = ax + b + \varepsilon \quad (3)$$

where y is the FPXRF concentration, x the aqua regia/ICPAES concentration, b the intercept of the regression line, a the slope and ε the residual.

The determination coefficient (R^2) was employed as a quality assessment of the fit between the aqua regia/ICPAES and FPXRF data. The p -value was used to test the reliability of R^2 .

This value represents the probability of obtaining a relationship between the two variables assuming that they were not related.

To further assess whether the linear regression was a good predictor of the aqua regia/ICPAES data from the FPXRF results, the Mean Average Percentage Error (MAPE) was used:

$$MAPE = 100 \times \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| \quad (4)$$

This factor estimates the average percentage error given by the difference between the actual values and the fitted values predicted by the model. Because the least squares regression usually gives a larger weight to the high values, the Mean Average Percentage Errors of the four quartiles were calculated for each element to assess the influence of low concentrations on the MAPE.

b. Lambert-Beer law

The X-ray intensities emitted from the elements in the wet samples decrease with increasing water content due to the X-ray absorption effect of the interstitial water. According to Ge et al. (2005a), the decrease in the FPXRF results as a function of water content should follow the Lambert-Beer law:

$$\frac{C_{wet}}{C_{dry}} = e^{-\sigma\omega} \quad (5)$$

where C_{wet} is the FPXRF elemental concentration with a water content ω , C_{dry} is the FPXRF elemental concentration in the dry sample, and σ is the attenuation coefficient due to soil moisture.

1.3. Results and discussion

1.3.1. Effect of measurement time

Four reference materials were analysed with five different measurement times (60, 90, 120, 180 and 240 s). The average deviations for the 11 elements in the 4 reference materials are presented as a function of measurement time in Figure III-1. The average deviation was lower than 20% for Cr, Ba, Mn and Ca and lower than 10% for Rb, Fe, Pb, Cu and Sr. Zinc is the

only element for which the average deviation obviously decreased from 33.6% for 60 s to 25.1% for 120 s and then increased to 30.6% for 240 s. Chromium followed an opposite trend. However, for all elements, the average deviations for measurement times between 60 s and 240 s were similar. A Friedman test was used to compare the concentrations of the 11 elements obtained with the five measurement times. There were no significant differences between the 5 measurement times at the 5% significance level. These results are not consistent with those of Kilbride et al. (2006) or Laperche and Billaud (2008), who reported better accuracies with increasing measurement time. The larger silicon drift detector of the analyser used in this study might explain the non-significant differences between the five results. The results indicated that a count time of 60 s was appropriate for all analyses and was thus selected for this study. This length of time is similar or close to those used in certain recent works, e.g., 45 s in Radu and Diamond (2009) and 60 s in Weindorf et al. (2014).

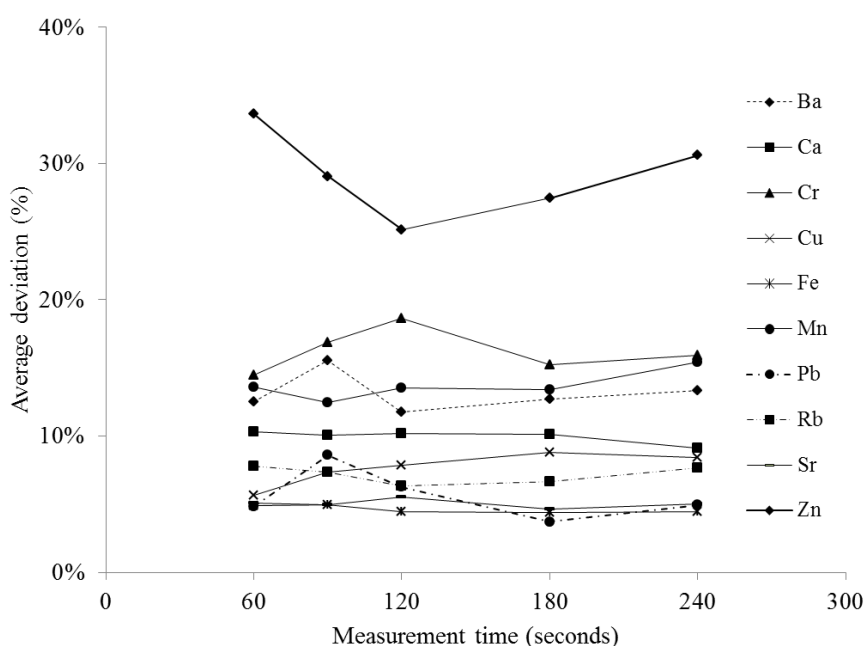


Figure III-1: Average deviation of FPXRF as a function of measurement time.

1.3.2. FPXRF vs. aqua regia/ICPAES concentrations

The results of the linear regressions between aqua regia/ICPAES and FPXRF data are presented in Tableau III-3 and Figure III-2.

Very satisfying correlations ($R^2 > 0.78$) were observed between the FPXRF results and aqua regia/ICPAES concentrations for Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sr and Zn.

Because linear regressions are influenced by high values, the prediction of low concentrations by the linear regression can be affected. For all studied elements, the MAPE of the first quartile was systematically the highest. This effect was particularly obvious for Ca and Sr because the distributions of their concentrations were not uniform (Figure III-2 b and k). Indeed, only a few soils were non-carbonated in our sample set. Consequently, the MAPE of the first quartile was very high (430.3% for Ca and 96.1% for Sr; Tableau III-3). In other words, low Ca and Sr concentrations are poorly estimated by these linear regressions. Contrary to the results for low concentrations, the R^2 and MAPE values of the second, third and fourth quartiles were 0.97 and < 11%, respectively, for Ca and 0.96 and < 9%, respectively, for Sr).

The concentrations of Cr and Mn were underestimated by the FPXRF compared to those determined by aqua regia/ICPAES, especially when the concentrations were high. The same trend was observed for Mn in Kilbride et al. (2006) with a dual isotope source.

The fitted linear model for the Ba data showed that the FPXRF overestimated Ba results at low concentrations (< 600 mg.kg⁻¹) and underestimated Ba results at high concentrations. However, the comparison of the aqua regia/ICPAES concentrations and the FPXRF results was acceptable even if the intercept (- 250.1) increased the MAPE of the first quartile.

For Rb and Sn, the determination coefficients were less satisfactory ($R^2 = 0.4695$ and 0.6715 , respectively). These results are explained by the low concentrations of these elements in our dataset. The differences between the aqua regia/ICPAES concentrations and the predictions by the linear regression were nevertheless acceptable for Rb and Sn (MAPE < 20.1%).

For Fe, two graphs are presented in Figure III-2. Figure III-2e, which includes all data, clearly shows a break in slope for Fe concentrations higher than 10%. When the data higher than 10% were removed (Figure III-2f), the value of the slope decreased from 1.56 to 0.97, and the MAPE improved significantly from 72.3 to 18.7%. The same trend was observed for Zn concentrations higher than 5,000 mg.kg⁻¹ (Figure III-2l). When only the data less than 5,000 mg.kg⁻¹ were taken into account (Figure III-2m), the slope, MAPE and R^2 values were better than those of the entire dataset (1.07 vs. 1.40, 17.4% vs. 127.3% and 0.9910 vs. 0.9567, respectively). These results for Fe and Zn are consistent with Laperche (2005), even though the breaks in slope were observed at different concentrations (6% for Fe and 1% for Zn). These differences are likely due to different factory calibrations between the used analysers. The breaks in slope could be corrected by manually calibrating the analyser instead of using the factory calibration, but this was not the purpose of this study. These results mean that the

Soil Mode of the FPXRF analyser used in this study is not suitable to precisely quantify very high Fe and Zn concentrations in soils.

For Fe ($< 10\%$), Pb, Sr and Zn ($< 5,000 \text{ mg.kg}^{-1}$) the regression lines were close to $y = x$. This outcome demonstrates that the FPXRF results are similar to the aqua regia/ICPAES concentrations and that the FPXRF analyser is a useful and satisfactory tool for determining element concentrations in soils. These results are consistent with those of Kilbride et al. (2006).

1.3.1. Influence of soil moisture on FPXRF

The influence of water content on the FPXRF measurements is presented in Figure III-3. The FPXRF concentrations exponentially decrease with increasing water content as demonstrated in previous studies (Ge et al., 2005a; Tjallingii et al., 2007). The attenuation of FPXRF concentrations due to water content was fitted using the Lambert-Beer equation (equation 5, Tableau III-4).

Many studies have already tested the effect of water on X-ray fluorescence but none have used as large a dataset as in the present study (Ge et al., 2005a; Kido et al., 2006; Tjallingii et al., 2007; Parsons et al., 2013; Weindorf et al., 2014).

Tableau III-3: Statistical parameters of the aqua regia/ICPAES and FPXRF data regressions for Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Fe (< 10%), Mn, Pb, Rb, Sn, Sr, Zn and Zn (< 5000 mg.kg⁻¹).

	Aqua regia/ICPAES		FPXRF		Significance of R ²	Slope	Intercept	MAPE			
n	concentration range (mg.kg ⁻¹)	concentration range (mg.kg ⁻¹)	Mean	Standard deviation				1st quartile	2nd quartile	3rd quartile	4th quartile
Ba	10.3 - 1471.1	71.6 - 1352.2	456.9	264.4	***	0.6126	250.1	34.8%	14.6%	15.2%	15.9%
Ca	102.4 - 330000.0	1397.0 - 551887.9	249058.2	148238.7	***	1.6750	9656.2	113.8%	430.3%	10.5%	4.5%
Cr	4.5 - 701.4	17.7 - 472.6	69.6	61.6	***	0.6592	17.3	33.7%	64.6%	25.4%	23.2%
Cu	2.3 - 8868.9	22.1 - 11664.0	414.7	1358.7	***	1.1851	-35.7	45.7%	120.0%	14.8%	16.2%
Fe	1360.9 - 150800.0	1206.6 - 265291.7	17980.8	36841.8	***	1.5599	-7313.5	72.3%	133.7%	82.6%	42.8%
Fe < 10%	1360.9 - 84400.0	1206.6 - 95256.7	12648.0	12471.0	***	0.9698	-204.9	18.7%	20.4%	26.2%	12.9%
Mn	63.0 - 1097.4	72.0 - 846.4	263.8	158.0	***	0.6932	67.1	19.5%	39.1%	12.6%	10.9%
Pb	1.3 - 9047.8	5.5 - 9181.5	381.6	1256.1	***	1.0633	0.3	22.9%	40.3%	20.5%	13.7%
Rb	2.9 - 14.1	8.5 - 44.6	27.0	7.2	***	1.9190	10.3	18.2%	34.3%	11.7%	14.8%
Sn	0.4 - 97.3	19.5 - 115.9	51.3	22.2	***	0.8244	22.6	20.1%	28.2%	16.4%	19.1%
Sr	4.9 - 841.9	6.7 - 835.0	380.8	205.5	***	0.9600	24.4	30.0%	96.1%	7.3%	6.8%
Zn	10.7 - 8838.5	14.3 - 14888.3	1064.1	2223.5	***	1.3980	-198.9	127.3%	407.9%	58.6%	21.9%
Zn < 5000 mg.kg ⁻¹	10.7 - 4602.1	14.3 - 5102.5	733.0	1019.8	***	1.0704	-10.8	17.4%	25.8%	20.8%	6.3%

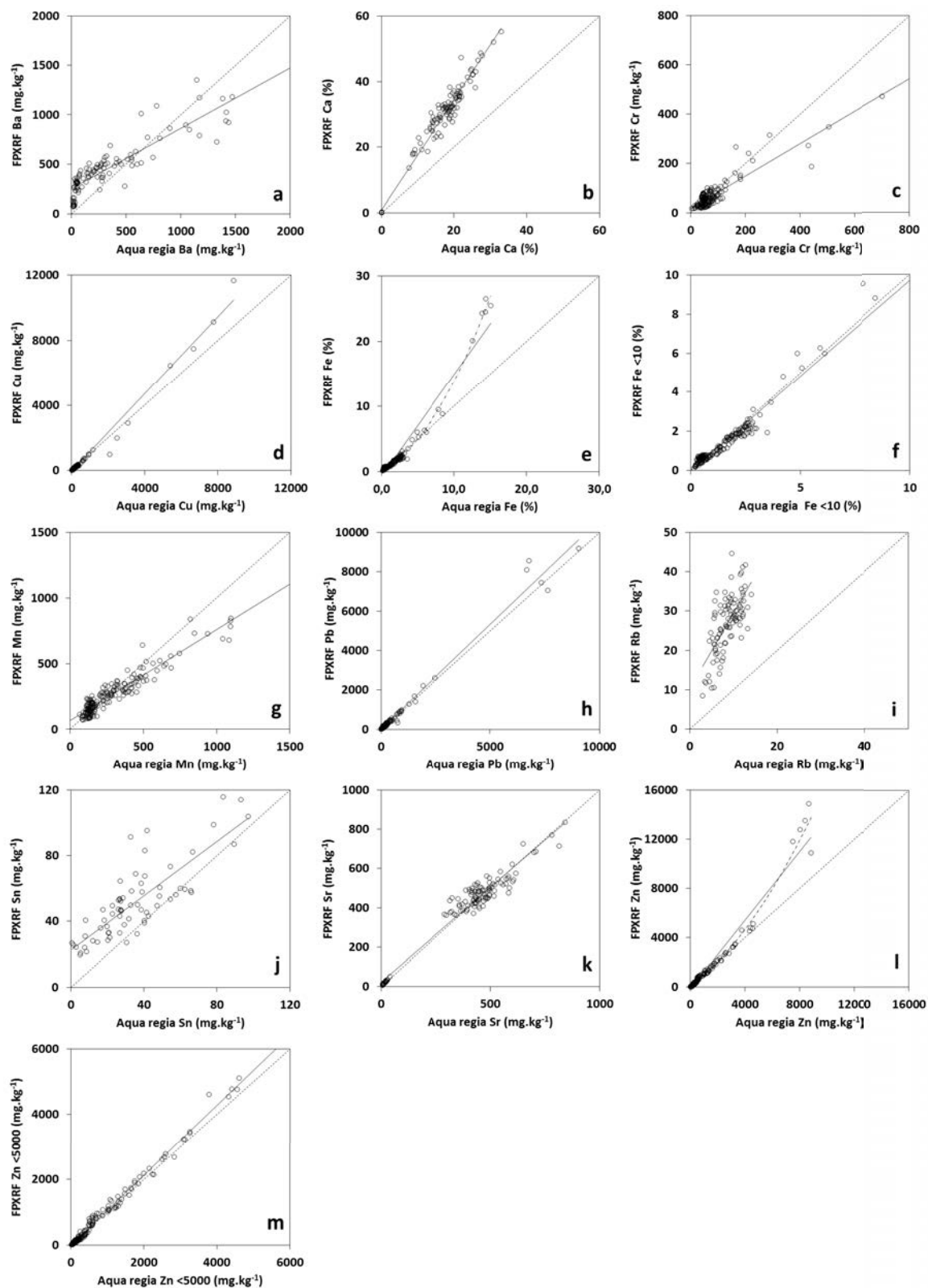


Figure III-2: Regression of FPXRF data versus aqua regia/ICPAES concentrations of a Ba, b Ca, c Cr, d Cu, e Fe, f Fe lower than 10%, g Mn, h Pb, i Rb, j Sn, k Sr, l Zn and m Zn lower than 5000 mg kg⁻¹. The regression lines (straight lines), the regression curves for Fe and Zn (curved lines) and the relation $y=x$ (dashed lines) are shown.

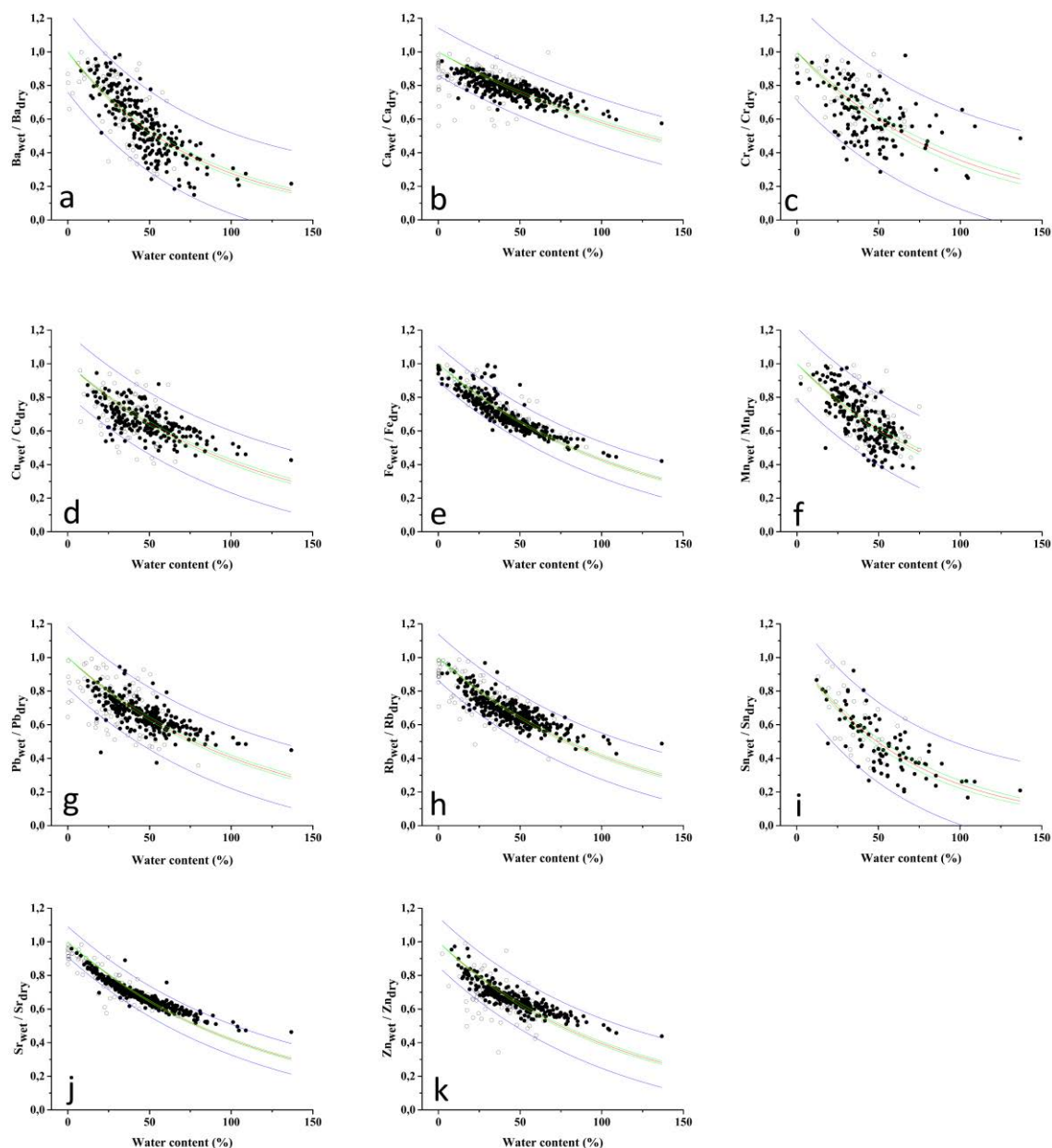


Figure III-3: Relationship between the attenuation of measured FPXRF concentrations (concentration of element i for wet samples normalised by the concentration for dry samples) and the water content. The *solid line* (in red) for each element are the regression curves calculated using Eq. (5) with confidence (in *green*) and prediction (in *blue*) bands (95%). The *open circles* correspond to the first quartile of the dataset.

Tableau III-4: Statistical parameters of FPXRF concentration attenuation ($C_{\text{wet}}/C_{\text{dry}}$) and water content regressions. σ : attenuation coefficient determined according to Eq. (5).

	n	$C_{\text{wet}}/C_{\text{dry}}$ (%)	Water content (%)	MAPE (%)	σ
Ba	319	99.8 - 14.9	0.0 - 136.8	40.6	1.28
Ca	421	99.7 - 56.1	0.0 - 136.8	4.9	0.55
Cr	172	98.5 - 25.0	0.0 - 136.8	20.4	1.03
Cu	299	96.0 - 40.6	7.7 - 136.8	11.3	0.88
Fe	414	99.3 - 42.1	0.0 - 136.8	5.4	0.85
Mn	271	99.5 - 38.1	0.0 - 74.8	13.6	0.99
Pb	366	99.2 - 35.8	0.0 - 136.8	10.7	0.90
Rb	419	98.7 - 39.4	0.0 - 136.8	7.8	0.89
Sn	119	97.5 - 16.7	12.2 - 136.8	20.6	1.41
Sr	422	98.3 - 46.4	0.0 - 136.8	5.0	0.87
Zn	349	99.1 - 34.3	2.3 - 136.8	8.8	0.93

The water content of the soil samples varied between 0% (several sandy soils were completely dried after 2 days) and 136.8% for saturated soils. The FPXRF concentration attenuations varied between 14.9% and 99.8% (Tableau III-4). To describe the influence of water content on FPXRF signal, Kido et al. (2006) used inverse functions to fit their data. These functions did not yield satisfactory results for our data set. The Lambert-Beer law better described the concentration attenuation due to water content in the samples (Tableau III-3). These results are consistent with previous observations (Ge et al., 2005a; Tjallingii et al., 2007; Parsons et al., 2013). Even at the higher moisture contents (up to 136.8%), the analyser was capable of measuring the concentrations of all the studied elements, with the exception of Mn. For this element, no FPXRF signal was detected when the soil moisture was greater than 74.8% (Tableau III-4).

The regression curves based on the Lambert-Beer law allowed us to determine the attenuation coefficient σ for each element (Tableau III-4). These coefficients are indicators of the water content influence on the FPXRF elemental concentrations. A high σ value for a given element indicates that an increase in water content caused a decrease in the observed FPXRF concentrations.

The FPXRF measurements of Ba, Cr and Sn were the most affected by an increase in water content (Figure III-3 a, c and i). Their σ values were the highest: 1.41, 1.28 and 1.03,

respectively, and their wet concentrations at the highest moisture content represented less than 25% of the dry concentrations.

The σ values for Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sr and Zn were similar, ranging from 0.87 (Sr) to 0.99 (Mn). These elements were less affected by the water content, and the attenuations in the FPXRF concentrations followed a similar trend (Figure III-3). The MAPE values were lower than 15% for all these elements (Tableau III-4). Calcium was the element for which the water caused the lowest attenuation of FPXRF concentrations, resulting in a σ value of 0.54.

No correlation was observed between the attenuation coefficients (σ) and the atomic numbers of the studied elements. Our results are not in agreement with previous studies (Ge et al., 2005a; Kido et al., 2006) that showed that the attenuation of XRF intensities associated with an increase in water content was greater for lighter elements. In the present study, the measurement of a light element, Ca, was the least affected by the soil moisture. The majority of our samples were carbonated and the mean aqua regia/ICPAES concentration of Ca was high (14.3%; Tableau III-1). The concentration attenuations for carbonated or non-carbonated samples were similar (data not shown), indicating that this result could not be explained by a concentration effect but could be due to the factory calibration and the built-in algorithm of the analyser.

For each element, the concentration in dry samples was calculated from equation (5) using the concentration measured in moist samples and the Lambert-Beer regression curves as follows:

$$C_{dry} = C_{wet} \times e^{\sigma\omega} \quad (6)$$

All the studied elements showed very strong correlations between moisture-corrected concentrations and dry sample concentrations ($0.91 < R^2 < 0.99$; Figure III-4 and Tableau III-5). The slopes of the regression equations for Ba, Ca, Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sn, Sr and Zn are very close to 1 (ranging from 0.90 for Mn to 1.05 for Sn). Only Cr exhibited a slope greater than 1 (1.30), indicating that the moisture-correction caused an overestimation of the dry sample concentration. Nonetheless, our results clearly indicate the feasibility of applying moisture corrections to predict the element concentrations of dry soil samples.

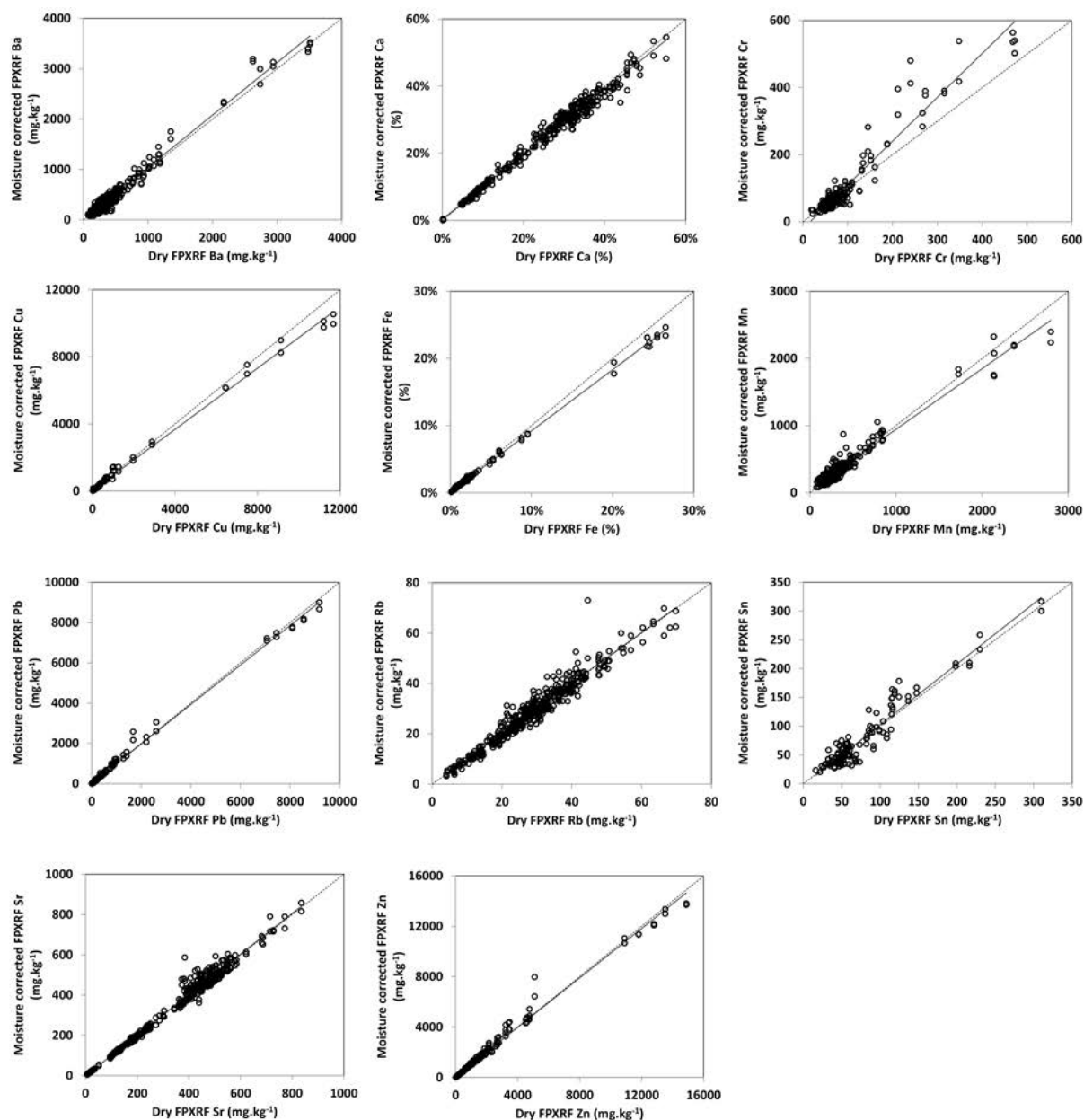


Figure III-4: Regression of moisture-corrected FPXRF concentrations versus dry sample FPXRF concentrations. The regression lines (*straight lines*) and the relation $y=x$ (*dashed line*) are shown.

Tableau III-5: Statistical parameter regressions of moisture-corrected FPXRF vs. air-dry FPXRF concentrations.

	n	R²	p-value	Slope	Intercept
Ba	350	0.9722	<0.0001	1.04	-5.5
Ca	430	0.9892	<0.0001	0.97	3722.5
Cr	186	0.9175	<0.0001	1.30	-20.3
Cu	308	0.9959	<0.0001	0.91	25.9
Fe	430	0.9983	<0.0001	0.91	907.9
Mn	308	0.9535	<0.0001	0.90	42.0
Pb	392	0.9961	<0.0001	0.98	15.7
Rb	429	0.9439	<0.0001	1.00	-0.1
Sn	119	0.9166	<0.0001	1.05	-3.0
Sr	430	0.9846	<0.0001	1.00	-1.2
Zn	354	0.9888	<0.0001	0.98	47.6

1.4. Conclusion

Ex situ FPXRF analyses of 215 samples showed that FPXRF is a powerful technique to rapidly determine concentrations of Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sn, Sr and Zn in complex environmental samples, such as soils, with various chemical compositions. The FPXRF results are strongly correlated to those obtained by ICPAES after aqua regia digestion, even though the correlations of certain elements (Fe and Zn) were less satisfactory when concentrations were high ($[\text{Fe}] > 10\%$; $[\text{Zn}] > 0.5\%$). This difference indicates that the built-in algorithms and factory calibrations of FPXRF analysers may affect the quality of the analyses in certain cases.

For each element, an increase in soil moisture caused a significant decrease in FPXRF concentrations that can be modelled using Lambert-Beer law. The decrease was significant for Ba, Cr, and Sn and less marked for Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sr, and Zn. Ca was the element for which the quantification was the least affected by an increase in the water content. Our results suggest that the FPXRF quantifications of major elements with concentrations greater than a few dozen per cent are less affected by increases in soil moisture. This issue has never been addressed in previous XRF studies. Further work on the influence of water content on major element quantification by FPXRF should be undertaken to clearly support these findings. This work was beyond the scope of this study because the concentrations of light elements (Al, Si, Na, Mg) were not measured with the FPXRF calibration used (Soil Mode).

Our results obtained from soil samples that span a wide range of physicochemical properties and soil moisture contents showed that the concentrations in soils can be quantitatively predicted using FPXRF and that the effect of water can be satisfactorily corrected. This method represents a serious alternative to chemical methods for the analysis of environmental samples.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Champagne-Ardenne region for a Ph-D grant to A. Schneider.

2. Multivariate spatial analyses of the distribution and origin of trace and major elements in soils surrounding a secondary lead smelter

Ce travail a donné lieu à une publication de rang A dans la revue « Environmental Science and Pollution Research » (DOI : 10.1007/s11356-016-6624-2).

Résumé

La zone d'étude, d'une surface totale de 17 ha, a été définie en se basant notamment sur les études antérieures effectuées aux alentours de l'usine. Des prélèvements systématiques des horizons de surface suivant un maillage régulier ont été effectués afin de cartographier la contamination en ETM. Au total, 247 échantillons de surface (0-5 cm) ont été prélevés (au centre de chaque maille), séchés à l'air puis tamisés à 2 mm au laboratoire. Ces 247 échantillons ont ensuite été analysés par FPXRF après validation de la méthode. Les résultats ont permis d'établir la répartition spatiale des teneurs totales en 9 éléments (Ca, Fe, K, Mn, Pb, S, Sn, Sr et Zn) sur l'ensemble de la zone d'étude. Cette cartographie a permis la sélection de zones d'intérêt pour la suite de l'étude en fonction des teneurs en ETM (et notamment en Pb) mais également en fonction de l'occupation du sol.

Sur la base de l'historique des activités du village, deux sources potentielles de contamination des sols ont été identifiées au sein de la zone : (1) une ancienne industrie de seconde fusion du fer (production de fonte) ayant fonctionné de 1902 à 1965 et (2) une usine de recyclage de métaux non ferreux toujours en activité actuellement : recyclage de câbles d'étain puis recyclage de batteries plomb-acide depuis 1968. Les objectifs de cette étude étaient :

- d'établir des corrélations entre éléments majeurs et éléments traces sur le site afin d'identifier leurs origines lithogénique et/ou anthropiques ;
- de discriminer les deux sources de contamination grâce à l'utilisation d'une méthode géostatistique (méthode MULTISPATI-analyse en composantes principales).

Des paramètres simples tels que le facteur d'enrichissement, le coefficient de variation ou l'asymétrie de la distribution des valeurs ont permis de différencier les éléments en fonction de leur origine lithogénique et/ou anthropique. L'ensemble du site d'étude a été fortement impacté par les ETM et notamment Pb, Sn et dans une moindre mesure Zn, les teneurs dans les sols pouvant respectivement atteindre 1,7%, 600 mg.kg⁻¹ et 413 mg.kg⁻¹. Du fait de leurs faibles facteurs d'enrichissement (proche de 1), Al, K, Mn, Si et Sr semblent plutôt d'origine lithogénique. Le soufre est le seul élément qui semble présenter une origine à la fois anthropique (acide sulfurique des batteries) et lithogénique (issu de la dégradation de la matière organique des sols).

Les trois premiers facteurs de l'analyse spatiale (MULTISPATI-PCA) ont permis d'expliquer 73,9% de la variabilité et ont conduit à la discrimination et à la cartographie des deux sources de contamination. Les facteurs 1, 2 et 3 correspondent respectivement à l'effet lithogénique, à l'impact de l'usine de recyclage de batterie et à l'impact de l'ancienne fonderie. L'aluminium, le potassium, le manganèse, le silicium, le strontium et le zinc sont corrélés négativement à l'axe 1 tandis que le soufre y est corrélé positivement. Cette différence s'explique par les teneurs en Carbone Organique (CO) plus importantes du côté ouest de la rivière, conduisant à des teneurs en S plus élevées. Le plomb, l'étain et le soufre sont fortement corrélés à l'axe 2 (coefficients de corrélation respectifs de -0,90, -0,73 et -0,77) et ont été associés à la pollution induite par l'usine de recyclage de batterie. Le fer, le calcium et dans une moindre mesure, le zinc, sont quant à eux corrélés à l'axe 3 de la MULTISPATI avec des coefficients de corrélation respectifs de 0,69, 0,67 et 0,41. Ces éléments ont été associés à l'ancienne fonderie de seconde fusion du fer ainsi qu'aux remblais (sables de fonderie) utilisés dans la construction de l'ancienne voie ferrée.

Cette étude a permis de montrer que la méthode MULTISPATI-PCA peut discriminer avec succès plusieurs sources de contamination ayant impacté des zones de surface de l'ordre de quelques hectares.

“Multivariate spatial analyses of the distribution and origin of trace and major elements in soils surrounding a secondary lead smelter”

Arnaud R. SCHNEIDER^{a*}, Xavier MORVAN^a, Nicolas P.A. SABY^b, Benjamin CANCES^a, Marie PONTHEU^a, Maxime GOMMEAUX^a, Béatrice MARIN^a

^a *Université de Reims Champagne-Ardenne, GEGENAA, EA 3795, 2 esplanade Roland Garros, 51100 Reims, France.*

^b *INRA, US 1106 Infosol, F 45075, Orléans, France*

Keywords: Heavy metals; lead smelter; sources; topsoil; MULTISPATI-PCA; geochemical mapping.

Abstract

Major and trace elements in soils originate from natural processes and different anthropogenic activities which are difficult to discriminate. On a 17 ha impacted site in northern France, two industrial sources of soil contamination were identified: a former iron foundry and a current secondary lead smelter. To discriminate and map natural and anthropogenic sources of major and trace elements on this site, the rarely applied MULTISPATI-Principal Component Analysis (PCA) method was used. Using a 20 m x 20 m grid, 247 topsoil horizons were sampled and analysed with a Field Portable X-Ray Fluorescence analyser for screening soil contamination. The study site was heavily contaminated with Pb and to a lesser degree with Sn. Summary statistics and Enrichment Factors allowed the differentiation of the main lithogenic or anthropogenic origin of the elements. The MULTISPATI-PCA method, which explained 73.9% of the variability with the three first factors, evidenced strong spatial structures. Those spatial structures were attributed to different natural and artificial processes in the study area. The first axis can be interpreted as a lithogenic effect. Axes 2 and 3 reflect the two different contamination sources. Pb, Sn and S originated from the secondary lead smelter while Fe and Ca were mainly derived from the old iron foundry activity and the old railway built with foundry sand. This study demonstrated that the MULTISPATI-PCA method can be successfully used to investigate multi-contaminated sites to discriminate the various sources of contamination.

2.1. Introduction

Trace elements (TEs) in soil originate from natural processes (weathering of parent material) and from anthropogenic sources (mining, smelting, traffic or agricultural practices). After their deposition, they can be transferred to other compartments such as water and the food chain and can indirectly harm human health (Alloway, 2013). In recent decades, elevated levels of TEs in soils have attracted more and more attention (Arrouays et al., 1996). In Europe and throughout the world, this threat has led to the development and implementation of numerous national programmes for determining the baseline levels of TEs in soils (Morvan et al., 2008; Reimann et al., 2012; De Caritat et al., 2012; Reimann et al., 2014).

At the beginning of the twentieth century, the cast iron industry greatly impacted the north of France. Iron smelter and foundry rejects (i.e., waste moulding and core sands) led to high Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Pb, Mn and Zn contents in soils (Remon et al., 2005; Schulin et al., 2007). Currently, secondary lead and zinc smelters are one of the most common sources of TEs in the environment (Fernandez-Turiel et al., 2001). Previous studies reported high Pb contents in agricultural topsoils around a former Pb-smelter plant near Cordoba city (Salazar et al., 2012; Salazar and Pignata, 2014), or high concentrations of Zn, Pb and Cd near lead and zinc smelters in the north of France (Sterckeman et al., 2000; Douay et al., 2008; Fritsch et al., 2010). In the particular case of lead-acid battery recycling, different stages of the process such as crushing, fusion, reduction or refining are responsible for emissions of various metals and compounds. Metallic lead (Pb), anglesite (PbSO_4), lead oxide (PbO) and cerussite (PbCO_3) are the predominant species found in the vicinity of lead recycling plants (Sobanska et al., 1999; Uzu et al., 2011a). Some TEs used as additives, such as Sb, As, Cd, Cu, Se, Zn and Sn, are present as grid hardening agents or are added to give specific characteristics to the lead ingots and are also usually found in this environment at much lower concentrations than lead (Nedwed and Clifford, 1998; Cecchi et al., 2008; Schreck et al., 2012). These dust emissions can be transported over long or short distances, depending on the stack height (Tadmor, 1971; Wu et al., 2014). Even if contaminated sites are often impacted by several contamination sources, earlier studies have not been able to discriminate former and current industrial contamination in a small area. Most studies identified industrial, agricultural, domestic and traffic pollution (Lu et al., 2010; Sun et al., 2013; Cai et al., 2014; Gu et al., 2014), but no study managed to specifically discriminate specific industrial contamination.

Geostatistical tools facilitate modelling and displaying the spatial distribution of chemical elements in a complex soil environment (Einax and Soldt, 1999). The study area can be small

(a few square kilometres; Carlon et al., 2001; Li and Feng, 2012; Wang et al., 2012; Baceva et al., 2014), medium (a hundred square kilometres; Xie et al., 2011; Cheng et al., 2013; Cai et al., 2014) or very large, such as an entire country such as France (Saby et al., 2011), Norway (Nickel et al., 2014) or Italy (Cicchella et al., 2015). In the same way, the number and the density of sampling points, ranging from a few dozen (Karim et al., 2014) to several thousand (Saby et al., 2009; Yuan et al., 2015), depend on the objectives of the study.

The study of the multivariate distribution of TEs, based on GIS techniques and multivariate statistical analysis, can evidence the correlation between elements and discriminate contamination sources. Correlation Analysis (Lu et al., 2010; Akbar Jan et al., 2010; Yuan et al., 2013) and Principal Component Analysis (PCA) have been the most widely used methods for identifying the origin of contaminants and discriminating natural and anthropogenic contributions (Facchinelli et al., 2001; Nanos and Rodriguez Martin, 2012; Cheng et al., 2013; Cai et al., 2014; Liu et al., 2014). Depending on the complexity of the contamination, PCA can explain a high percentage of the total variance with only two factors (Thavamani et al., 2012), or with more than five factors (Lu et al., 2010; Anju and Banerjee, 2012). Nevertheless, these methods were not designed to address spatial data. A better adapted method for studying the spatial dependence functions among the soil properties at different spatial scales is Factorial Kriging Analysis (FKA; Goovaerts, 1992; Bourennane et al., 2003). This method combines classical multivariate analysis and a geostatistical approach. It aims to map a set of components that reflect the main features of the multivariate information for different spatial scales (Sollitto et al., 2010; Lv et al., 2013; Lv et al., 2014). Another helpful tool for contaminated soils is the Enrichment Factor (EF), which can be calculated with a reference element such as Fe (Li and Feng, 2012), Mn (Yongming et al., 2006) or Al (Lu et al., 2009; Chen et al., 2014) and is obtained from the concentration ratio between the upper and underlying horizons (Facchinelli et al., 2001; Franco Uria et al., 2009) or from the natural background of the region (Yuan et al., 2013; Baceva et al., 2014). This parameter has been widely employed to estimate the degree the soil is impacted (naturally or anthropogenically) with elements.

The MULTISPATI-Principal Component Analysis (PCA) method (Dray et al., 2008) takes spatial relations directly into account and was specifically designed to identify spatial structures. This approach has been successfully used in France to perform an analysis of the distribution of TEs contents over the entire French territory (Saby et al., 2009). Arrouays et al. (2011) compared the performance of the classical PCA and the MULTISPATI-PCA on a

dataset of soil properties at the scale of France. They showed that MULTISPATI-PCA is an interesting tool to detect and map regional trends in France in the distribution of topsoil characteristics.

In this study, we investigated the relevance of this rarely applied multivariate spatial analysis in the north of France in the vicinity of a contaminated site potentially contaminated by two industrial activities: an old iron foundry and a current secondary lead smelter. This work aimed at discriminating the chemical impact of each source on the surrounding soils. To reach this objective, topsoils were analysed with a Field Portable X-Ray Fluorescence (FPXRF) analyser to assess soil contamination. Statistical tools such as EF were used to identify the relationships between chemical elements. MULTISPATI-PCA was then used to discriminate and map the lithogenic and anthropogenic sources of elements and to distinguish elements originating from the iron foundry and those from the secondary lead smelter.

2.2. Material and methods

2.2.1. Site description and soil sampling

The study area includes a secondary lead smelter, which is still actively used to date, and its surroundings in the north of France (Ardennes). The annual mean temperature is approximately 8.5°C, and the average annual rainfall is 1051 mm. The present factory was built on an old iron foundry which was active from 1902 to 1965. The main smelter activity was the recycling of Sn cables and Pb dross from 1968 to 1978. Since 1978, the entire Pb production was made with the recycling of lead-acid batteries. Today, the production capacity of the factory is approximately 25,000 tons of Pb per year. The secondary lead smelter and, earlier, the iron foundry greatly impacted the surrounding environment from the beginning of their activities until the 2000s: technical reports noticed soil and water contamination and high lead concentrations in children's blood (InVS, 2002; Foreau and Mauboussin, 2009).

The investigated area is approximately 17 ha and includes several land uses such as grasslands, natural forests and, in the southern part of the site, a forty-years-old planted forest (Figure III-5). The area is separated into two parts because the industry has tarred all of its grounds and the West-Northwest part of the site was completely disturbed following a storm in 2010. A small river, where wastewaters of the factory were rejected until the 1990s, flows from SSW to NNE (Figure III-5).

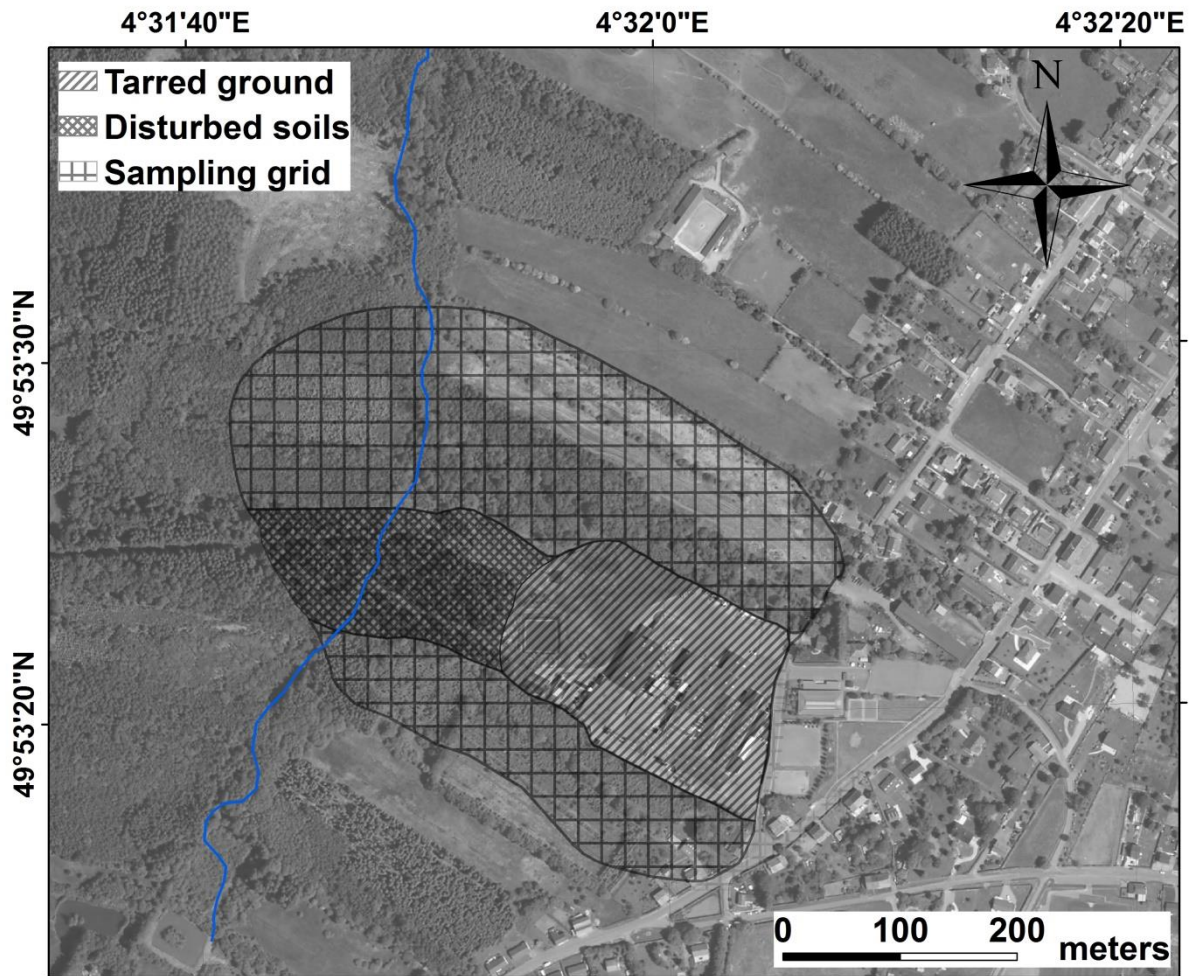


Figure III-5: Study area in the Northern of France (Ardennes) with the land uses and the 20 m x 20 m sampling grid. Source of the aerial photographs (IGN, 2010).

Six soil profiles were performed on the study area. The soils are acidic (pH 4-5). Based on these profiles, on the east side of the river, soils are luvic cambisols (IUSS Working Group WRB, 2007), and are developed on loam of the Quaternary. On the west side of the river, soils are hydromorphic and have higher organic matter and clay contents. They are gleysols (IUSS Working Group WRB, 2007) developed on altered black shales of the Upper Cambrian. Organic carbon (OC) was analysed in 30 topsoil samples in the study area (data not shown) and the concentrations on the east and west sides of the river ranged between 54 and 125 g.kg⁻¹ and 234 and 297 g.kg⁻¹, respectively.

In July 2013, 247 topsoils (0-5 cm) of the 20 m x 20 m grid were sampled (Figure III-5). For each sample, a volume of 20 x 20 x 5 cm was taken. The litter, roots, grass and leaves were removed to keep only the organo-mineral horizon. All of the soil samples were stored in polyethylene bags and transported to the laboratory. The locations of sampling points were

recorded by a Thales Mobile Mapper hand-held global position system (GPS) with 1 m precision.

2.2.2. Analytical methods

The soil samples were air dried for two weeks and were sifted through a plastic sieve with 2 mm mesh and quartered to obtain 6 g.

Chemical composition of the soil samples was determined using a portable Thermo Scientific Niton XL3t 980 GOLDD+ (Geometrically Optimised Large area Drift Detector) EDXRF (Energy Dispersive XRF). The analyser was equipped with a silver anode operating at a maximum of 50 kV and 40 μ A. All analyses were performed with a portable test stand in the laboratory. A 31 mm X-ray sample cup was filled with approximately 6 g of soil and covered with 6 μ m X-ray Mylar[®] film. The soil was compacted with an agate pestle to press the sample against the window film. The concentrations of Al, Ca, Fe, K, Mn, Pb, S, Si, Sn, Sr, and Zn were obtained with a measurement time of 80 s per sample. Standard samples were analysed to provide quality control. The accuracy and the precision of the Field Portable XRF (FPXRF) technique was verified with five certified reference soils: San Joaquin soil (SRM 2709a) supplied by National Institute of Standards and Technology (NIST, USA)(Mackey et al., 2010), RM Till-4, USGS SAR-M and RCRA 1 supplied by Niton and the CRM 141R. The ranges of the reference soil samples were (in mg.kg⁻¹): Al (20400-73700), Ca (6100-93200), Fe (27300-39700), K (14500-29400), Mn (490-5220), Pb (17.3-982), S (not available), Si (303000-467400), Sn (not available), Sr (109-524) and Zn (70-930). The precision was done by analysing in duplicate the reference samples. The average deviations for the elements were calculated as in Schneider et al. (2016a) as follows:

$$Average\ deviation_{Elt} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{|C_{Ri}^{Elt} - C_{FPXRF}^{Elt}|}{C_{Ri}^{Elt}} \right] \times 100$$

where n is the number of reference material values, C_{Ri}^{Elt} is the certified concentration of the element in the reference material Ri and C_{FPXRF}^{Elt} is the concentration of the element determined using FPXRF. The average deviations and precisions were 56.8% and 4.1% for Al, 6.7% and 3.7% for Ca, 3.0% and 1.0% for Fe, 8.9% and 1.2% for K, 21.6% and 3.4% for Mn, 10.1% and 6.9% for Pb, not available for S, 38% and 1.5% for Si, not available for Sn, 8.4% and 1.5% for Sr and 12.0% and 7.3% for Zn. The high average deviations for Al and Si are consistent with values reported by Hall et al. (2014) who showed that the 6 μ m Mylar[®]

transmittance for both elements was respectively 44-46% and 54-61%. To assess the impact of 6 µm Mylar[®] film on our dataset, we measured the transmittance for Al and Si using five reference soil samples lined with this film. As the transmittances are similar (Al: 47% +/- 1% and Si: 67% +/- 3%) regardless of the content, Al and Si contents are underestimated but proportional to the actual contents.

2.2.3. Contamination assessment methods

Coefficients of variation (CV), skewness values and the Enrichment Factors (EF) were calculated using the original dataset. The coefficients of variation and the skewness values were used to highlight the spatial distribution of the element concentrations in the study area (Saby et al., 2006; Dayani and Mohammadi, 2010; Li and Feng, 2012; Romic et al., 2012). A distribution is considered highly positively skewed when the coefficient of skewness is much higher than 1 (Webster and Oliver, 2007). The Enrichment Factor was used to identify a natural or anthropogenic enrichment in the study area (Chester et al., 1999; Kartal et al., 2006; Yongming et al., 2006; Lu et al., 2009) and was calculated as follows:

$$EF = \frac{\left[\frac{C_x}{C_{ref}} \right]_{sample}}{\left[\frac{C_x}{C_{ref}} \right]_{background}}$$

where C_x is the concentration of the element of interest and C_{ref} is the concentration of the reference element. The element contents of the local background were estimated following the method of Baize and Sterckeman (2001) with 6 deep samples (> 40 cm) representative of the different soils distributed throughout the study area. The reference element must show little variability of occurrence in the study area (Reimann and De Caritat, 2005; Loska et al., 1997). Al, Fe, K, Si, Sr or Ti are usually used as reference element (Meza-Figueroa et al., 2007; Li and Feng, 2012). In this study, Ti was selected as the reference element because it has the smallest CV (16.7%, data not shown). As EF is calculated as a ratio of element contents, it is relevant to use and discuss Al and Si EF despite their underestimation. Based on Sutherland (2000), five contamination categories were recognised: $EF < 2$ (depletion to minimal

enrichment), $EF = 2 - 5$ (moderate enrichment), $EF = 5 - 20$ (significant enrichment), $EF = 20 - 40$ (very high enrichment), and $EF > 40$ (extremely high enrichment).

2.2.4. Multivariate spatial analysis

a. MULTISPATI-PCA

The mathematical development and the implementation of the MULTISPATI-PCA, was fully described by Dray et al. (2008). This method accounts for the spatial position of sampling sites through a neighbouring relationship between sites. In this study, we calculated the connectivity matrix by considering the relation with the 8 closest neighbours of every site (the one-step chess king's move).

The advantage of MULTISPATI-PCA over a classical PCA is that MULTISPATI-PCA sample scores or principal components maximize the spatial autocorrelation between sites, while conventional PCA principal components maximize the inertia (i.e. the sum of variances). Arrouays et al. (2011) already evidenced that MULTISPATI-PCA overcomes PCA to detect and map trends in the multivariate distribution of topsoil characteristics. MULTISPATI principal components are therefore “smooth” and show strong spatial structures on the first few axes, while PCA scores can be rough, smooth, or mixed and can show spatial structures on any axis (even distant ones). On the same way, FKA is suitable for providing quantitative measurement of complex interactions between soil properties, but it is strongly dependent on the goodness-of-fit (in the least-square sense) of the Linear model of Co-regionalization (LMC). Moreover, by fitting a LMC, one implicitly assumes that all the soil properties studied are generated by the superposition of the same set of independent physical processes acting at N different spatial scales (Goovaerts et al., 1993). At each scale, the correlation structure can be analysed by using one or another method of factor analysis to extract what is supposed to be spatial distribution. An important step is therefore to select the N scale with $N > 1$ which cannot be always a realistic assumption. As different patterns at different scales were not identified in our study area, FKA was not relevant for this study.

b. Mapping technics

In this study, MULTISPATI-PCA was combined with geostatistics to map effective displays of spatial patterns of the principal components (Thioulouse et al., 1995). Full details for the geostatistical interpolation are given in Webster and Oliver (2007). We therefore present an outline of our methodology below.

The spatial correlation structure of the principal components of the MULTISPATI-PCA was described by a Matérn function which was fitted by the method of moments using the iterative weighted least squares algorithm (Cressie, 1985). Indeed, the Matérn function had a smoothness parameter that gave this function flexibility for modelling the spatial covariance, particularly for small distance. Minasny and McBratney (2005) described in greater detail the different forms the Matérn function can take. The existence of spatial hot-spots of TEs is well known in geochemical mapping which justified the use of robust geostatistics (Lark, 2002). Therefore a robust Dowd estimator was used instead of the classical Matheron's one so that the model of the underlying variation was not overly influenced by these hot-spots (Dowd, 1984). Finally, the map of the scores of each axis was produced by ordinary kriging.

The validity of the fitted geostatistical models was assessed in terms of the standardized squared prediction errors (SSPE) using the results of a leave-one-out cross validation. If the fitted model was a valid representation of the spatial variation of the soil property, the mean of the SSPE had to be close to 1 and the median close to 0.455 for a fair assessment of uncertainty (Lark, 2002). At some sites, the fitted spatial model might not approximate the behaviour of the property due to large and local hot-spots values of the TE contents. If an appropriate model is fitted by a robust variogram estimator, the mean will be then greater than 1.0 and the median will be close to 0.455 because the median is a more robust statistic.

c. Overall algorithm

In this work, we followed the statistical framework proposed by numerous studies which consists in applying multivariate analysis following a data transformation (Goovaerts, 1997; Wackernagel, 2003; Imrie et al., 2008; Saby et al., 2009). In a first step, we applied the non-parametric rank-order (or normal scores) transform prior to considering the MULTISPATI-PCA and the spatial correlation in order to limit the influence of high values on the calculation of the PCA and the geostatistical step. We therefore normalized the data before running the multivariate analysis. This allowed including Al and Si contents in the analysis in spite of their underestimation. For the measurements of trace elements concentrations that fell below the detection limit, we replaced the missing value by one-half the Limit of Detection (Woodside and Kocurek, 1997). The second step of the statistical process is the use of the MULTISPATI-PCA. A Monte Carlo test was used to check the statistical significance of the observed structures. This test is a multivariate permutation test against a random distribution of the values of the topsoil characteristics over the sampling sites. The test does not rely on

statistical distribution hypotheses. We finally mapped the first three principal components and Ca, Fe, K, Mn, Pb, S, Sn, Sr, and Zn concentrations using described geostatistical technics. Computations were conducted using R statistical software (R Development Core Team, 2008) with the “ade4” (“multispati” function; Chessel et al., 2004) and “spdep” packages (Bivand et al., 2008) for the multivariate analysis. The maps were produced by applying the method of geostatistical interpolation using the spatial analysis GeoR R package (Ribeiro and Diggle, 2001) and gstat (Pebesma, 2004).

2.3. Results and discussion

2.3.1. Descriptive statistics of element concentrations in soil

The TEs with the highest mean concentration and the highest 9th decile (Q90) were Pb (791 mg.kg⁻¹ and 1710 mg.kg⁻¹, respectively; Tableau III-6), followed by Sn (90.1 mg.kg⁻¹, 184 mg.kg⁻¹, respectively) and Zn (72.1 mg.kg⁻¹ and 117 mg.kg⁻¹, respectively). The distributions of EF for the 11 elements are summarised in Tableau III-7.

Tableau III-6: Statistical characteristics of the studied element contents. Are presented the limit of detection, local background, minimum, 1st decile (Q10), 9th decile (Q90), maximum, mean, geometric mean, median, in mg.kg⁻¹, coefficient of variation and skewness value.

	n	LOD ^a	Local Background	Min	Q10	Q90	Max	Mean	Geom. Mean	Median	CV (%)	Skewness
Al^c	247	1000	22205	2043	9427	19755	28623	15112	14384	15771	27,4%	-0,4
Ca	247	40	2697	1604	2052	5175	20755	3300	2981	2746	66,6%	5,1
Fe	247	25	19386	4109	7598	23299	187927	18089	15800	17178	85,6%	8,1
K	247	150	14082	984	8702	12366	13266	10567	10289	10849	17,5%	-2,2
Mn	174	50	438	57,0	105	627	2030	351	281	301	72,1%	2,4
Pb	247	8	23,5	70,8	134	1709,8	16778	791	405	344	203,1%	6,2
S	247	275	758	661	1072	3910	9941	2107	1790	1472	70,0%	2,4
Si^c	247	-	189002	11954	117077	228205	243331	186453	176118	202993	25,5%	-1,6
Sn	131	20	10,0 ^b	21,2	21,8	184	598	90,1	55,0	41,3	117,6%	2,6
Sr	247	3	58,8	9,1	36,8	65,6	78,2	53,9	52,0	57,0	21,7%	-0,9
Zn	247	10	43,9	10,6	28,4	117	413	72,1	60,0	58,8	77,5%	3,2

a: These LOD values have been measured in a typical soil matrix following EPA (1995)

b: The measured local background of Sn (7,7 mg.kg⁻¹) was under the LOD of the FPXRF. As a consequence, we considered the local background as LOD/2: 10 mg.kg⁻¹

c: underestimated values. See section III.2.2.2

Tableau III-7: Enrichment Factor of topsoils calculated from local background content and with Ti as reference element. Moderate, significant, very high and extremely high enrichments appear in bold (Sutherland, 2000).

	n	Mean	SD	MIN	Q10	Q25	Q50	Q75	Q90	MAX
Al	247	0,7	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,7
Ca	247	1,5	1,9	0,5	0,7	0,8	1,0	1,3	2,2	21,8
Fe	247	1,2	2,6	0,2	0,4	0,7	0,9	1,1	1,4	37,4
K	247	0,8	0,1	0,1	0,7	0,7	0,8	0,8	0,9	1,0
Mn ^a	247	0,6	0,6	0,0	0,1	0,1	0,4	0,9	1,3	5,2
Pb	247	38,4	81,2	2,6	5,3	8,4	15,1	33,0	78,4	850,6
S	247	3,5	4,5	0,8	1,3	1,5	1,9	3,6	7,1	40,6
Si	247	1,0	0,2	0,1	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,9
Sn ^a	247	5,8	9,6	0,8	0,9	1,0	2,2	5,7	14,5	79,6
Sr	247	1,0	0,2	0,3	0,7	0,9	0,9	1,0	1,1	2,0
Zn	247	1,8	1,9	0,3	0,7	1,0	1,3	1,9	3,2	14,2

^a: For Mn and Sn, the values <LOD was replaced by LOD/2: 25 and 10 mg.kg⁻¹, respectively

All the topsoils of the study area were enriched in Pb. Based on Sutherland (2000), more than 90% of the soil samples were significantly enriched ($EF > 5$) and more than 10% showed extremely high EF ($EF > 40$). More than 50% of the topsoils were moderately enriched in Sn and more than 25% showed a significant EF. On the contrary, only more than 10% of topsoil samples were moderately enriched in Zn ($2 < EF < 5$) showing its lower enrichment in the topsoils of the study area than Sn and Pb. The distribution maps of the elements levels produced by ordinary kriging after a backtransformation of the predicted median are presented in the appendix (Figure III-8). The Pb and Sn contamination was probably a consequence of the dust emissions during the recycling of tin cables and lead acid batteries. This rate of contamination has already been observed by Fritsch et al. (2010) near a Pb-Zn smelter in the North of France, by Gonzalez-Corrochano et al. (2014) near a Pb-Zn mine in Spain or by Liu et al. (2014) in China near a lead-acid battery factory.

More than 25% of the topsoils of the study area were moderately enriched in S (Tableau III-7). This enrichment can be explained by anthropogenic contamination with sulphuric acid (H_2SO_4), anglesite ($PbSO_4$) and PbS during recycling of the lead-acid batteries (Sobanska et al., 1999; Uzu et al., 2011a) and/or by a lithogenic origin. Indeed, sulphur is one of the main components of soil organic matter (Duchaufour and Souchier, 1977), and on the study area, the OC contents were naturally higher to the west of the river.

The means, the medians and the local backgrounds were close to each other for K, Mn and Sr (Tableau III-6). Moreover, skewness values for K and Sr are lower than 0. None of the topsoil samples are enriched in Al, K, Si and Sr and less than 10% of the samples are enriched in Mn (Tableau III-7). Therefore, these 5 elements probably had a natural source in the study area. The means and medians of Ca and Fe were almost equivalent, and the mean EF were lower than 2. These results suggested a lithogenic influence for these 2 elements. Some similar results were observed around a Pb-Zn smelter in Macedonia where Al, Fe and K had lithogenic origins (Stafilev et al., 2010). However, the skewness values of Ca and Fe (5.1 and 8.1, respectively), their CVs (66.6% and 85.6%, respectively) and their max EF (21.8 and 37.4, respectively; Tableau III-7) evidenced very high enrichment. These characteristics could be explained by some nugget effects due to the former foundry activity which occurred on this site before the secondary lead smelter was established in 1968. Indeed, the production of cast iron generated waste moulding and core sands which may contain Ca and Fe (Remon et al., 2005; Siddique et al., 2010).

2.3.2. MULTISPATI-PCA results

MULTISPATI-PCA was applied to discriminate and confirm the different sources of contamination. The Tableau III-8 presents the main results of the multivariate analysis with the correlation coefficients for the selected trace elements with the 3 first principal components.

As classical principal components, the MULTISPATI-PCA analysis can provide biplots (Figure III-6). The first three factors obtained accounted for 73.9% of the total variance. Figure III-7 shows the maps of the interpolated scores on the first three axes of the MULTISPATI-PCA.

The first axis, accounting for 35.9% of the variance, was strongly positively correlated with S and negatively with Al, K, Mn, Si, Sr and Zn (Tableau III-8). As discussed in section III.2.3.1, Al, K, Mn, Si and Sr coincided with the pedologic characteristics of the study area. The first axis represented the pedologic effect between the two sides of the river. In particular, organic carbon, and therefore sulphur as well, were naturally more abundant to the west of the river (Figure III-7). Despite Zn was correlated with the second and the third axes, the stronger correlation of this element with the first axis of the MULTISPATI-PCA indicated that the main Zn origin over the studied area is probably lithogenic.

Tableau III-8: Correlation coefficients for elements in soils with principal components. Explained total variance and Moran's Indexes are also provided. Correlations in bold are significant at $p < 0.001$.

Element	Component		
	1	2	3
Al	-0,84	0,32	-0,12
Ca	-0,33	-0,51	0,69
Fe	-0,38	-0,50	0,67
K	-0,62	0,31	-0,28
Mn	-0,84	0,08	0,17
Pb	-0,10	-0,90	-0,05
S	0,54	-0,77	0,14
Si	-0,65	0,50	-0,52
Sn	-0,31	-0,73	-0,22
Sr	-0,87	0,22	0,05
Zn	-0,62	-0,47	0,41
Percent of variance	35,94	26,78	11,18
Variance cumulative percent	35,94	62,72	73,90
Moran's Index*	0,73	0,38	0,27

* Moran's index measured the degree of the spatial autocorrelation (0 means no spatial correlation and 1 means strong spatial correlation)

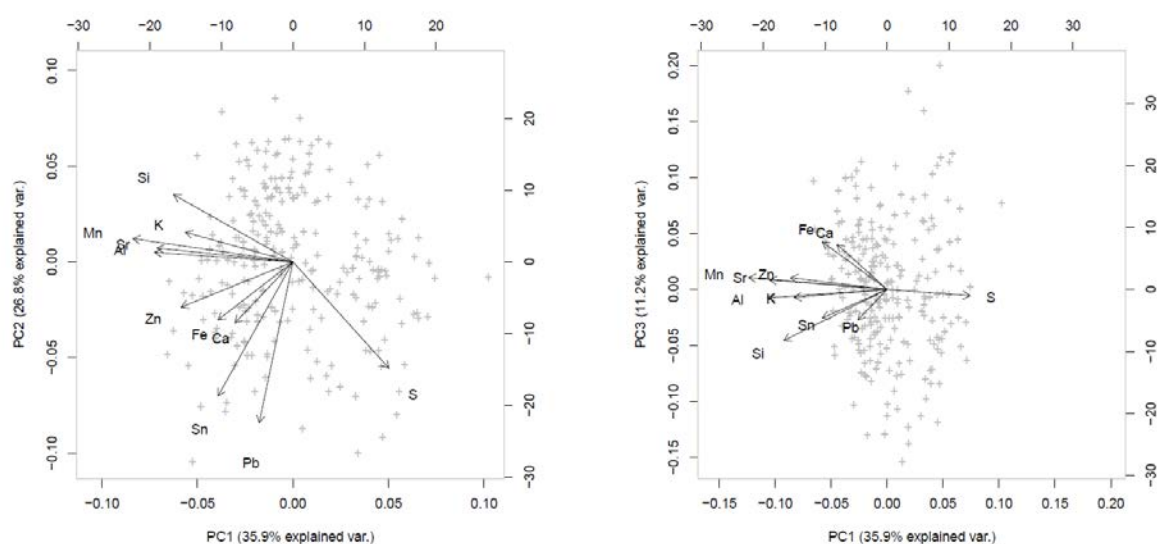


Figure III-6: Biplots of the MULTISPATI-PCA for the axis 1-2 and 1-3.

The second axis, accounting for 26.8% of the variance, was strongly negatively correlated with Pb, S and Sn, and represented the secondary lead smelter influence. It was likely the consequence of two phenomena: (i) the dust emissions during the melting processes of tin cables and lead acid batteries since 1968 and (ii) the wastewaters rejected directly in the river after the crushing of the batteries. According to the distribution pattern of axis 2, the contamination due to the dust emission seemed to be stopped by the northern and southern forests. This would be consistent with the stack heights, which were very low or inexistent at the beginning of the industrial activity and explained the rapid deposition of dusts (Tadmor, 1971). Moreover, this result is in agreement with the prevailing wind directions for the study area. The contamination due to the wastewaters follows the river. Indeed, before 1987, no treatment was performed on the wastewaters, which were directly discharged into the river. In 1987, a retention basin was built, and since 1999, the runoff waters were treated. From 1968 to 1987, the different contaminants of the batteries (Pb, S) were discharged into the river with sulphuric acid. Because of the H_2SO_4 and PbSO_4 contained within the batteries, the S content near the plant and along the river was mostly anthropogenic, while it was mainly natural elsewhere in the study area.

The third axis accounted for 11.2% of the variance and was strongly positively correlated with Ca and Fe. This axis essentially evidenced large hot-spots of Ca and Fe. Before 1968 and during the first iron foundry activity, a railway was used to transport ores directly to the iron foundry. This railway was built with foundry sands and drosses which were mainly composed of Fe and to a lesser amount of Ca (Schulin et al., 2007) and crossed the river near the highest value of the third axis (Figure III-7). That may be due to the higher quantity of sands and drosses used to build the bridge over the river at this point. No traces of the railway and the bridge remain today, but the hot-spots of Ca and Fe in this area provide evidence of its past existence. This former contamination followed the river similar to axis 2, but it was less marked than the current secondary lead smelter contamination.

In the present study, the main original result was the discrimination of two distinct industrial sources of contamination in a 17 ha area by using MULTISPATI-PCA method. Numerous geostatistical studies separated anthropogenic and lithogenic effects, but only some of them identified several sources of contamination. Some showed differences between industrial, traffic and domestic sources (Yongming et al., 2006; Lu et al., 2010; Chen et al., 2012; Cai et al., 2014) or between agricultural and atmospheric deposition (Lu et al., 2012; Sun et al., 2013; Gu et al., 2014) in large areas. In smaller areas, Li and Feng (2010) separated industrial,

agricultural, coal combustion and metallurgy contributions on a 25 km² site in China surrounded by industrial areas. Yuan et al. (2013) showed the effect of a steel smelter in Beijing, China. Cu, Pb, Cd, Zn and Fe were originated from iron smelting activities, while Hg was due to combustion of coal and leakage from industrial processes.

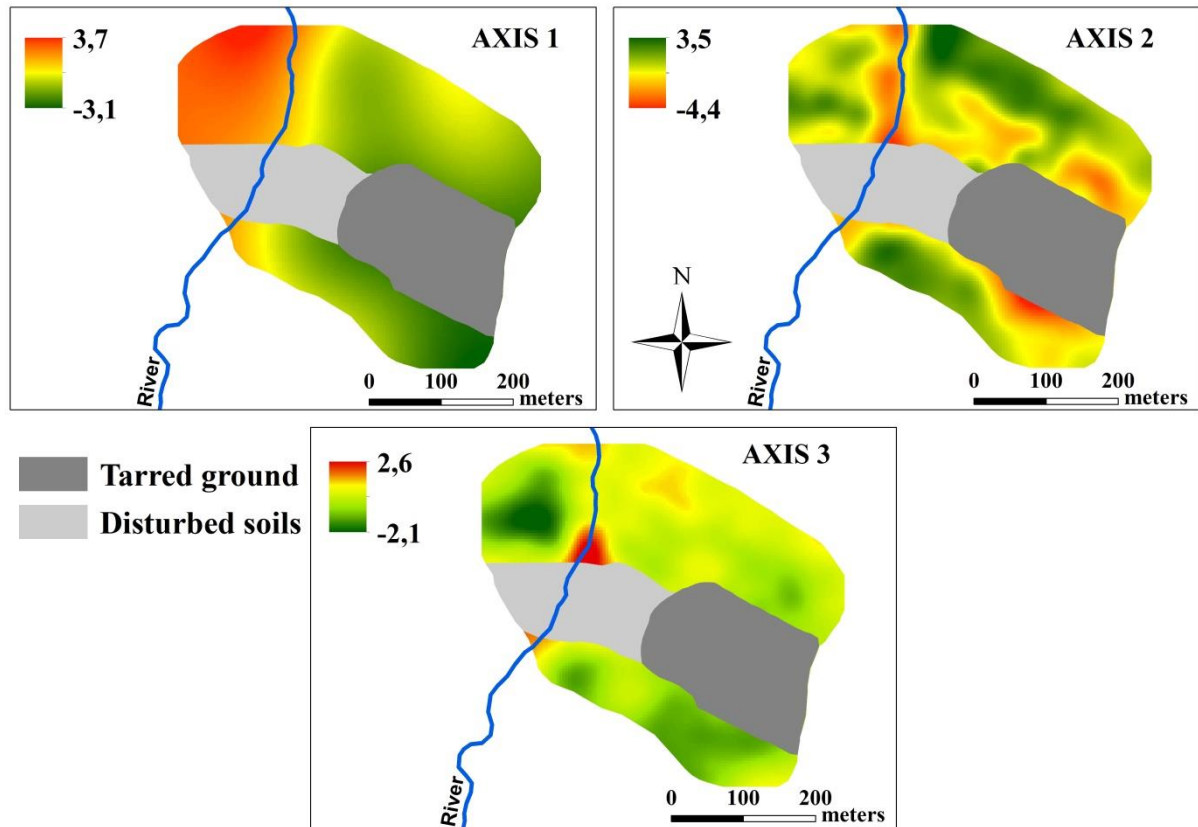


Figure III-7: Interpolated maps of the scores of the first three axes of the MULTISPATI-PCA using robust geostatistics.

2.4. Conclusion

The objective of this study was to discriminate and map the natural or anthropogenic sources of elements and to associate some of them with the two origins of contamination: an old iron foundry and a secondary lead smelter. Enrichment factors evidenced that all the topsoils of the study area were enriched in Pb. They also evidenced the enrichment in Sn and to a lesser degree in S. The MULTISPATI-PCA explained 73.9% of the variability with the first three factors, and allowed the detection and the mapping of the lithogenic source and the two different origins of contamination in the study area. The first factor represented the lithogenic effect and explained 35.9% of the variability. Al, K, Mn, S, Si, Sr and Zn mainly originated

from natural sources. This variability was explained by the different soil types east and west of the river. The second factor explained 26.8% of the variability, and represented the influence of the current secondary lead smelter. Therefore, Pb, S and Sn correlated with this factor, originating from the batteries recycling activity. Two different contamination ways have been identified: (i) an atmospheric contribution stopped by the forests north and south of the plant, and (ii) the wastewaters directly discharged into the river and contaminating downstream. The third factor explained 11.2% of the variability, and represented the influence of the old iron foundry. Fe and Ca correlated with this factor, mainly derived from the old iron smelter activity and probably from the railway bridge built with foundry sand. The combination of enrichment factors, which evidence the element enrichment of each soil samples, with MULTISPATI-PCA, which ensures an optimal spatial result, combined with robust geostatistics could be used for other contaminated sites throughout the world. This multivariate spatial tool allowed the detection of different sources of contamination even on a small surface area and ensured an optimal spatial result for anyone interested in mapping the multivariate spatial patterns from datasets.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Champagne-Ardenne region for a Ph-D grant to A. Schneider and the SFR Condorcet (FR CNRS 3417) for funding the soil characterization. We would like to thank the two anonymous reviewers for their comments that helped to improve the quality of this manuscript.

Appendix

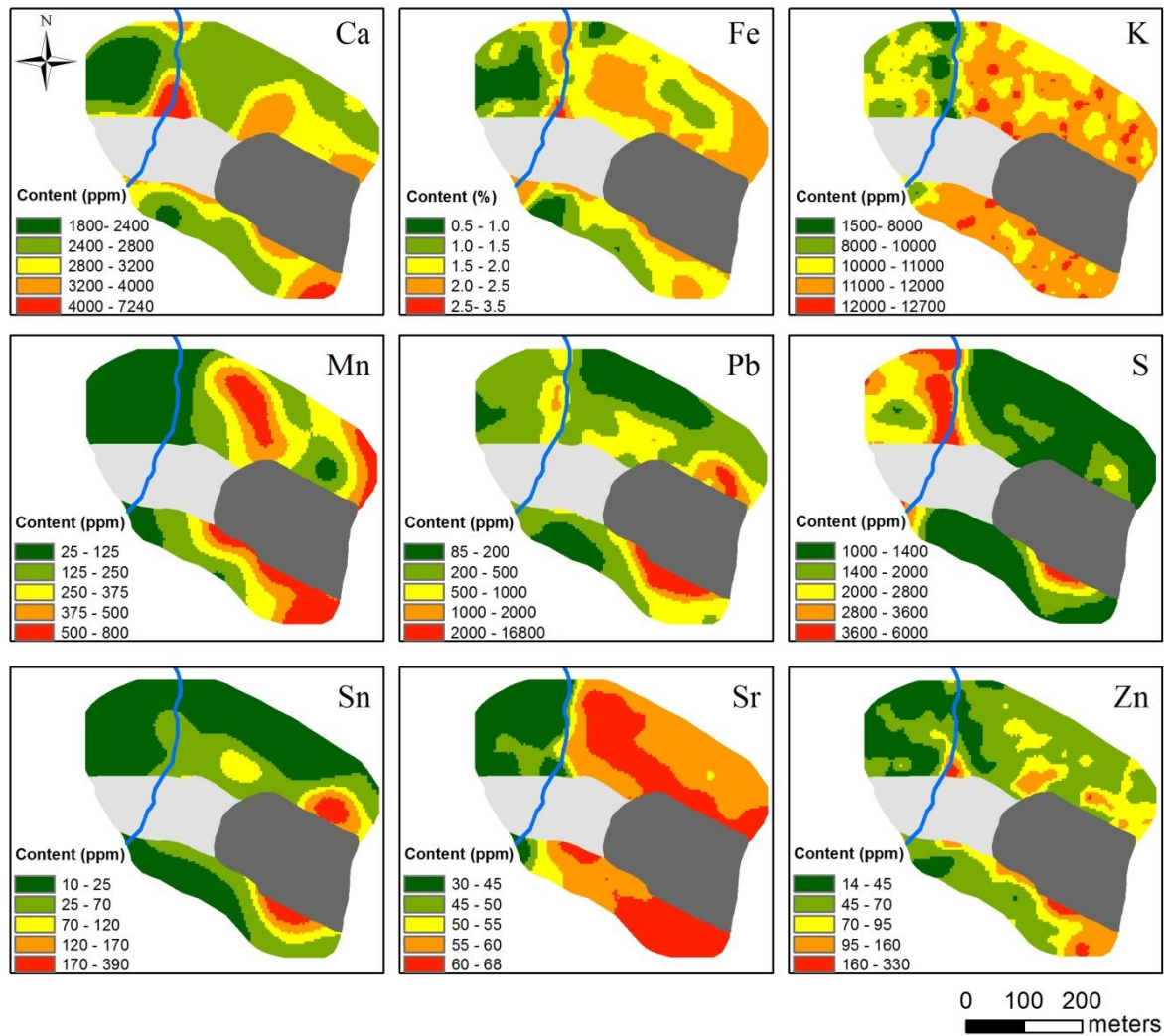


Figure III-8 : Distribution maps of Ca, Fe, K, Mn, Pb, S, Sn, Sr and Zn levels performed by ordinary kriging after a backtransformation of the predicted median.

2.5. Sélection des zones d'intérêt

L'étude de la répartition spatiale des teneurs en ETM a permis de mettre en évidence trois zones d'intérêt : une zone au nord de l'usine, une zone au sud-ouest de l'usine et une zone le long de la rivière de La Murée drainant le site. Pour chacune de ces zones, deux fosses avec des degrés de pollution différents ont été étudiées. Les teneurs de surface en Pb vont de quelques centaines de ppm dans les fosses moyennement contaminées (fosses S Bis) pour atteindre le pourcent dans les fosses contaminées (fosses S). Ces zones ont été sélectionnées pour évaluer l'influence de la teneur en ETM, du couvert végétal et du type de sol sur la réparation verticale et la spéciation des ETM (Figure III-9) :

- La première zone d'intérêt située au nord de l'usine est recouverte par une forêt de feuillus (S1 et S1 Bis).
- La seconde zone située au sud-ouest de l'usine est recouverte par une sylviculture de conifères entretenue par un particulier depuis plus de 40 ans (S2 et S2 Bis).
- La troisième zone d'intérêt située à proximité de la rivière se trouve sous couvert mixte (S3 et S3 Bis) sur des terrains plus argileux que ceux des deux autres zones (terrains limoneux).

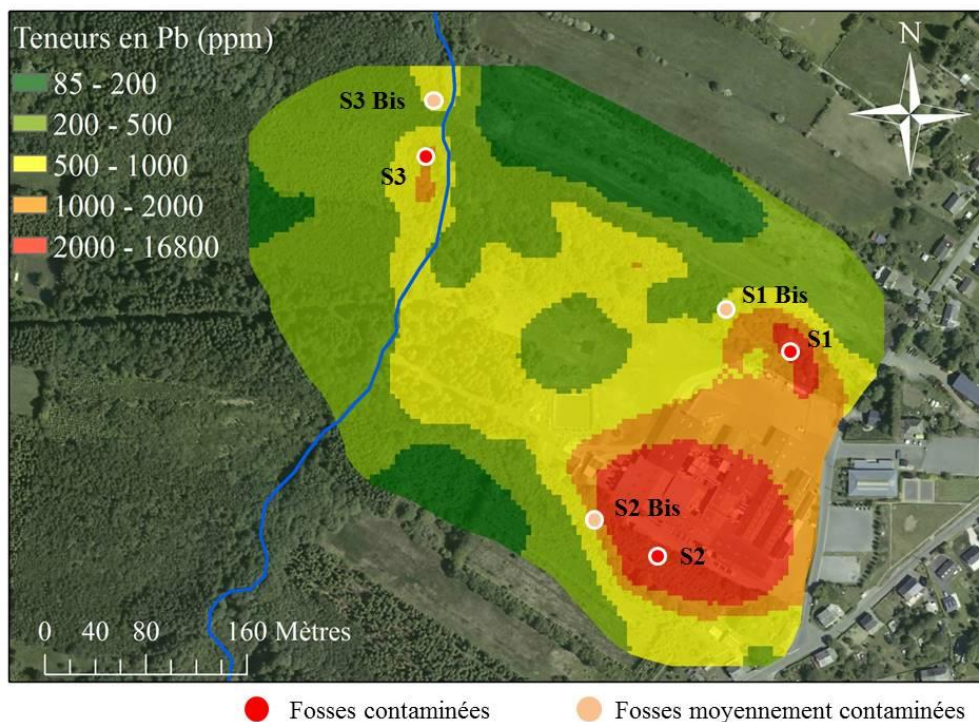


Figure III-9 : Localisation des 6 zones sélectionnées en fonction des teneurs en ETM (notamment Pb), du couvert végétal et de la nature du sol.

3. Répartition verticale de la contamination et mobilité des ETM

3.1. Description des profils pédologiques

Les photos des 6 profils pédologiques sont présentées sur la Figure III-10. Les profils des sols S1, S1 Bis, S2 et S2 Bis présentent des textures similaires ainsi qu'un horizon rédoxique en profondeur. La succession des horizons est A/Ae/S/Cg, ce qui correspond à la dénomination de brunisol rédoxique (Référentiel pédologique, 2008). Ces quatre sols se sont développés sur des limons du Quaternaire. Les fosses S3 et S3 Bis sont des sols jeunes et se trouvent sur les matériaux alluviaux de la rivière, eux-mêmes reposant sur les schistes noirs du Cambrien. Le caractère principal de ces sols est l'horizon fortement réduit en profondeur qui résulte de l'existence d'une nappe perchée permanente due à l'apport latéral d'eau par la rivière. Les horizons sont A/Gr, ce qui correspond à la dénomination de réductisol fluviq (Référentiel pédologique, 2008).

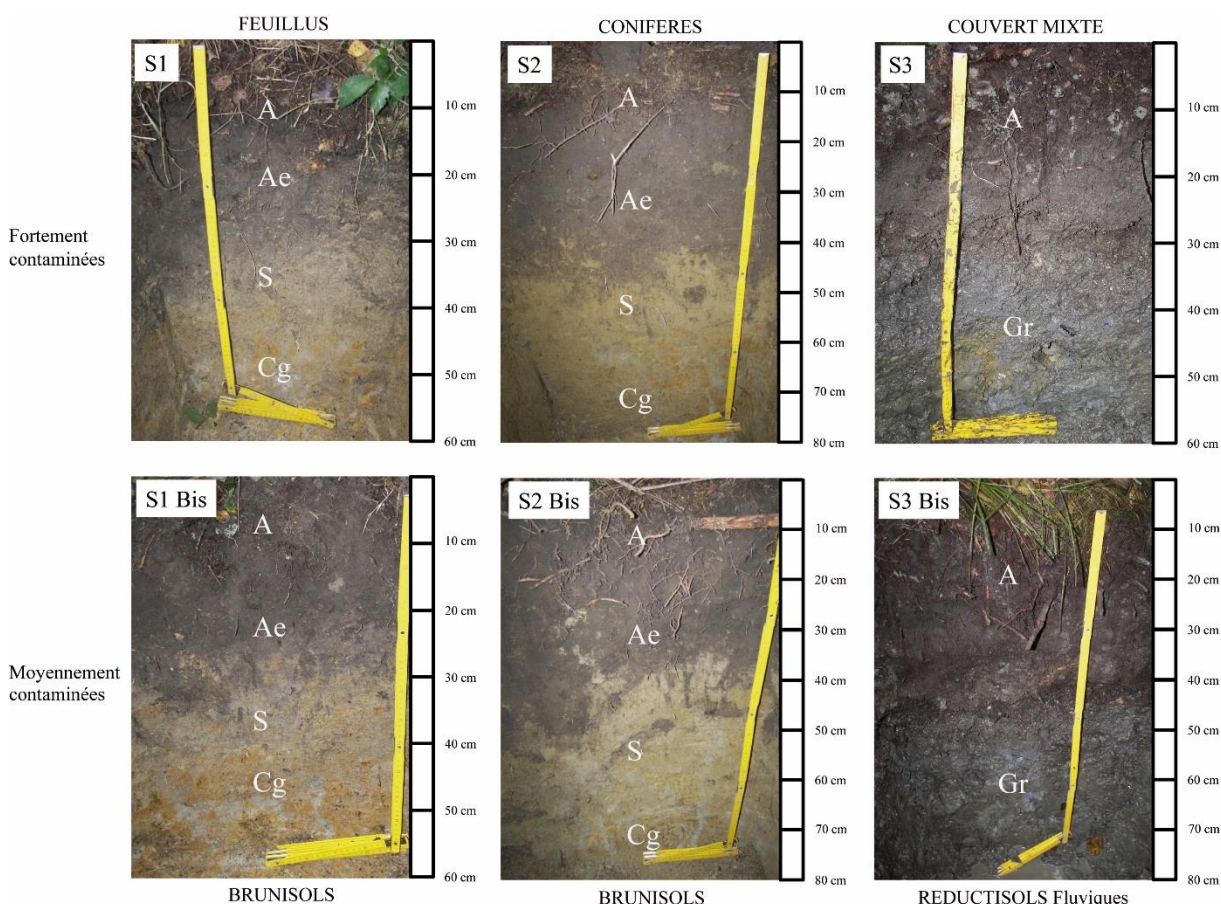


Figure III-10 : Profils pédologiques des zones fortement (S1, S2 et S3) et moyennement (S1 Bis, S2 Bis et S3 Bis) contaminées en Pb sous feuillus (S1 et S1 Bis), conifères (S2 et S2 Bis) et couvert mixte (S3 et S3 Bis).

3.2. Caractérisation physico-chimique des sols et répartition verticale des teneurs totales en éléments majeurs et traces

Pour chacune des 6 fosses, des échantillons ont été prélevés de manière systématique tous les 5 cm sur les 30 premiers centimètres puis tous les 10 cm jusqu'en fond de fosse en respectant les horizons pédologiques. Les 58 échantillons de sols prélevés sur le terrain ont été séchés à l'air puis tamisés sur un tamis en nylon de 2 mm.

Le pH_{eau} (AFNOR X 31-103) de chaque échantillon a été effectué au laboratoire (sol:eau 1:2,5). L'analyse granulométrique (NF X31 107, pipette de Robinson), la détermination de la teneur en CaCO_3 (NF ISO 10693), en carbone organique (NF ISO 14235), en azote total (NF ISO 11261) ainsi que celle de la CEC (NF X 31-130) ont été effectuées par la CAMA (Chaîne d'Analyse Marne Ardennes). Les teneurs totales en éléments majeurs et traces ont été déterminées par le laboratoire AcmeLabs (Canada, certifié Bureau Veritas) après attaque triacide ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$) et analyse par ICP-AES et ICP-MS (package 1EX). L'ensemble des résultats est disponible en Annexe 1.

La Figure III-11 montre très clairement les différences entre les 6 sols. Les 4 brunisols (S1, S1 Bis, S2 et S2 Bis) présentent une texture limono-argileuse (triangle des textures GEPPA) sur l'ensemble du profil et des teneurs en carbone organique semblables en surface (entre 75,3 et 102,8 g.kg^{-1} sur les 5 premiers cm). Les réductisols (S3 et S3 Bis) présentent des profils plus complexes. Pour ces deux sols hydromorphes, la texture est argileuse en surface puis devient plus limoneuse jusqu'à 30 cm de profondeur. La très forte teneur en sable aux environs de 40 cm (notamment pour S3 Bis) est due à une couche caillouteuse (quartzite) correspondant très certainement à un dépôt alluvial. La texture redevient plus argileuse en fond de fosse sur les deux profils. Les teneurs en carbone organique et en CEC entre 0 et 40 cm sont beaucoup plus élevées que dans les quatre autres fosses. Les teneurs en surface sont comprises respectivement entre 249 et 272 g.kg^{-1} et entre 61,9 et 62,7 cmol.kg^{-1} (Figure III-11, Annexe 1). Au-delà de 40 cm de profondeur, elles sont semblables à celles mesurées dans les autres fosses. Le pH_{eau} présente la même tendance pour les six profils en augmentant avec la profondeur. Les valeurs varient d'environ une unité pH (pH compris entre 3,9 à 5,2) pour l'ensemble des 58 échantillons.

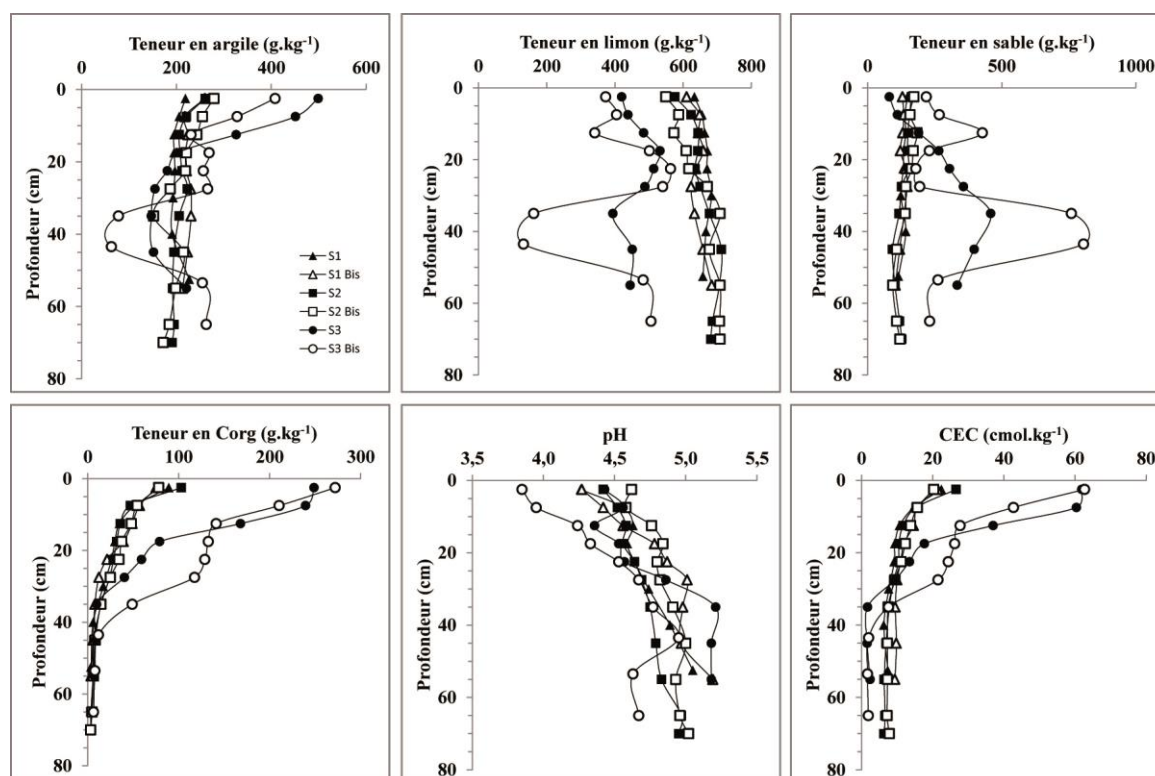


Figure III-11 : Evolution verticale de la granulométrie, des teneurs en carbone organique, du pH et de la CEC dans les 6 fosses pédologiques. Les figurés pleins et vides correspondent respectivement aux fosses contaminées et moyennement contaminées.

Les teneurs totales en Fe, Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Sn, Sb et Zn sont présentées dans la Figure III-12. La répartition verticale des teneurs totales en ETM est sensiblement la même pour les 6 fosses avec des teneurs élevées en surface et une diminution drastique avec la profondeur. Les fosses S2 et S3 sont plus contaminées en surface (0-5 cm) en Cd, Pb et Sb que la fosse S1 avec des teneurs respectives pour les fosses S1, S2 et S3 de 3,9, 22,5 et 24,7 mg.kg^{-1} en Cd, de 3555, 9034 et 6167 mg.kg^{-1} en Pb et de 80,7, 163,1 et 150,9 mg.kg^{-1} en Sb. De plus, les concentrations en ETM sont généralement plus élevées en profondeur dans la fosse S3 (20 cm) que dans les fosses S1 et S2 (10 cm). Cette différence est à mettre en lien avec la teneur en carbone organique élevée jusqu'à une profondeur plus importante pour les sols hydromorphes (Figure III-11). On peut observer pour les fosses S3 et S3 Bis une diminution des teneurs de plusieurs éléments entre 30 et 40 cm de profondeur (non visible pour tous les éléments sur la Figure III-12 en raison de l'échelle des abscisses choisie). Cette diminution s'explique par la présence de l'horizon sableux à cette profondeur (Figure III-11). A partir de 40 cm, une augmentation des teneurs de certains éléments (Cu et Zn) peut être observée et mis en lien avec un apport de la nappe présente à partir de cette profondeur dans ces fosses. Pour

définir le fond pédogéochimique de la zone, seules les teneurs moyennes retrouvées au fond des fosses S1, S1 Bis, S2 et S2 Bis (au-delà de 40 cm de profondeur) ont donc été considérées (Tableau III-9).

Tableau III-9 : Teneurs moyennes et écart types pour Cd, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn et Zn mesurés à une profondeur supérieure à 40 cm dans les fosses S1, S1 Bis, S2 et S2 Bis.

	Cd	Cu	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
	mg.kg⁻¹						
Fond	0,29	13,4	19,9	20,7	0,78	2,1	43,8
pédogéochimique	+/- 0,13	+/- 1,8	+/- 1,5	+/- 4,0	+/- 0,17	+/- 0,2	+/- 6,5

La détermination de valeurs seuil en ETM dans les sols, au-delà desquelles un sol peut être considéré comme contaminé, est relativement difficile à obtenir puisque la toxicité et la biodisponibilité ne dépend pas uniquement de leurs teneurs totales. Dans les différents états européens, des valeurs seuils relatives à la composition de l'horizon de surface des sols agricoles susceptibles de recevoir des boues de stations d'épuration ont été définies. En France, l'arrêté de Janvier 1998 relatif à l'épandage des boues peut être utilisé pour certains ETM (Tableau III-10).

Tableau III-10 : Concentrations seuils (en mg.kg⁻¹) en cadmium, cuivre, nickel, plomb et zinc fixées par l'arrêté de 1998 relatif à l'épandage des boues de station d'épuration.

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
	mg.kg⁻¹				
Arrêté du 08/01/1998	2	100	50	100	300

Les teneurs en Cu, Ni et Zn dans les 6 sols sont inférieures aux valeurs fixées par la norme. Ces sols peuvent donc être considérés comme non contaminés en ces éléments. En revanche, le cadmium et le plomb présentent des teneurs très largement au-dessus de la norme et du fond pédogéochimique dans les horizons de surface pour les fosses S1, S2 et S3 (de 2,1 à 24,7 mg.kg⁻¹ pour Cd et de 3555 à 9034 mg.kg⁻¹ pour Pb sur les 10 premiers centimètres) et légèrement au-dessus de la norme pour les fosses S1 Bis, S2 Bis et S3 Bis (de 1,2 à

4,1 mg.kg⁻¹ pour Cd et de 374 à 1474 mg.kg⁻¹ pour Pb sur les 10 premiers centimètres). L'étain et l'antimoine présentent également des teneurs plus élevées que le fond pédogéochimique local dans les horizons de surface des fosses contaminées (de 17,8 à 285 mg.kg⁻¹ et de 22,7 à 169 mg.kg⁻¹, respectivement) mais ces deux éléments ne sont soumis à aucune norme actuellement (Tableau III-9).

Le manganèse présente des teneurs plus élevées dans les fosses S2 et surtout S2 Bis où elles peuvent atteindre 2150 mg.kg⁻¹. Néanmoins, ces teneurs ne semblent pas être anthropiques car la distribution avec la profondeur ne suit pas la distribution des autres ETM dont l'origine est anthropique. Ce constat est cohérent avec la conclusion de la publication précédente montrant que Mn est plutôt d'origine lithogénique sur la zone d'étude.

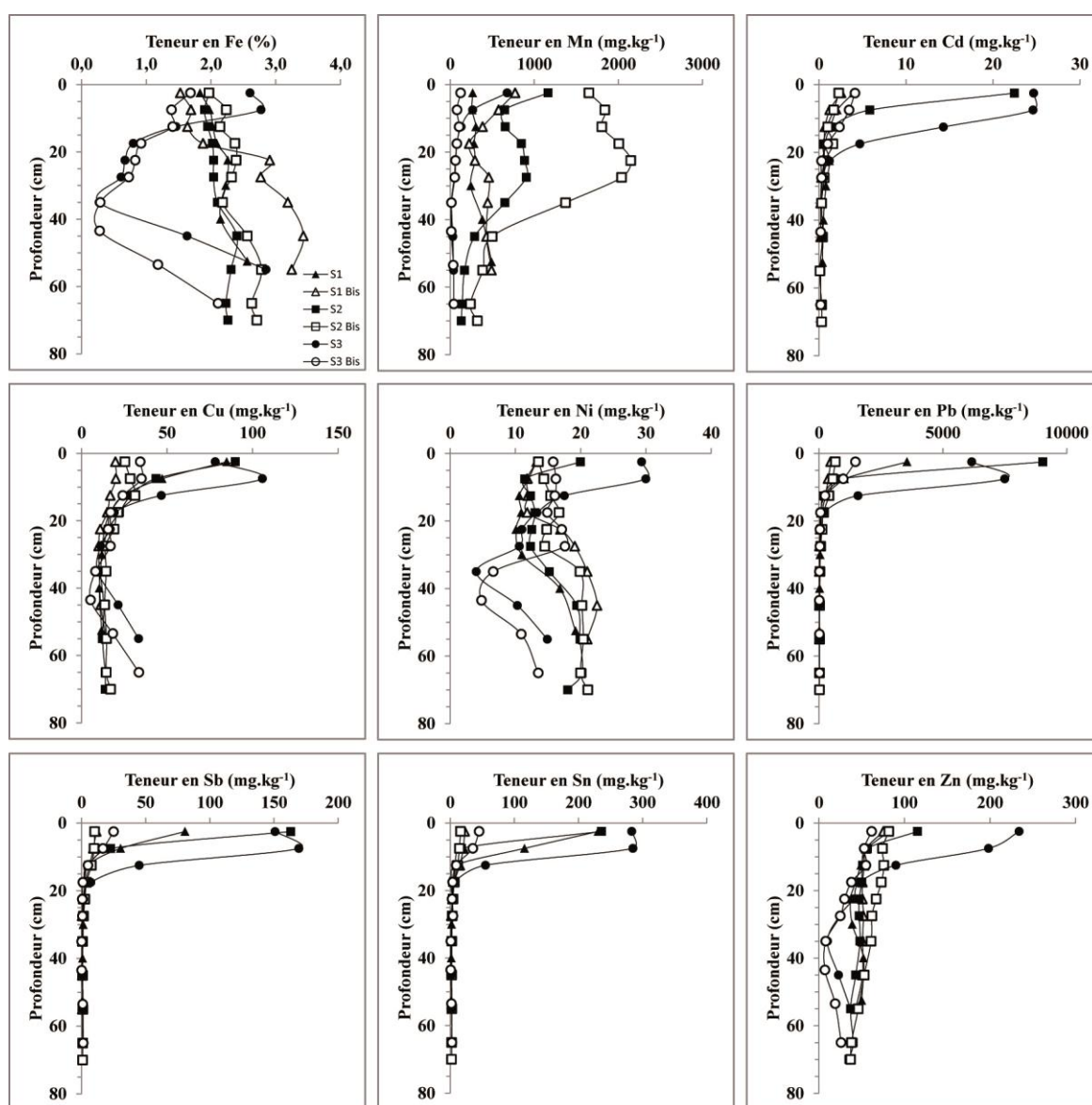


Figure III-12 : Evolution verticale des teneurs totales en éléments majeurs et traces le long des 6 profils pédologiques.

Afin de mettre en évidence les relations entre les paramètres pédologiques et les teneurs en éléments majeurs et traces, des Analyses en Composantes Principales (ACP) ont été établies pour chacune des six fosses (Figure III-13). Les paramètres considérés sont les teneurs en sables, limons argiles, carbone organique, la CEC, le pH, les concentrations en éléments majeurs et traces. La variance expliquée par les deux premiers facteurs de l'ACP étant supérieure à 83,3%, seuls les deux axes correspondants sont représentés.

La Figure III-13 montre une relation évidente entre les teneurs en ETM d'une part, les teneurs en carbone organique et la CEC d'autre part. En effet, pour chacune des six fosses, Pb est très fortement corrélé à Cd, Sb et Sn et dans une moindre mesure à Cu et Zn. La relation systématique avec la teneur en carbone organique indique la présence dominante de ces ETM dans les sols de surface contenant une grande quantité de matière organique. Le nickel semble indépendant des autres ETM dans la majorité des fosses, en lien avec sa probable origine lithogénique et non anthropique sur le site d'étude. Enfin, le pH est totalement indépendant des autres variables, du fait de sa faible variabilité au sein de chaque profil.

3.1. Mobilité potentielle des ETM

Les teneurs totales ou pseudo-totales en ETM dans un sol ne reflètent pas le risque environnemental potentiel. Celui-ci, en lien étroit avec la mobilité des ETM, dépend des caractéristiques du sol (pH, teneurs en carbone organique ou en carbonates, etc.) qui influent fortement sur les formes chimiques et/ou les associations des ETM avec les différentes phases réactives du sol.

Afin d'évaluer la mobilité potentielle des ETM au sein des 6 profils de sol, une extraction de la solution du sol avec une solution de KNO_3 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ durant 20 minutes (rapport solide/solution de 1:2 ; Ponthieu et al., 2016 adapté de Sauvé et al., 2000) a été effectuée sur les 58 échantillons de sol secs et tamisés à 2 mm. Les teneurs en COD et les teneurs totales en solution des éléments majeurs et traces ont été mesurées respectivement par COTmètre (Shimadzu TOC-VCSH analyser) et par ICP-AES (Optima 8300, Perkin Elmer) (Figure III-14 et Annexe 2 ; les teneurs en Sn ne sont pas présentées car elles étaient inférieures à la limite de détection pour cet élément).

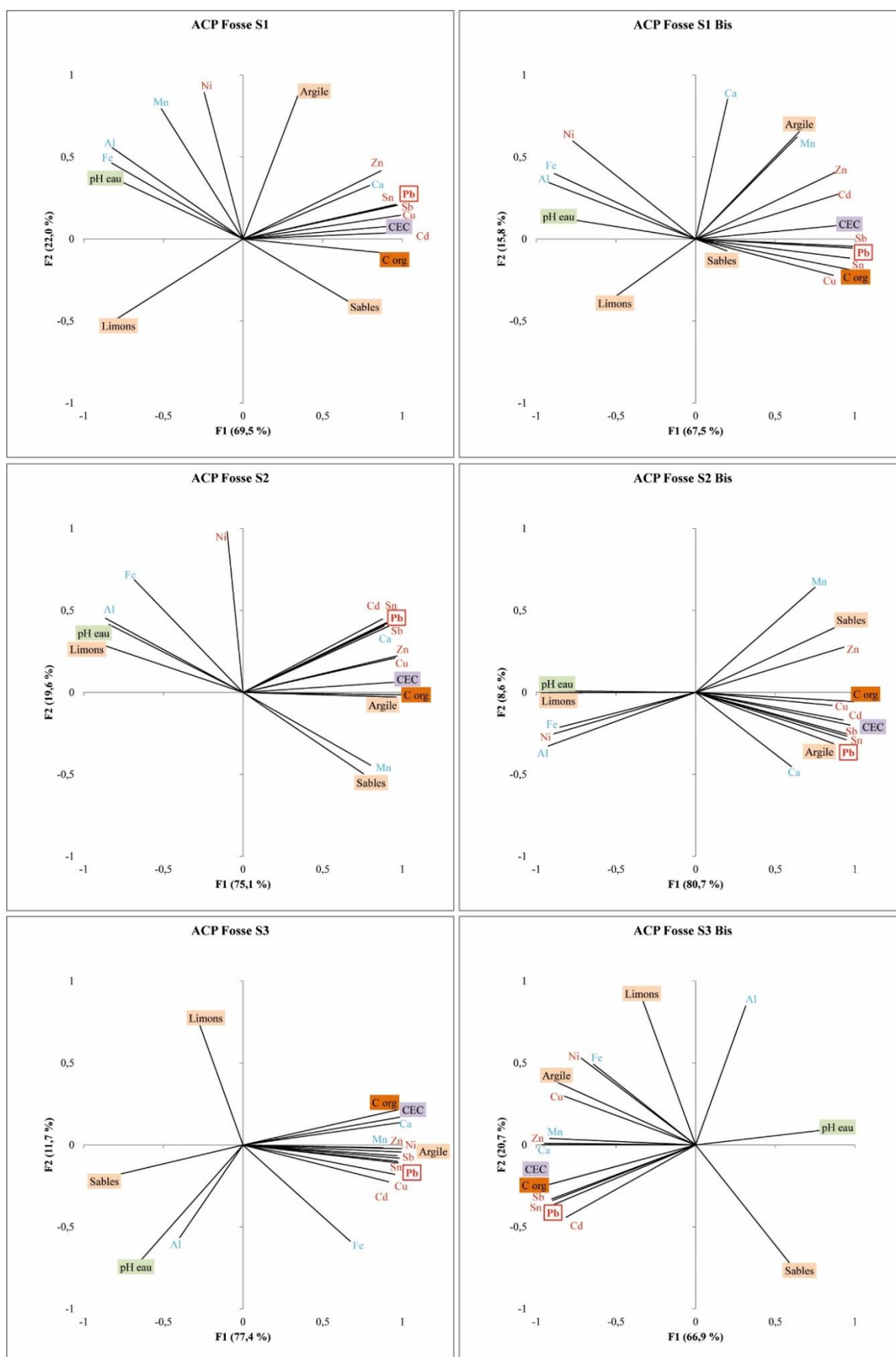


Figure III-13 : Analyse en Composantes Principales pour chacune des six fosses.

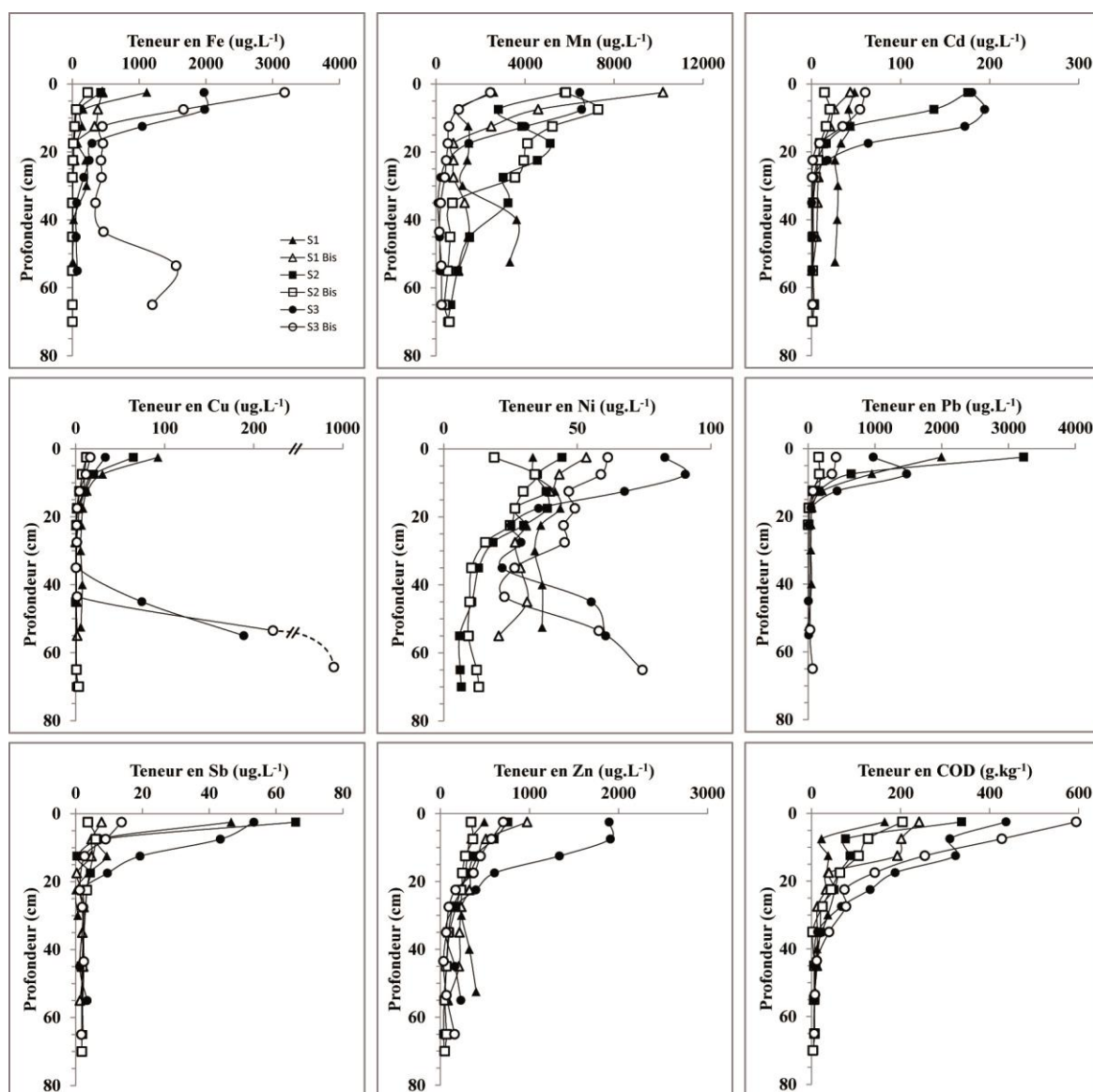


Figure III-14 : Evolution verticale des teneurs en Fe, Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn et COD dans la solution du sol extraite grâce à une solution de KNO_3 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans les 6 profils pédologiques.

Les concentrations maximales en Cu et Zn dans la solution du sol ($0,9$ et $1,9 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivement) sont en-dessous de la norme de potabilité des eaux de l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine (fixées respectivement à 2 et 5 mg.L^{-1}). Les concentrations en Cu dans la solution en fond de fosse pour S3 et S3 Bis sont beaucoup plus élevées qu'en surface (jusqu'à environ $950 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ mais toujours en deçà des normes de potabilité). Cette très forte augmentation en profondeur pourrait s'expliquer par une contamination apportée par la nappe. En effet, la présence d'une zone de battance de la nappe a été observée à partir de 40 cm pour

ces deux fosses. Dans une moindre mesure, les autres ETM augmentent également à nouveau à partir de cette profondeur (Figure III-14, Annexe 2). Les concentrations en Ni et Sb sont légèrement au-dessus de la norme de potabilité fixée à 20 et 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivement (jusqu'à 4,5 fois plus dans l'horizon 5-10 cm de la fosse S3 pour Ni et jusqu'à 13 fois plus dans l'horizon 0-5 cm de la fosse S2 pour Sb). Les concentrations en Cd et Pb dans la solution du sol (valeurs maximales à 194,5 et 3227 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivement) sont quant à elles largement supérieures aux normes de potabilité fixées à 5 et 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivement (jusqu'à 39 fois supérieures dans la solution du sol de la fosse S3 pour Cd et jusqu'à 320 fois supérieures dans la solution du sol de la fosse S2 pour Pb). Pour ces deux éléments, les teneurs sont supérieures à la norme de potabilité jusqu'à environ 20 cm de profondeur dans l'ensemble des 6 fosses (Figure III-14). Enfin, le manganèse est également présent dans la solution du sol à des concentrations très élevées (jusqu'à plus de 10000 $\mu\text{g.L}^{-1}$), très largement supérieures à la norme de potabilité fixée à 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Cependant, peu de données concernent la toxicité chronique du manganèse chez l'homme car l'organisme exerce un fort contrôle homéostatique sur la quantité de manganèse absorbée suite à une exposition par voie orale (Bisson et al., 2012).

A partir des teneurs dans la solution du sol, les coefficients de distribution sol/solution (K_d : L.kg^{-1}) de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn et du carbone organique ont été calculés (Tableau III-11) à partir de la formule suivante :

$$K_d = \left[\frac{C_{\text{sol}}}{C_{\text{solution}}} \right]$$

où C_{sol} représente la teneur totale dans le sol en mg.kg^{-1} et C_{solution} représente la teneur totale dans la solution du sol en mg.L^{-1} . Dans cette partie, la valeur de K_d a été moyennée sur l'ensemble de chaque profil. D'une manière générale, les valeurs de K_d pour les ETM ou le carbone organique sont du même ordre de grandeur entre les sols contaminés et moyennement contaminés (Tableau III-11). Le degré de contamination a donc peu d'influence sur la mobilité potentielle des ETM. La mobilité du carbone est à peu près identique pour les 6 fosses avec des K_d moyens compris entre 576 et 998 L.kg^{-1} . Les concentrations en COD sont proportionnelles aux teneurs en carbone organique mesurées dans les sols pour les 6 fosses avec un R^2 de 0.83. Les K_d des ETM étant similaires entre les fosses contaminées et non contaminées, seuls les résultats obtenus dans les fosses contaminées sont représentés dans la Figure III-15.

Tableau III-11 : Comparaison des valeurs moyennes (minimum-maximum) de Kd obtenues dans les 6 fosses.

Kd (L.kg ⁻¹)	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	CO
S1	36 (15-81)	1750 (918-2116)	354 (250-521)	2306 (645-8978)	156 (124-167)	816 (457-2291)
S1 Bis	43 (30-58)	7520 (1643-15169)	555 (248-1019)	2566 (1651-3489)	204 (77-517)	576 (253-1005)
S2	137 (30-348)	10463 (1382-27526)	1348 (320-3347)	4326 (1154-12433)	456 (94-1090)	639 (305-1055)
S2 Bis	138 (61-299)	8875 (2107-16976)	1201 (421-2200)	7652 (3363-17385)	490 (204-901)	756 (382-1261)
S3	160 (67-462)	4094 (177-9645)	304 (183-437)	4846 (2655-6326)	123 (67-177)	721 (421-1296)
S3 Bis	163 (64-416)	6607 (35-16410)	278 (181-389)	2189 (397-3530)	160 (87-280)	998 (457-1738)

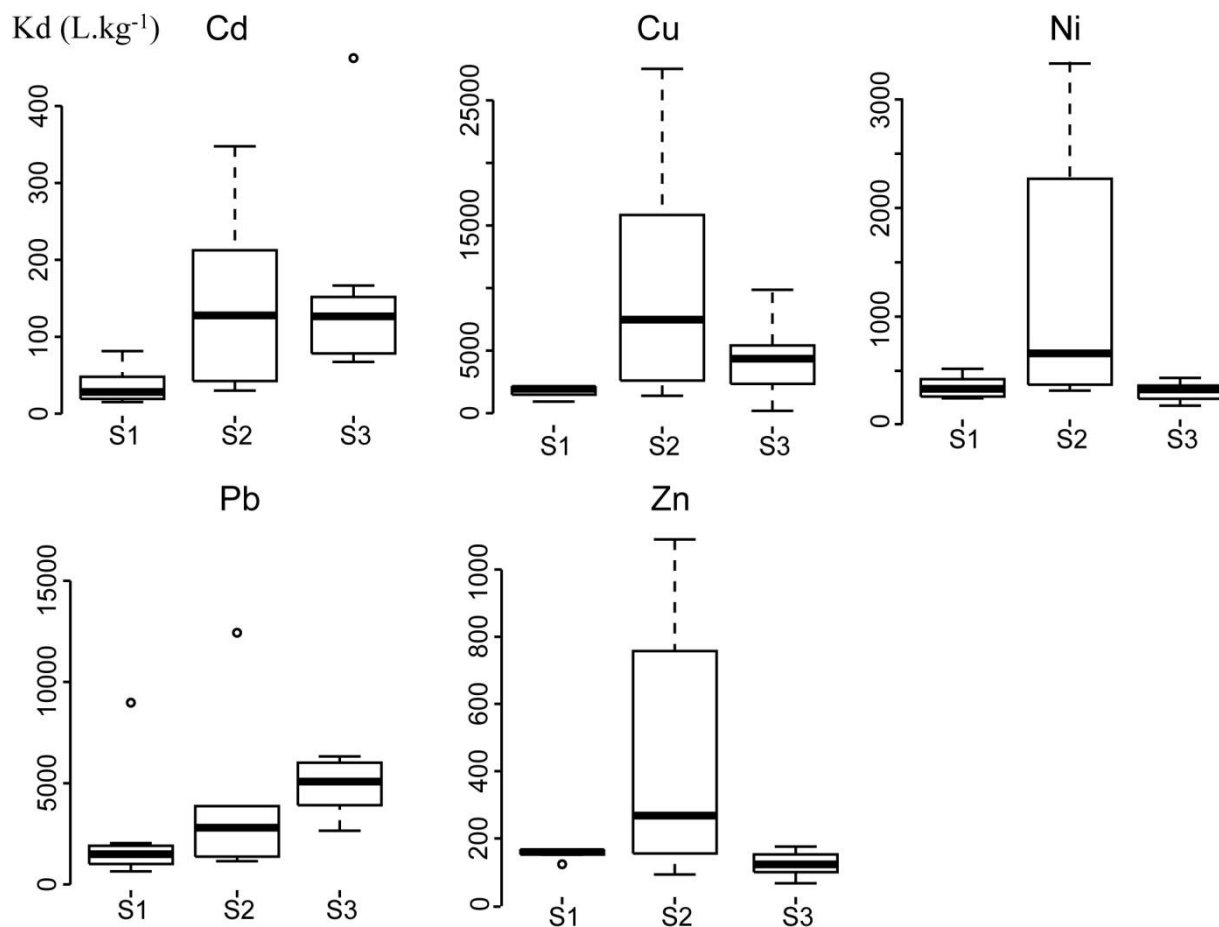


Figure III-15 : Boxplots représentant le Kd de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn pour les 3 fosses contaminées.

Le Figure III-15 rend compte de la mobilité moyennée sur l'ensemble du profil de chaque élément trace pour les 3 fosses contaminées S1, S2 et S3. D'un point de vue général, du fait des pH acides, la mobilité des 5 ETM est très élevée dans les sols de cette étude. Le cadmium présente la mobilité la plus élevée, suivi de Zn, Ni, Pb et Cu. De plus, les faibles valeurs de Kd obtenues (traduisant une mobilité élevée) sont équivalentes à celles publiées par Sauv   et al. (2000) pour des sols acides de pH compris entre 3,5 et 4,5 (Figure III-16). Seule la

mobilité de Ni semble être légèrement inférieure à celle reportée dans la littérature. Cette différence pourrait être expliquée par le fait que Ni présent dans les sols de cette étude est principalement d'origine lithogénique. On peut alors supposer qu'il est plus fortement lié aux phases du sol que dans le cas d'une origine anthropique.

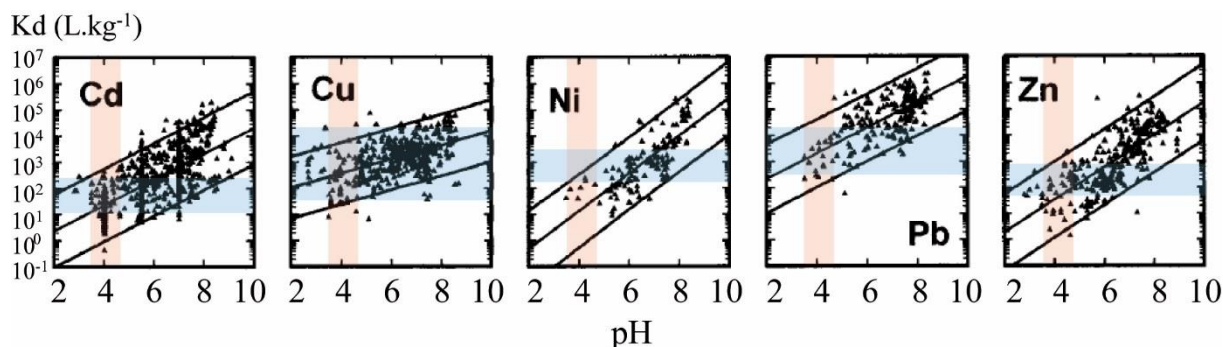


Figure III-16 : Relation entre K_d et pH rapportée par Sauvé et al. (2000). La bande orange et la bande bleue représentent respectivement la gamme de pH et la gamme de valeurs de K_d pour les sols de cette étude.

La mobilité de Cd est plus importante dans la fosse S1 par rapport aux fosses S2 et S3 (K_d moyen de 36 L.kg⁻¹ contre 137 et 160 L.kg⁻¹, respectivement ; Tableau III-11 et Figure III-15). Ces résultats peuvent s'expliquer par un pH_{KNO₃} plus faible de la solution du sol sur l'ensemble du profil pour la fosse S1 (pH_{KNO₃} moyen de 4,02 pour la fosse S1 contre 4,28 et 4,26 pour les fosses S2 et S3 ; Annexe 2). Le plomb semble suivre la même tendance que Cd avec une mobilité plus importante dans la fosse S1 (K_d moyen de 2306 L.kg⁻¹ contre 4326 et 4846 L.kg⁻¹, pour S2 et S3 respectivement). Les trois autres ETM (Cu, Ni et Zn) semblent plus mobiles dans les fosses S1 et S3 par rapport à la fosse S2. La fosse S3 est caractérisée par des teneurs en CO plus élevées que les fosses S1 et S2 (notamment en surface). Cette différence peut expliquer la mobilité moyenne moins importante de Pb dans cette fosse par rapport aux deux autres du fait de l'affinité de Pb pour la MO et donc de la rétention plus importante de cet élément par la phase solide. Dans chacune des fosses, la mobilité des 5 ETM est à peu près équivalente en surface et sur l'ensemble du profil.

En résumé, les 6 sols de la zone d'étude sélectionnés sur la base de la cartographie de la contamination peuvent être considérés comme contaminés en Cd et Pb sur les 10 ou 20 premiers centimètres. La mobilité des 5 ETM étudiés est élevée du fait du pH acide des sols, observation cohérente avec la littérature. Seules les concentrations en Cd et Pb retrouvées

dans le sol et sa solution dépassent de manière drastique les normes environnementales existantes. Du fait de leur toxicité élevée, ces deux éléments peuvent présenter un risque majeur pour l'environnement.

Pour évaluer ce risque, des études plus détaillées ont été menées afin (i) d'étudier la spéciation des ETM dans les phases liquide et solide des sols et (ii) de mettre en évidence les paramètres susceptibles d'influencer la spéciation et donc la mobilité des ETM. Pour atteindre ces objectifs, des techniques chimiques et physiques ont été mises en œuvre. Certaines de ces techniques nécessitent des teneurs en éléments suffisamment importantes et ne permettent pas l'étude d'un grand nombre d'échantillons. Ainsi, seuls les 10 premiers centimètres des fosses contaminées ont été étudiés, ces échantillons étant les plus impactés par les rejets de l'usine. Une importante partie du travail est consacrée à la spéciation de Pb, seul élément dont les teneurs dans les sols étudiés permettaient l'utilisation de techniques physiques comme le MEB-EDS ou la RMS.

Chapitre IV

Spéciation des ETM dans la solution du sol

Ce chapitre comprend deux parties :

- la première traite de l'étude de la spéciation de 5 ETM dans la solution du sol par SC-DMT et modélisation ;
- la seconde présente l'influence de la technique d'extraction de la solution sur la composition de la matière organique dissoute et la spéciation des ETM en solution.

1. Influence of dissolved organic matter and manganese oxides on metal speciation in soil solution: a modelling approach

Ce travail a donné lieu à une publication de rang A dans la revue « Environmental Pollution », volume 213, pages 618-627.

Résumé

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la spéciation du cadmium, du cuivre, du nickel, du plomb et du zinc dans la solution des horizons de surface des 3 fosses contaminées afin d'évaluer leur disponibilité. Pour ce faire, plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées. Les teneurs totales ainsi que les formes libres de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn ont été déterminées dans la solution du sol extraite à l'aide d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (3 jours d'extraction avec un ratio sol:solution de 8:100) en utilisant la Soil Column-Donnan Membrane Technique (SC-DMT). La matière organique dissoute (MOD) de cette même solution a été séparée en 4 fractions à l'aide d'une résine (DAX-8) : acides humiques, acides fulviques, acides hydrophiles et composés neutres hydrophobes. Enfin, en s'appuyant sur les résultats des différentes analyses ainsi que sur les résultats de la littérature, le programme Visual MINTEQ (incluant le modèle NICA-Donnan) a été utilisé afin de tester l'impact de la composition de la solution du sol sur la spéciation des ETM étudiés. Une attention particulière a été apportée aux oxydes de manganèse ainsi qu'aux acides fulviques et aux acides hydrophiles. Ce travail met en évidence l'importance du choix des données d'entrée utilisées pour la modélisation.

De nombreuses études modélisant la spéciation des ETM en solution estiment que les acides fulviques (reconnus comme les composés les plus réactifs de la solution du sol) représentent 65% de la MOD. Cette proportion est plus élevée que celle mesurée dans les échantillons de cette étude dans lesquels la MOD est en moyenne constituée de 71% d'acides hydrophiles, 24% d'acides fulviques, 4% d'acides hydrophobes et 1% d'acides humiques. L'utilisation de la concentration mesurée en acide fulviques comme donnée d'entrée du modèle permet une très bonne description des concentrations en ETM libres déterminées expérimentalement. Ce

résultat montre que la proportion d'acides fulviques considérée dans la plupart des travaux de modélisation (65% de la MOD) peut s'avérer trop élevée (notamment lorsque la teneur en MOD est élevée).

La quantité importante d'acides hydrophiles mesurée dans les solutions au cours de ce travail est cohérente avec les données de la littérature mais l'influence de cette fraction a rarement été étudiée. Dans la plupart des études actuelles, seuls les acides mono-, di- et tri-carboxyliques, considérés comme les plus réactifs sont utilisés dans la modélisation alors qu'ils ne représentent environ que 10% de la totalité des acides hydrophiles. Dans cette étude, l'importance de cette fraction et notamment celle des acides oxaliques, qui ont une influence non négligeable sur la spéciation des ETM en solution, est mise en évidence. Cette influence peut même s'avérer être plus importante que celles des acides fulviques pour Ni et Zn.

Plusieurs hypothèses sur les oxydes de manganèse ont également été testées. Dans un premier temps, nous avons considéré que la totalité du manganèse non présent sous la forme de Mn^{2+} dans la solution (évalué par SC-DMT) était sous forme d'oxydes de manganèse amorphes (OMA, entre 7,4% et 13,4% du manganèse total). Avec cette hypothèse, les complexes Pb-OMA représentent de 3,5% à 37,1% de Pb total en solution. Une seconde hypothèse (provenant de la littérature) a été testée en considérant que 50% de Mn total en solution étaient sous forme d'OMA. La proportion de Pb-OMA dans la solution du sol atteint alors jusqu'à 98% de Pb total en solution. Ces deux hypothèses ont permis de montrer la forte affinité de Pb pour ces oxydes et l'influence de ces derniers sur sa spéciation. Néanmoins, de fortes teneurs en manganèse dans la solution n'impliquent pas forcément une présence sous la forme d'oxydes. Des travaux supplémentaires sur la présence et la réactivité des oxydes de manganèse dans la solution du sol, notamment en fonction des paramètres physico-chimiques des sols, sont nécessaires pour mieux comprendre leur rôle exact dans la spéciation des ETM et tout particulièrement dans celle de Pb.

“Influence of dissolved organic matter and manganese oxides on metal speciation in soil solution: a modelling approach”

Arnaud R. SCHNEIDER^a, Marie PONTHEIU^a, Benjamin CANCES^a, Alexandra CONREUX^a, Xavier MORVAN^a, Maxime GOMMEAUX^a, Béatrice MARIN^a, Marc F. BENEDETTI^b

^a *Université de Reims Champagne-Ardenne, GEGENAA, EA 3795, 2 esplanade Roland Garros, 51100 Reims, France.*

^b *Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Univ. Paris Diderot, UMR 7154, CNRS, F-75005 Paris, France.*

Keywords: Trace elements, modelling, soil solution, fulvic acids, LMWOA, manganese oxides.

Abstract

Trace element (TE) speciation modelling in soil solution is controlled by the assumptions made about the soil solution composition. To evaluate this influence, different assumptions using Visual MINTEQ were tested and compared to measurements of free TE concentrations. The soil column Donnan membrane technique (SC-DMT) was used to estimate the free TE (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) concentrations in six acidic soil solutions. A batch technique using DAX-8 resin was used to fractionate the dissolved organic matter (DOM) into four fractions: humic acids (HA), fulvic acids (FA), hydrophilic acids (Hy) and hydrophobic neutral organic matter (HON). To model TE speciation, particular attention was focused on the hydrous manganese oxides (HMO) and the Hy fraction, ligands not considered in most of the TE speciation modelling studies in soil solution. In this work, the model predictions of free ion activities agree with the experimental results. The knowledge of the FA fraction seems to be very useful, especially in the case of high DOM content, for more accurately representing experimental data. Finally, the role of the manganese oxides and of the Hy fraction on TE speciation was identified and, depending on the physicochemical conditions of the soil solution, should be considered in future studies.

Capsule

The impact of HMO and Hy fraction of DOM (two ligands often neglected in the modelling studies) on the speciation of TE in soil solution has been highlighted.

1.1. Introduction

It is widely accepted that the bioavailability of trace elements (TEs) in soils is dependent on their speciation in the soil solution (Ma et al., 1999) and especially on the free metal ion concentration (Bell et al., 1991; Parker and Pedler, 1997). In the last decades, several approaches have been used to determine this concentration in soil solution, including the following: ion-selective electrodes (Otto and Thomas, 1985), cathodic stripping voltammetry (Xue and Sunda, 1997), absence of gradients and Nernstian equilibrium stripping (Chito et al., 2012), permeation liquid membranes (Parthasarathy et al., 1997), and the Donnan membrane technique (DMT, Temminghoff et al., 2000).

The free metal ion concentration is influenced by the presence of ligands as dissolved organic matter (DOM), metal-oxides and clays. DOM can strongly bind metal ions such as Cd, Cu, Ni, Pb and Zn (Kinniburgh et al., 1999; Koopal et al., 2005; Van Riemsdijk et al., 2006; Cornu et al., 2011; Ren et al., 2015a). It consists of a mixture of humic substances (HS): fulvic acids (FA) and humic acids (HA), and other non-humic substances (Weng et al., 2002). In previous studies, HS were assumed to be the most reactive fractions that control the mobility of metals in aquatic systems (Benedetti et al., 1996). Numerous models have been developed to describe the interaction between HS (assimilated to HA and/or FA) and ions in soil solution. Model VII (Tipping et al., 2011) and the non-ideal competitive adsorption-Donnan (NICA-Donnan) model (Kinniburgh et al., 1999) are the most reliable and well-tested models for describing ion binding to HS. However, because of the complexity of the system, the heterogeneity of DOM, and the uncertainty in model parameters, model predictions were not always satisfactory (Ritchie and Perdue, 2003; Groenenberg et al., 2010; Vega and Weng, 2013). The DOM content can vary from 1.65 (Sjostedt et al., 2010) to 2 times (Weng et al., 2002) that of the DOC (dissolved organic carbon) in the soil solution. The proportion of the reactive DOM used for modelling can vary (Weng et al., 2002; Dudal and Gérard, 2004; Cloutier-Hurteau et al., 2007) and the respective proportions of FA and/or HA range from 0% to 100% of this reactive DOM (Cloutier-Hurteau et al., 2007; Groenenberg et al., 2010; Sjostedt et al., 2010; Lofts and Tipping, 2011; Ponthieu et al., 2016). Some recent studies have emphasized the strong affinity of metal ions for the hydrophilic fraction (Hy) (Sarathy and Allen, 2005; Buzier et al., 2006). Indeed, this non-humic fraction may constitute the main part of the DOM in the soil solution. It could range between 41% and 67% in pore water (Raber et al., 1998), 31% and 87% in lysimeter leachates (Tipping et al., 1999), or 25% and 55% in water extracts of different soils (Kalbitz et al., 2003). Hy are mainly composed of low

molecular weight organic acids (LMWOA). These LMWOA comprise mono-, di- and tricarboxylic acids and they are assimilated to acetic, oxalic and citric acids in most modelling studies (Groenenberg et al., 2010; Ren et al., 2015a). Acetic acid shows a low metal binding affinity while oxalic and citric acids show a relatively higher metal binding affinity (Groenenberg et al., 2010).

Several studies have included DOM characterization or fractionation. Yamashita and Jaffé (2008) studied the interactions between DOM and two metals using fluorescence quenching titrations combined with excitation-emission matrix (EEM). This method enabled the characterization of specific interactions between eight fluorescent components of DOM and two TEs. Some batch techniques use resins (XAD-8, XAD-4, DAX-8) to separate DOM into several fractions like FA, HA, Hy, and hydrophobic organic matter (Leenheer, 1981; Van Zomeren and Comans, 2007; Pernet-Coudrier et al., 2008; Groenenberg et al., 2010; Pernet-Coudrier et al., 2011). Another example is the use of the SUVA parameter (Specific UV absorbance at 254 nm) to estimate the concentration of aromatic molecules in the soil solution (Weishaar et al., 2003; Amery et al., 2007; Cornu et al., 2011). This characterization of DOM fractions should enable the use of more accurate input data and thus offer a better constraint for modelling.

Soil solution modelling studies mostly consider DOM as the major potential ligand present in the soil solution. The impact of Mn- and Fe-oxyhydroxides on TE speciation in soil solutions is generally neglected. However, depending on the physicochemical conditions of the soil solution, hydrous ferric and manganese oxides (HFO and HMO) can be important ligands for TEs because of their high specific surface area and their strong affinity for many elements (Ponthieu et al., 2006; Xu et al., 2006). Therefore, assessing their influence on TE speciation in modelling studies is a relevant issue. The two-site diffusive double layer model for HFO from Dzombak and Morel (1990) and the same model for HMO from Tonkin et al. (2004) are the most widely used in the literature. Moreover, the concentrations of some elements in the soil solution, such as Fe and Al, can influence the free ionic TE concentrations because, due to their strong affinity with FA and HA, they are important competitors for complexation on HS (Ge et al., 2005b).

Different techniques are available to study the soil solution, but previous work suggests that the composition of the extracted soil solution, especially the nature, the reactivity and the concentration of DOM, are strongly variable depending on (i) the extraction procedure

(Amery et al., 2007), (ii) the soil solution ratio (Fest et al., 2008), or (iii) the rewetting of an initially dried soil (Koopmans and Groenenberg, 2011).

The objective of this work was to show the impact of the chosen input data on TE speciation modelling in soil solution. The influence of the DOM composition and especially of the FA and Hy fractions, and the role of Mn oxides on the speciation modelling of 5 TEs (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) in the soil solution of three heavily contaminated soils was assessed. Special attention was paid to ligands usually not considered in speciation studies (the Hy fraction of DOM and Mn oxides). The free ionic concentrations were estimated by the soil column Donnan membrane technique (SC-DMT; Temminghoff et al., 2000). The DOM of the soil solutions was fractionated into HA, FA, Hy, and hydrophobic neutral organic matter (HON) according to Van Zomeren and Comans (2007). Visual MINTEQ 3.1 including the NICA-Donnan model (HA and FA) and the two-site diffusive double layer models (HMO) was used to predict the speciation of Cu, Cd, Ni, Pb and Zn in the soil solutions. The predicted free metal concentrations were then compared with those measured by SC-DMT. The relative importance of soil solution sorbents, i.e., DOM components and Mn oxides, were then studied.

1.2. Material and methods

1.2.1. Soil samples

Three soils under different land covers were sampled near a secondary lead smelter in the northern part of France (further details on the study area are available in Schneider et al., 2016b). Two of the soils are luvisols (IUSS Working Group WRB, 2007) that are developed over quaternary loam. They are developed under hardwood forest (S1) and coniferous forest (S2), respectively. The third one (S3) is hydromorphic because of predominant clays and is a gleysol (IUSS Working Group WRB, 2007) developed over altered black shales of the Upper Cambrian under mixed forest. Two surface samples corresponding to the A horizon were studied for each of the three soils (0-5 cm - top: T and 5-10 cm - bottom: B). All soil samples were stored and transported to the laboratory in polyethylene bags.

1.2.2. Soil analysis

All the soils were air-dried and sieved through 2 mm mesh. A fraction of the samples was finely crushed for total organic carbon and total metal content analysis. The total soil metal content was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-

AES) following tri-acid digestion ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$). The soil pH was determined in a mixture of 1:2.5 soil:water (w/v). The total organic carbon content was determined following ISO 14235. Finally, clay, silt and sand contents were determined by the pipette method following the French standard, AFNOR NF-X 31-107.

1.2.3. Soil Column- Donnan Membrane Technique (SC-DMT)

The SC-DMT technique, based on the Donnan membrane equilibrium theory, allows estimating the free ion concentrations of multiple elements at the same time (Temminghoff et al., 2000; Cancès et al., 2003). The SC-DMT device consists of a donor cell and an acceptor cell. The donor solution, containing free and complexed TEs, is separated from the acceptor solution containing only the free TEs by a semipermeable cation exchange membrane (BDH, No. 55165 2U). The free cations cross the membrane while the transport of negatively charged ions and neutral complexes is restricted (Temminghoff et al., 2000; Kalis et al., 2006). When equilibrium is reached, the concentrations of free cations in the acceptor solution are close to the free cation concentrations in the donor solution.

In this study, 8 g of air-dried 2 mm sieved soil were transferred into a Perspex soil column linked to and separated from the donor cell by a nitrate cellulose filter at the bottom of the column. In the two cells (donor and acceptor), 2.10^{-3} M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ was used as background electrolyte. During all experiments, the solutions were flowed constantly with a peristaltic pump (Gilson Miniplus III) at a flow rate of $2.3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The volumes used in the donor and the acceptor chambers were 100 mL and 20 mL, respectively. Therefore, the soil:solution ratio was $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. After 48 h, the Donnan equilibrium was reached (Weng et al., 2001b). The donor solution (representing the soil solution of our study) was sampled to determine the cation, anion and DOC contents. Forty mL samples were filtered ($0.45 \mu\text{m}$) and stored in amber glasses at 4°C with 10^{-3} M NaN_3 to inhibit microbial activity for further DOM fractionation (Groenenberg et al., 2010). The acceptor solution was sampled for cation analysis. The TE concentrations in the donor solution represent the total concentration in the soil solution (free, inorganic and organic ligand-complexed metal), while the concentration in the acceptor solution is that of the free TEs (nitrate salt limits complex formation; Weng et al., 2001b; Cancès et al., 2003). The concentration of a given free ionic cation in the donor solution can be calculated with a simple correction factor based on the effect of the difference in ionic strength between donor and acceptor solutions with the following equation (Temminghoff et al., 2000):

$$\left[\frac{C_{i,don}}{C_{i,acc}} \right]^{1/z_i} = \left[\frac{C_{j,don}}{C_{j,acc}} \right]^{1/z_j}$$

where $C_{i, don}$ and $C_{i, acc}$ are the concentrations of free cations in the donor and acceptor solutions, respectively, z_i is the charge, $C_{j, don}$, $C_{j, acc}$, and z_j are the analogous quantities for the cation j . Assuming that the cation j does not form complexes with ligands on both sides of the membrane, the total concentration of cation j is equal to the free cation concentration. In this study, Ca was chosen as the reference cation j .

For each soil, DMT measurement was performed in duplicate. A blank experiment was run at the same time for each analysis. Before the beginning of each experiment, the SC-DMT system was rinsed with 0.1 M nitric acid, ultrapure water, and finally with the background electrolyte ($2 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). The membrane was cleaned with 0.1 M nitric acid and successively saturated with 1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $2 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Weng et al., 2001b).

1.2.4. DOC fractionation

According to the batch technique of Van Zomeren and Comans (2007), DOM (sampled from the SC-DMT donor solution) was fractionated into humic acids, fulvic acids, hydrophilic acids, and hydrophobic neutral organic matter. For this portion of the experiment, a DAX-8 resin was used. To remove all impurities, every new resin was cleaned with five 0.1 M HCl extractions (24 h) and subsequently with five 0.1 M NaOH extractions (24 h). The solution was renewed after each extraction. The resin was then cleaned by Soxhlet extractions with acetonitrile and methanol (each during 24 h) and was stored in methanol. Prior to use, the methanol was removed by washing under vacuum with ultrapure water (20 times the resin volume) and with HCl 0.1 M (10 times the resin volume).

The first step of the technique is the precipitation of the dissolved HA. To accomplish that, 25 mL of the donor solution was adjusted to pH 1 with 6 M HCl. After standing overnight, the suspension was centrifuged (20 min, 3500 g). Five mL of the supernatant was subsampled for DOC analysis (sum of dissolved FA, Hy and HON). After removal of all the supernatant, 5 mL of 0.1 M KOH was used to re-dissolve the pellet of precipitated HA.

For the second step, washed DAX-8 resin was added to the remaining supernatant (1:5 resin: solution ratio) to adsorb the FA and HON fractions. After 1 h of agitation, the solution was filtered through a 0.45 μm filter, and a subsample of 5 mL of the filtrate, corresponding to the Hy fraction, was obtained. Ten mL of 0.1 M KOH was added to the resin to desorb FA. The

suspension was then filtered (0.45 µm), and the filtrate was taken as the FA fraction for analysis. This step was repeated 4 times to recover the entire FA fraction. The remaining HON fraction (staying on the resin) was quantified as the difference between the amount of adsorbed (FA + HON) and the amount of desorbed FA. All of the sample solution volumes (KOH and HCl) were recorded carefully for the calculation of the DOC concentrations.

1.2.5. Soil solution analysis

The concentrations of major cations (Al, Ca, Fe, K, Mg and Mn) and TEs (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) in the donor and acceptor solutions were analysed by ICP-AES (Thermo Fischer iCAP 6200 Duo). The anions (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻) were analysed in the donor solutions by ionic chromatography (DIONEX, ICS-2000). The DOC content of the donor solution and the different organic fractions obtained by fractionation were measured using a Shimadzu TOC-VCSH analyser (Sugimura and Suzuki, 1988).

UV-visible absorbance measurements were performed on the soil solutions with a Thermo Scientific Genesys 10 UV spectrophotometer at 254 nm with Ca(NO₃)₂ 2.10⁻³ M as the blank. Even if the electrolyte used was Ca(NO₃)₂, the absorbances of DOC and NO₃⁻ are additive and indicate no interactions between organic matter and nitrate (Weishaar et al., 2003).

The specific UV-absorbance (SUVA, L.g⁻¹.cm⁻¹), used as an estimate of DOM aromaticity (Weishaar et al., 2003), was calculated as follows:

$$SUVA = \frac{A^{254} \times 1000}{b \times DOC}$$

where A²⁵⁴ is the absorbance at 254 nm (dimensionless), b is the path length (1 cm) and DOC is the dissolved organic carbon concentration (mg C.L⁻¹).

1.2.6. Modelling

Visual MINTEQ 3.1 (Gustafsson, 2011) was used to evaluate the TE speciation in the soil solutions. The measured concentrations in the soil solution (donor solution) of Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻, as well as the pH and the DOM content, were used to perform the calculation. The NICA-Donnan model (Kinniburgh et al., 1999) and the two-site diffusive double layer (DDL) model (Tonkin et al., 2004) were used to describe the interactions of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn with DOM and HMO, respectively. For the studied soil solutions, preliminary tests using the DDL model (Dzombak et Morel, 1990) demonstrated that the impact of HFO on the speciation of the 5 TEs was negligible. The very

low measured HA concentrations were not used for the calculation due to their negligible influence on the model outputs. The DOM/DOC ratio was always assumed to be equal to 2 (Weng et al., 2002). Generic parameters for element binding to FA and HMO were used (Milne et al., 2003 and Tonkin et al., 2004, respectively), except in the cases of Fe and Pb binding to FA, which were taken from Hiemstra and Van Riemsdijk (2006) and Xiong et al. (2013), respectively.

The LMWOA of the hydrophilic fraction was assumed to comprise 29% mono-, 40% di-, and 31% tricarboxylic acids assimilated as acetic, oxalic and citric acids, respectively. These carbon molar proportions were calculated from the review of Strobel (2001) on the basis of the measured concentrations of LMWOA in A-horizons of soil extracts exclusively with water (Tani et al., 1993; Tani and Higashi, 1999). Inorganic speciation and binding to LMWOA was calculated using the MINTEQ database.

The HMO concentration was calculated using the difference between the total Mn concentration in the donor solution and the corrected free Mn^{2+} concentration (with the molar weight of 119 g.mol^{-1} ; Tonkin et al., 2004). Consequently, when HMO was considered for the modelling, all the remaining Mn was added as free Mn^{2+} (ion activity). Between 7% and 13% of the dissolved Mn was considered as HMO, depending on the samples.

Six assumptions (A-F, see below) were tested with different proportions of FA, Hy and HMO using experimental results and assumptions usually made in modelling studies to show the impact of DOM composition (assumptions A, D, E and F) and HMO content (assumptions B and C) on modelling results.

(A) The measured FA were considered, all the measured Hy were assumed to have binding properties similar to LMWOA and the HMO were considered.

(B) The measured FA and the HMO were considered, and only 10% of the Hy were considered as LMWOA. This proportion of Hy represented between 6% and 7% of the DOC in our soil solution according to Strobel (2001).

(C) The measured FA were considered, 10% of the Hy were considered as LMWOA and 50% of the dissolved Mn were considered as HMO (Cancès et al., 2003).

(D) The measured FA were considered, and only 10% of the Hy were considered as LMWOA.

(E) Only the measured FA were considered.

(F) 65% of the DOC was considered as FA (Weng et al., 2002; Tipping et al., 2003).

1.3. Results and discussion

1.3.1. Metal concentrations in soil and soil solution

The main characteristics of the six soil samples are presented in Tableau IV-1. All soils are acidic and show a narrow range of pH values (between 4.3 and 4.6). Samples S1 (T and B) and S2 (T and B) have similar particle size distribution. The texture of both soils is sandy clay loam based on the USDA classification (USDA, 1951), while the texture of S3 (T and B) is clay (USDA, 1951) due to its higher clay content. The total organic carbon (TOC) content of samples S1 and S2 decreases with depth, whereas the TOC content is clearly higher and relatively constant with depth for S3.

The six soil samples are heavily contaminated with Pb and to a lesser extent with Cd, Cu, Ni, and Zn. The concentrations of the five TEs decrease with depth in S1 and S2 and are relatively constant in S3. For example, the lead content decreases with depth from 3555 to 1034 mg.kg⁻¹ and from 9034 to 881 mg.kg⁻¹ in S1 and S2, respectively. It increases from 6167 to 7495 mg.kg⁻¹ in S3. These trends are due to the strong affinity of these TEs for TOC, especially Cu and Pb. Finally, the Mn content is higher in S2 compared to other soils, and Fe content is slightly higher in S3 (Tableau IV-1).

Tableau IV-1: Soil characteristics.

Sample	pH H ₂ O	Clay %	Silt %	Sand %	TOC g.kg ⁻¹	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe
						Total metal content mg.kg ⁻¹						%
S1 T	4,26	21,9	63,3	14,8	89,1	3,9	84,9	13,2	3555,4	82,0	266,7	1,83
S1 B	4,56	20,6	65,5	13,9	52,1	2,1	47,1	12,0	1034,0	57	260	1,98
S2 T	4,42	26,1	57,6	16,3	102,8	22,5	89,9	20,0	9033,7	115,3	1163,0	1,97
S2 B	4,52	22,1	62,3	15,6	47,0	5,8	43,6	11,4	880,7	56,7	646,7	1,90
S3 T	4,43	49,9	42,0	8,1	248,8	24,7	78,2	29,3	6166,7	234,0	678,3	2,60
S3 B	4,56	45,1	43,8	11,1	239,5	24,6	105,7	30,0	7494,8	198,3	267,3	2,77

The characteristics of the soil solution obtained with SC-DMT are presented in Tableau IV-2. The pH values of the soil solutions of S1 are lower than the ones of S2 and S3, while the soil pH values for S1, S2 and S3 are closer (Tableau IV-1). The TE concentrations in the soil solutions are not proportional to the soil TE contents for the 6 soil samples. The metal mobility was estimated by the partition coefficient (K_d expressed in L.kg⁻¹), i.e., the ratio between the metal content in soils (mg.kg⁻¹) and the metal concentration in the soil solution (mg.L⁻¹). The log(K_d) values of the six soil samples are consistent with a previous study by Sauvé et al. (2000). The log(K_d) values of Ni and Zn are very close for the six soil samples

and range between 2.59 and 2.79 and between 2.13 and 2.41, respectively. The $\log(K_d)$ of Cd, Cu and Pb range from 1.61 to 2.43, 2.32 to 3.75 and 2.95 to 3.96, respectively. The values are higher for the two S3 soil samples, which reflects a lower mobility of these 3 TEs in the soils. The lower mobility in S3 could be linked to the higher TOC content of this soil and thus to greater retention in the solid phase.

Tableau IV-2: Soil solution characteristics. Means (in bold) and standard deviations of the total metal concentrations and of the free metal proportions in soil solution obtained with SC-DMT.

Sample	pH	DOC	Mn		Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
	2mM Ca(NO ₃) ₂	mg L ⁻¹	Dissolved μmol L ⁻¹	Free %	Dissolved μmol L ⁻¹	Free %	Dissolved μmol L ⁻¹	Free %	Dissolved μmol L ⁻¹	Free %	Dissolved μmol L ⁻¹	Free %	Dissolved μmol L ⁻¹	Free %
S1 T	3,80 +/- 0,05	61,1 +/- 0,6	37,8 +/- 2,5	92,6 +/- 2,4	0,38 +/- 0,01	103,3 +/- 0,3	1,33 +/- 0,04	28,9 +/- 0,5	0,52 +/- 0,02	100,5 +/- 2,9	12,5 +/- 0,2	65,2 +/- 0,4	6,6 +/- 0,0	100,2 +/- 0,6
S1 B	3,88 +/- 0,02	15,2 +/- 0,3	9,4 +/- 0,1	90,8 +/- 2,1	0,29 +/- 0,01	101,4 +/- 0,3	0,58 +/- 0,00	57,9 +/- 1,0	0,45 +/- 0,01	103,9 +/- 2,2	5,6 +/- 0,2	82,4 +/- 0,4	3,4 +/- 0,3	102,4 +/- 1,2
S2 T	4,23 +/- 0,05	76,5 +/- 1,6	178,8 +/- 6,3	86,6 +/- 5,5	1,59 +/- 0,00	108,7 +/- 3,0	0,76 +/- 0,02	25,6 +/- 6,5	0,55 +/- 0,01	107,7 +/- 0,0	15,4 +/- 0,0	64,4 +/- 0,7	10,4 +/- 0,2	101,0 +/- 3,8
S2 B	4,06 +/- 0,02	24,3 +/- 0,8	54,3 +/- 0,4	92,5 +/- 1,0	1,28 +/- 0,09	106,2 +/- 2,5	0,34 +/- 0,00	38,0 +/- 1,0	0,50 +/- 0,00	110,1 +/- 1,5	3,6 +/- 0,0	86,5 +/- 2,5	6,4 +/- 0,3	103,6 +/- 1,7
S3 T	4,28 +/- 0,03	108,3 +/- 1,9	129,9 +/- 4,7	91,9 +/- 0,2	0,82 +/- 0,01	101,6 +/- 1,2	0,42 +/- 0,01	13,0 +/- 1,8	0,82 +/- 0,01	96,6 +/- 0,6	3,3 +/- 0,1	52,0 +/- 0,0	17,3 +/- 0,3	100,0 +/- 1,1
S3 B	4,31 +/- 0,02	72,6 +/- 6,0	73,1 +/- 2,1	93,2 +/- 2,6	1,04 +/- 0,01	100,0 +/- 1,3	0,30 +/- 0,01	25,4 +/- 0,8	0,98 +/- 0,03	104,6 +/- 1,6	5,0 +/- 0,1	70,4 +/- 1,3	18,2 +/- 0,4	101,1 +/- 2,8

Due to the low pH, the concentrations of free Cd²⁺, Ni²⁺, and Zn²⁺ estimated by SC-DMT are equal to their total dissolved concentrations in all samples examined. These results agree with earlier studies addressing similar acidic soil solutions conditions (Weng et al., 2001b; Ren et al., 2015a). The speciation results for Cu and Pb are different because these TEs have higher affinity for organic and/or inorganic ligands in the soil solution. The proportion of free Cu²⁺ and Pb²⁺ decreases as the DOC content increases with relatively high regression coefficients (0.88 and 0.91, respectively). These proportions likewise decrease when the pH increases. These results are in agreement with previous works, even when those considering different soil types and experimental conditions (Cancès et al., 2003; Kalis et al., 2008; Ren et al., 2015a).

1.3.2. DOM composition

The results of the used batch fractionation technique (Van Zomeren and Comans, 2007) are presented in Tableau IV-3. The recoveries of DOC are high for all samples and varied between 85% and 104%. The DOC of the six soil samples decreases with depth. DOM mainly consists of Hy and FA fractions (means of 71.3% and 23.5%, respectively), whereas the amounts of HA and HON are smaller (means of 1.0% and 4.2%, respectively). These results are very similar to the proportions of DOM fractions that have been reported previously (Groenenberg et al., 2010; Amery et al., 2009; Ren et al., 2015a).

Tableau IV-3: Means (in bold) and standard deviations of the SUVA, the DOM composition of the six soil solutions and the percentage recovery of the DOC concentration.

Sample	DOC mg.L ⁻¹	SUVA L.g ⁻¹ .cm ⁻¹	HA mg C.L ⁻¹ %		FA mg C.L ⁻¹ %		Hy mg C.L ⁻¹ %		HON mg C.L ⁻¹ %		Recovery %
S1 T	61,1 +/- 0,6	17,7 +/- 0,3	0,5 +/- 0,1	0,8 +/- 0,0	17,2 +/- 0,2	27,3 +/- 1,9	40,6 +/- 6,6	63,7 +/- 5,3	5,0 +/- 1,8	8,2 +/- 3,5	103,7 +/- 5,8
S1 B	15,2 +/- 0,3	14,4 +/- 0,5	0,3 +/- 0,0	2,0 +/- 0,1	3,4 +/- 0,0	26,5 +/- 3,4	9,3 +/- 1,6	71,4 +/- 3,5	0,0 +/- 0,0	0,0 +/- 0,0	84,8 +/- 11,0
S2 T	76,5 +/- 1,6	12,4 +/- 0,4	0,6 +/- 0,1	0,8 +/- 0,1	17,8 +/- 0,8	23,2 +/- 0,2	52,6 +/- 4,8	68,3 +/- 2,6	5,9 +/- 1,6	7,8 +/- 2,4	100,5 +/- 2,3
S2 B	24,3 +/- 0,8	10,1 +/- 0,4	0,3 +/- 0,0	1,1 +/- 0,1	4,8 +/- 0,2	21,1 +/- 0,5	17,2 +/- 1,8	75,5 +/- 2,7	0,5 +/- 0,5	2,3 +/- 2,3	93,7 +/- 9,6
S3 T	108,3 +/- 1,9	11,5 +/- 0,1	0,6 +/- 0,0	0,6 +/- 0,0	23,9 +/- 0,1	21,6 +/- 0,1	79,7 +/- 3,0	72,0 +/- 2,6	6,5 +/- 2,8	5,8 +/- 2,5	102,2 +/- 1,1
S3 B	72,6 +/- 6,0	8,6 +/- 0,5	0,5 +/- 0,0	0,7 +/- 0,1	15,3 +/- 1,0	21,4 +/- 0,4	55,1 +/- 1,8	77,0 +/- 1,2	0,6 +/- 0,6	0,8 +/- 0,8	98,5 +/- 5,2

The present observation of DOC composition can be explained by the low aromaticity of the DOM present in the soil pore water after rewetting (Amery et al., 2007; Cornu et al., 2011). The low SUVA values of the soil solutions are in agreement with previous studies. These results could be explained by the fact that the rewetting of a dried soil leads to the lysis of microbial cells and, as a result, to a major proportion of Hy in solution (Merckx et al., 2001). After rewetting, an evolution of the DOM composition is usually observed. The proportion of aromatic compounds increases while the proportion of hydrophilic compounds decreases with time because of the preferential mineralisation of these easily degradable hydrophilic compounds by microorganisms (Kalbitz et al., 2003; Amery et al., 2007; Amery et al., 2009; Cornu et al., 2011; Cornu et al., 2016). The DOC concentration and the DOM composition of the soil solution extracted after rewetting of a dried soil may thus be highly variable (depending on the extraction procedure) and may impact the speciation of TEs. Because of the

many different methods used to obtain a soil solution, the characterization of the DOM seems to be necessary to improve TE speciation in modelling studies.

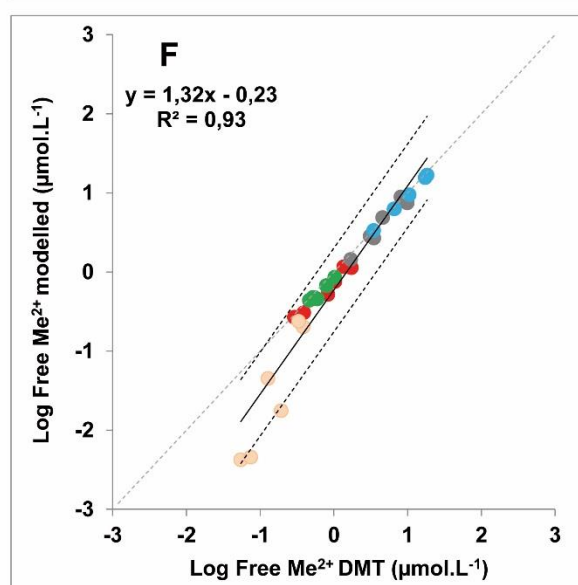
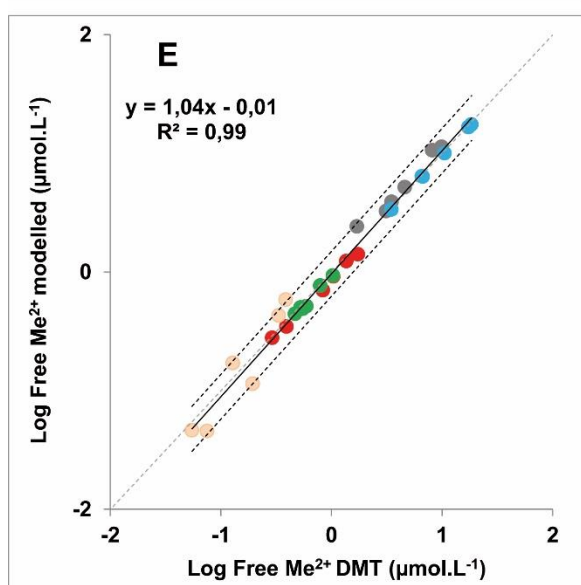
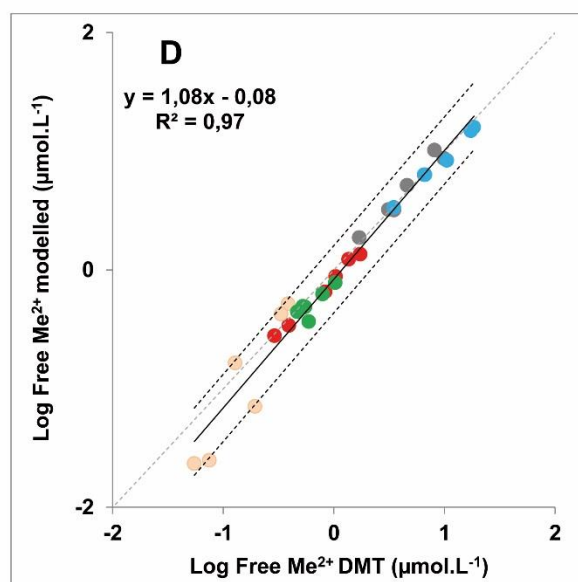
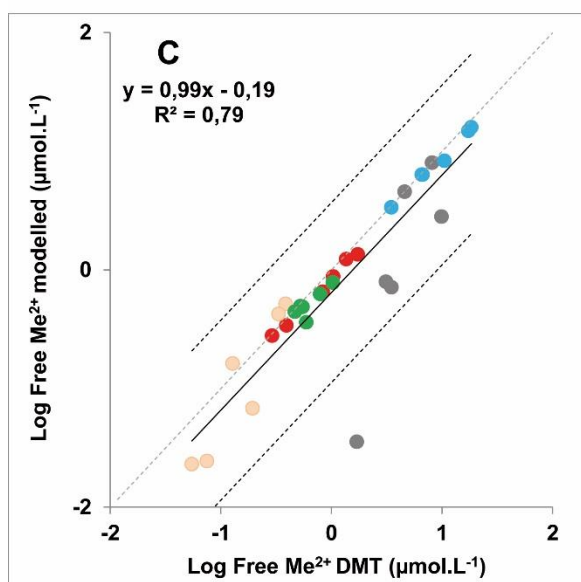
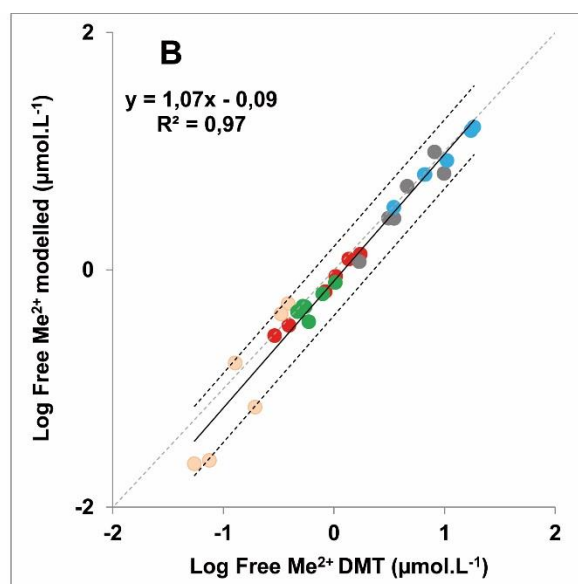
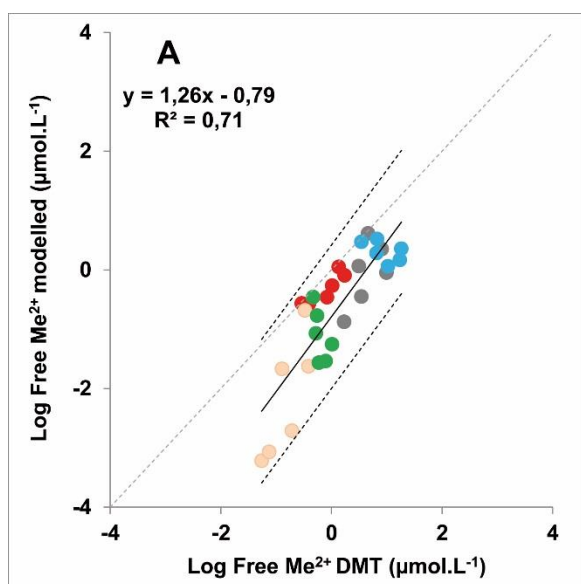
In the soil solutions of our study, the regression between the proportions of HS (sum of HA and FA) and the SUVA values results in a determination coefficient of 0.8. The SUVA parameter could likely provide information about the proportion of HS. Indeed, the SUVA could be used to better estimate the proportion of HS and then better constrain input modelling data, despite some works having shown the difficulty of this task (Weishaar et al., 2003; Amery et al., 2009).

1.3.3. Predicted metal speciation in the soil solution

Figure IV-1, Figure IV-2 and Tableau IV-4 show the modelled free Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} concentrations following the 6 modelling assumptions (A-F; section 2.6) as a function of the measured SC-DMT free concentrations. According to the TE speciation in soil solutions measured by SC-DMT, Pb and especially Cu are present mainly in their complexed form, indicating higher affinity for ligands compared to Cd, Ni and Zn (Tableau IV-2).

Generally, the differences between the results obtained with the 6 assumptions are smaller for S1 than for S2 and S3. The relative standard deviation (RSD) has been calculated taking into account all the 6 assumptions for all TEs and all soil samples. The mean RSDs are 21%, 37% and 48% for the S1, S2 and S3 samples, respectively. These results can be explained by the smaller amounts of DOC and by the lower pH of the S1 soil solutions (Tableau IV-2). These soil solution characteristics lead to a smaller influence of the ligands on TE speciation. These results are congruent with previous studies (Unsworth et al., 2006; Ren et al., 2015a).

The slopes, the intercepts and the R^2 of the linear regressions presented in Figure IV-1 show that when all the TEs are considered, three assumptions (B, D and E) provide a very good estimation of the measured free TE concentrations (slopes close to 1, intercept < 0.09 and $R^2 \geq 0.97$). In these three assumptions, the quantities of FA and HMO are estimated with measurements and 10% of the measured Hy are considered as LMWOA while in the three others (A, C and F), the quantities of FA and HMO are based on the literature. Finally, the worst agreement between measurements and modelling is obtained when all the Hy are considered as LMWOA (assumption A).



● Cd ● Cu ● Ni ● Pb ● Zn

Figure IV-1: Free Cd, Cu, Ni, Pb and Zn measured with SC-DMT versus free TEs modelled with Visual MINTEQ 3.1 for the six soil samples (expressed in log). The 6 assumptions are presented: A, the measured FA were considered, all the measured Hy were assumed to have binding properties similar to LMWOA, and the HMO were considered; B, the measured FA and the HMO were considered and only 10% of the Hy were considered as LMWOA; C, the measured FA were considered, 10% of the Hy were considered as LMWOA and 50% of the dissolved Mn were considered as HMO; D, the measured FA were considered, and only 10% of the Hy were considered as LMWOA; E, only the measured FA were considered; F, 65% of the DOC were considered as FA. The slope, the intercept and the R^2 of the linear regression are reported. The grey dotted line represents $Me^{2+} \text{ modelled} = Me^{2+} \text{ DMT}$ (slope = 1), the black line represents the linear regression and the black dotted lines represent the 95% confidence area.

a. DOM composition influence

When all the measured FA (between 21.1% and 27.3% of the DOC content, Tableau IV-3), LMWOA and the calculated HMO are considered (assumption A; Figure IV-1), the 5 modelled free TE concentrations are largely underestimated compared to SC-DMT results for the six soil solutions. This outcome is due to the LMWOA overestimation and is consistent with previous studies where such high LMWOA contents were considered (Qin et al., 2004; Groenenberg et al., 2010; Pernet-Coudrier et al., 2011). A better description of the measured free TE concentrations is obtained when only 10% of the Hy are considered as LMWOA with the measured FA and either with (assumption B) or without (assumption D) the calculated HMO (Figure IV-1). For the six soil solutions, the 10% fraction of Hy corresponds to between 6% and 7% of the total DOC content. These proportions are consistent with previous studies showing that LMW carboxylic acids constitute less than 6% of the DOC in most soil solutions (Strobel, 2001). Cu, Ni, Pb and Zn have high affinity for oxalic acid and less affinity for acetic and citric acids. The model results demonstrate the influence of LMWOA on the speciation of these 4 TEs (assumptions D and E; Figure IV-2). The effect is greater for Cu, Ni, Pb and Zn than for Cd, especially when the DOC content is high; the mean RSD between the free TEs modelled with the two assumptions for S2T and S3T presenting the highest DOC content is 2.7% for Cd while it is 28.2%, 13.5%, 12.9% and 7.3% for Cu, Ni, Pb and Zn, respectively. The proportion of oxalate complexes for assumption D represents up to 1.6%, 13.9%, 23.9%, 18.2% and 14.8% in the speciation of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn, respectively (Tableau IV-4). Groenenberg et al. (2010) have shown that the contribution of LMWOA

should be considered when modelling Cu speciation in acid soils, while the effect is insignificant for Cd and Pb. In the present study, the Pb results differ from their conclusions because of the strong influence of LMWOA on Pb speciation at such acidic pH values. This difference is due to the higher proportion of oxalic and citric acids used in this work (40% and 31% against 20% and 10% in Groenenberg et al., 2010). The LMWOA influence can also be indirect because of the very high affinity of Al and Fe for oxalic and citric acids. This affinity could cause a release of FA reactive groups becoming available for TE, consequently leading to the decrease of free TE concentrations in the soil solutions (Tableau IV-4). Indeed, the proportions of the 5 TEs adsorbed on the carboxylic groups of the FA (FA1) slightly increase when Hy are considered while FA remain constant (assumptions E and D). This difference can be mainly attributed to Fe due to its preferential complexation with carboxylic groups of the FA.

When 65% of DOC were considered as FA (assumption F, Figure IV-2), the free Cd^{2+} and Cu^{2+} concentrations were underestimated compared to the SC-DMT results, especially for the S2 and S3 samples (for example, the RSD between the measured and the modelled Cu^{2+} concentrations using assumption F are: 31% for S1T; 83% for S2T and 86% for S3T; the same trends are observed for Cd, Ni and Pb and for the 6 soil samples). These results are due to the high DOC content in the S2 and S3 soil solutions. These results also prove that the rate of 65% of DOC as FA (usually used in modelling studies; Weng et al., 2002; Tipping et al., 2003) can be a good choice for input data for acidic soils when the total DOC of the soil solution is low. However, when the total DOC is relatively high, as in S2 and S3, the free TEs can be significantly underestimated. Therefore, characterizing the DOC and especially the soil solution HS is necessary to better estimate the free TEs.

This work showed that the DOM composition has a great influence on TE speciation. The better prediction of the free ion concentrations is obtained with only the measured FA as ligand in the soil solution (assumption E). The Hy fraction also seems to contribute to TE complexation in soil solution but the use of only a few types of carboxylic acids to represent the reactive molecules of this fraction is probably oversimplified. The properties of these hydrophilic acids must be studied further to better understand their contribution to TE speciation in the soil solution.

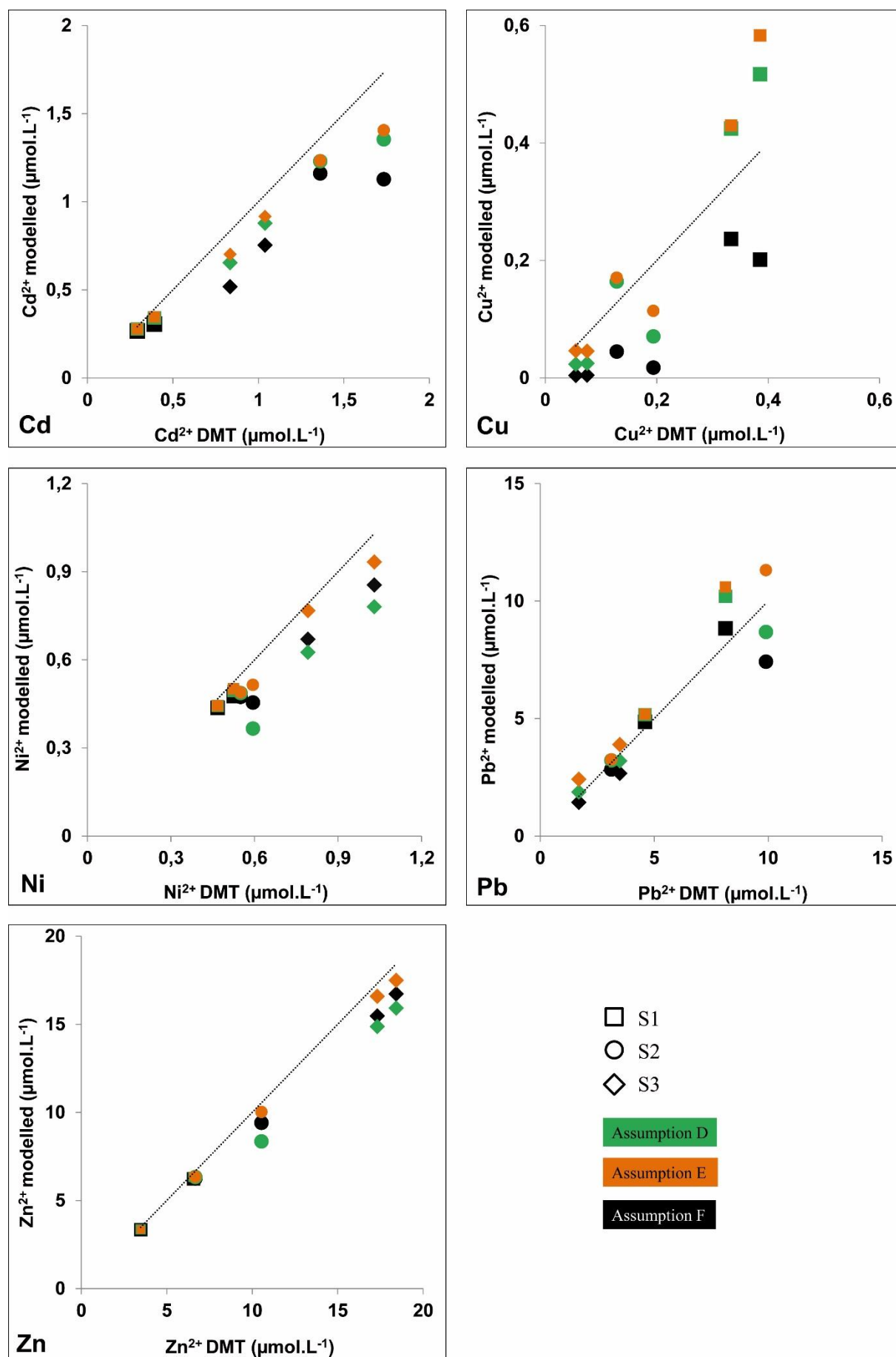


Figure IV-2: Free Cd, Cu, Ni, Pb and Zn measured with SC-DMT versus free TEs modelled with Visual MINTEQ 3.1 for the six soil samples. Three assumptions are presented: D (green), the measured FA were considered and only 10% of the Hy were considered as LMWOA; E (orange), only the measured FA were considered; F (black), 65% of the DOC were considered as FA. The dotted line represents Me^{2+} modelled= Me^{2+} DMT (slope = 1).

The other tested assumptions evidenced a variable impact of the DOM composition depending on the considered TE. In acidic soil solutions, Cd, Cu and Pb are more readily complexed with the carboxylic groups of the fulvic acids (FA1) while Ni and Zn speciations are more strongly influenced by the LMWOA, and especially by the oxalic acids (Figure IV-2 and Tableau IV-4).

b. HMO content influence

In this study, an influence of HMO (assumptions B and C) can be observed on Pb speciation (Figure IV-1; Tableau IV-4). Indeed, Pb shows a very strong affinity for manganese oxides (Xu et al., 2006). Figure IV-3 focuses on Pb speciation only for the 3 top soils to highlight this influence (the speciation results for all the TEs and for the 6 soil samples are available in Tableau IV-4).

The Pb-HMO complexes represent between 3.5% and 37.1% of the total dissolved Pb using assumption B (Figure IV-3). This influence is more significant for S2T (24.8%) and S3T (37.1%) where Mn dissolved concentrations were higher (Tableau IV-2). For these two soil samples the free Pb proportion varied from 56.5% to 42.1% and from 57.5% to 35.9% for assumptions D (excluding HMO) and B (including HMO), respectively. The non-negligible proportions of Pb-HMO are obtained when considering a small fraction of Mn as HMO (between 7.4% and 13.4%) based on SC-DMT results. Cancès et al. (2003) have estimated that 50% of the measured Mn was as HMO in the soil solution. The use of this assumption (assumption C, measured FA, 10% of Hy as LMWOA and 50% of dissolved Mn as HMO) leads to a proportion of Pb-HMO complexes of 21.7%, 66.8% and 98.0% of the total dissolved Pb for S1T, S2T and S3T, respectively (Figure IV-3; Tableau IV-4). In our soil solutions, this assumption leads to an important underestimation of the free Pb^{2+} concentration (Figure IV-1). A good description of the experimental data is obtained with or without the consideration of HMO because of the low manganese oxides content in these acidic samples. Pb has a great affinity for manganese oxides, these ligands could play a major role in Pb speciation in the soil solution and, depending of the soil characteristics, should not be

neglected in speciation modelling. A precise evaluation of their proportions in soil solution will be helpful to improve the free Pb^{2+} estimation.

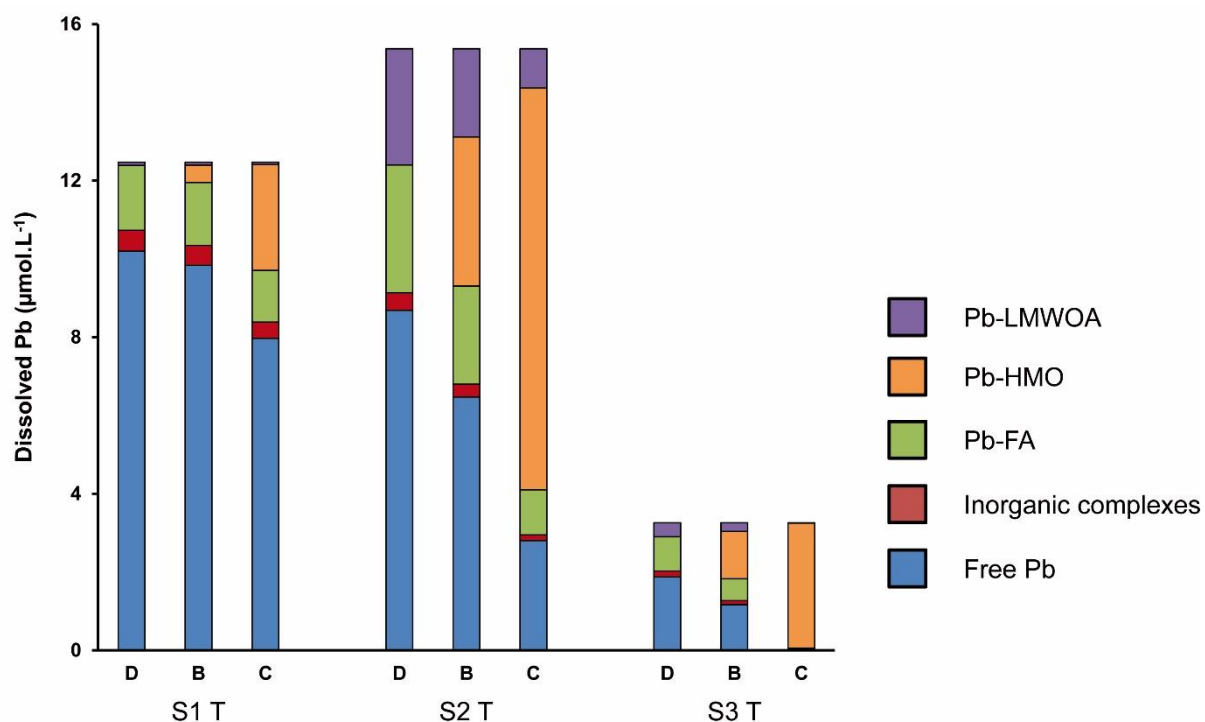


Figure IV-3: Pb speciation in the three top soil solutions. Three assumptions are presented: (D) the measured FA were considered and only 10% of the Hy were considered as LMWOA, (B) the measured FA and the HMO were considered and only 10% of the Hy were considered as LMWOA and (C) the measured FA were considered, 10% of the Hy were considered as LMWOA and 50% of the dissolved Mn were considered as HMO.

1.4. Conclusion

The use of different assumptions for TE speciation modelling evidenced that the DOM composition and the presence of HMO strongly affect the speciation of TEs in soil solution. The respective influence of these two parameters should be considered, especially when the DOC and Mn concentrations are high in the soil solution. However, high level of Mn does not necessarily imply the presence of Mn oxides in the soil solution. Further works dealing with the presence and the reactivity of these oxides, in relation to soil properties and soil type have to be performed. The measurement of free metal ion concentrations using SC-DMT allowed validating the modelling of TE speciation in the acidic soil solutions of an industrial site. The FA fraction seems to be the most important fraction of the DOM for TE speciation in the soil solutions of this study.

However, using 65% of the DOC as FA appears to be too high for the studied soils, especially when the DOM content is high. It would be useful to find a simple parameter to estimate the proportion of HS in the soil solution to avoid heavy manipulations of the DOC fractionation and to better estimate the input data for use in modelling. The relationship between HS content and SUVA could present an interesting option for evaluation of this proportion. The LMW carboxylic acids fraction, and especially the oxalic acid, can also play an important role in TE speciation. As these small acids account for a small part of the Hy fraction, very few studies have addressed their characterization. Further work is needed to better characterize the hydrophilic fraction and to accurately define their role in soil solutions.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Champagne-Ardenne region for a Ph-D grant to A. Schneider and the SFR Condorcet (FR CNRS 3417) for funding the soil characterization.

Cd ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)		Cu ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)									
		Free	Inorganic complexes	FA1	FA2	Donnan	HMO complexes	Acetate complexes	Oxalate complexes	Citrate complexes	
DMT	A	0,392	0,005	0,032	0,000	0,009	0,000	0,001	0,062	0,004	DMT
	B	0,267	0,006	0,026	0,000	0,007	0,000	0,000	0,001	0,000	A
	C	0,340	0,006	0,026	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	B
	D	0,340	0,006	0,026	0,000	0,007	-	0,000	0,000	0,000	C
	E	0,346	0,006	0,022	0,000	0,005	-	-	-	-	D
	F	0,305	0,005	0,056	0,000	0,013	-	-	-	-	E
S1 T	A	0,292	0,004	0,006	0,000	0,002	0,000	0,000	0,003	0,001	F
	B	0,272	0,004	0,005	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	DMT
	C	0,278	0,004	0,005	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	A
	D	0,278	0,004	0,005	0,000	0,001	-	0,000	0,000	0,000	B
	E	0,278	0,004	0,004	0,000	0,001	-	-	-	-	C
	F	0,267	0,004	0,014	0,000	0,003	-	-	-	-	D
S1 B	A	1,734	0,013	0,117	0,000	0,036	0,000	0,007	0,580	0,038	E
	B	1,352	0,021	0,142	0,000	0,049	0,000	0,001	0,026	0,003	F
	C	1,348	0,021	0,144	0,000	0,050	0,000	0,001	0,027	0,004	A
	D	1,354	0,021	0,141	0,000	0,049	-	0,001	0,026	0,003	B
	E	1,406	0,021	0,127	0,000	0,041	-	-	-	-	C
	F	1,128	0,017	0,341	0,000	0,108	-	-	-	-	D
S2 T	A	1,362	0,017	0,030	0,000	0,010	0,000	0,002	0,098	0,011	DMT
	B	1,230	0,019	0,025	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	A
	C	1,230	0,019	0,025	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	B
	D	1,230	0,019	0,025	0,000	0,008	-	0,000	0,000	0,000	C
	E	1,234	0,019	0,023	0,000	0,007	-	-	-	-	D
	F	1,161	0,018	0,080	0,000	0,023	-	-	-	-	E
S2 B	A	0,835	0,018	0,094	0,000	0,019	0,000	0,005	0,317	0,025	F
	B	0,653	0,034	0,102	0,000	0,025	0,000	0,001	0,007	0,000	DMT
	C	0,652	0,034	0,102	0,000	0,025	0,000	0,001	0,007	0,000	A
	D	0,653	0,034	0,102	0,000	0,025	-	0,001	0,007	0,000	B
	E	0,701	0,035	0,068	0,000	0,017	-	-	-	-	C
	F	0,518	0,026	0,226	0,000	0,051	-	-	-	-	D
S3 T	A	1,039	0,032	0,079	0,000	0,017	0,000	0,006	0,336	0,028	DMT
	B	0,878	0,051	0,079	0,000	0,020	0,000	0,001	0,009	0,000	A
	C	0,878	0,051	0,080	0,000	0,020	0,000	0,001	0,009	0,000	B
	D	0,879	0,051	0,079	0,000	0,020	-	0,001	0,009	0,000	C
	E	0,916	0,053	0,055	0,000	0,015	-	-	-	-	D
	F	0,754	0,044	0,193	0,000	0,048	-	-	-	-	E
S3 B	A	0,541	0,032	0,079	0,000	0,017	0,000	0,006	0,336	0,028	F
	B	0,878	0,051	0,079	0,000	0,020	0,000	0,001	0,009	0,000	DMT
	C	0,878	0,051	0,080	0,000	0,020	0,000	0,001	0,009	0,000	A
	D	0,879	0,051	0,079	0,000	0,020	-	0,001	0,009	0,000	B
	E	0,916	0,053	0,055	0,000	0,015	-	-	-	-	C
	F	0,754	0,044	0,193	0,000	0,048	-	-	-	-	D
S3 B	A	0,541	0,032	0,079	0,000	0,017	0,000	0,006	0,336	0,028	E
	B	0,878	0,051	0,079	0,000	0,020	0,000	0,001	0,009	0,000	F
	C	0,878	0,051	0,080	0,000	0,020	0,000	0,001	0,009	0,000	A
	D	0,879	0,051	0,079	0,000	0,020	-	0,001	0,009	0,000	B
	E	0,916	0,053	0,055	0,000	0,015	-	-	-	-	C
	F	0,754	0,044	0,193	0,000	0,048	-	-	-	-	D

Ni (μmolL^{-1})		Pb (μmolL^{-1})									
DMT	Free	Inorganic complexes		FA1	FA2	Donnan	HMO complexes	Acetate complexes	Oxalate complexes	Citrate complexes	
		Free	Inorganic complexes								
S1 T	DMT	0,525									
	A	0,085	0,001	0,004	0,000	0,003	0,000	0,000	0,408	0,022	
	B	0,494	0,005	0,009	0,000	0,010	0,000	0,000	0,003	0,000	
	C	0,494	0,005	0,009	0,000	0,011	0,000	0,000	0,003	0,000	
	D	0,494	0,005	0,009	0,000	0,010	-	0,000	0,003	0,000	
	E	0,502	0,005	0,008	0,000	0,008	-	-	-	-	
S1 B	F	0,476	0,005	0,020	0,000	0,020	-	-	-	-	
	DMT	0,468									
	A	0,347	0,003	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,083	0,014	
	B	0,443	0,004	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	
	C	0,443	0,004	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	
	D	0,443	0,004	0,002	0,000	0,002	-	0,000	0,000	0,000	
S2 T	E	0,443	0,004	0,002	0,000	0,001	-	-	-	-	
	F	0,437	0,004	0,005	0,000	0,005	-	-	-	-	
	DMT	0,595									
	A	0,027	0,000	0,003	0,000	0,001	0,000	0,000	0,488	0,032	
	B	0,364	0,004	0,015	0,000	0,013	0,000	0,000	0,132	0,023	
	C	0,361	0,004	0,016	0,000	0,013	0,000	0,000	0,134	0,023	
S2 B	D	0,366	0,004	0,015	0,000	0,013	-	0,000	0,130	0,023	
	E	0,515	0,005	0,017	0,000	0,015	-	-	-	-	
	F	0,455	0,005	0,048	0,001	0,043	-	-	-	-	
	DMT	0,550									
	A	0,169	0,002	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,289	0,036	
	B	0,487	0,004	0,003	0,000	0,003	0,000	0,000	0,001	0,000	
S3 T	C	0,487	0,004	0,004	0,000	0,003	0,000	0,000	0,001	0,000	
	D	0,487	0,004	0,003	0,000	0,003	-	0,000	0,001	0,000	
	E	0,489	0,004	0,003	0,000	0,003	-	-	-	-	
	F	0,474	0,004	0,012	0,000	0,009	-	-	-	-	
	DMT	0,792									
	A	0,029	0,001	0,005	0,000	0,002	0,000	0,000	0,728	0,055	
S3 B	B	0,625	0,012	0,026	0,000	0,024	0,000	0,000	0,124	0,008	
	C	0,624	0,012	0,026	0,000	0,024	0,000	0,000	0,124	0,008	
	D	0,626	0,012	0,026	0,000	0,024	-	0,000	0,124	0,008	
	E	0,767	0,014	0,019	0,000	0,019	-	-	-	-	
	F	0,670	0,013	0,071	0,001	0,065	-	-	-	-	
	DMT	1,030									
S3 B	A	0,055	0,001	0,005	0,000	0,002	0,000	0,000	0,845	0,076	
	B	0,780	0,019	0,019	0,000	0,018	0,000	0,000	0,142	0,007	
	C	0,779	0,019	0,019	0,000	0,018	0,000	0,000	0,143	0,007	
	D	0,781	0,019	0,019	0,000	0,018	-	0,000	0,141	0,007	
	E	0,933	0,022	0,014	0,000	0,015	-	-	-	-	
	F	0,855	0,020	0,055	0,001	0,054	-	-	-	-	

	Zn ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)									
	Free	Inorganic complexes	FA1	FA2	Domnan	HMO complexes	Acetate complexes	Oxalate complexes	Citrate complexes	
DMT	6,574	0,022	0,002	0,000	0,064	0,000	0,003	4,400	0,161	
A	1,909	0,068	0,002	0,000	0,134	0,000	0,001	0,022	0,001	
B	6,329	0,068	0,002	0,000	0,135	0,001	0,001	0,022	0,001	
C	6,329	0,068	0,002	0,000	0,134	-	0,001	0,022	0,001	
D	6,392	0,066	0,002	0,000	0,100	-	-	-	-	
E	6,224	0,065	0,006	0,000	0,266	-	-	-	-	
F	3,480	0,028	0,000	0,000	0,017	0,000	0,001	0,360	0,038	
DMT	2,955	0,030	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,001	0,000	
A	3,356	0,030	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,001	0,000	
B	3,356	0,030	0,000	0,000	0,012	-	0,000	0,001	0,000	
C	3,356	0,030	0,000	0,000	0,012	-	0,000	0,001	0,000	
D	3,359	0,030	0,000	0,000	0,011	-	-	-	-	
E	3,334	0,030	0,001	0,000	0,035	-	-	-	-	
F	10,542	0,013	0,002	0,000	0,051	0,000	0,005	8,804	0,416	
DMT	1,143	0,093	0,006	0,000	0,304	0,001	0,003	1,542	0,164	
A	8,281	0,093	0,006	0,000	0,308	0,005	0,003	1,572	0,166	
B	8,352	0,093	0,006	0,000	0,300	-	0,003	1,517	0,162	
C	10,027	0,109	0,006	0,000	0,292	-	-	-	-	
D	9,413	0,104	0,019	0,000	0,899	-	-	-	-	
E	6,673	0,031	0,001	0,000	0,031	0,000	0,003	2,831	0,229	
F	3,315	0,057	0,001	0,000	0,040	0,000	0,001	0,008	0,000	
DMT	6,328	0,057	0,001	0,000	0,041	0,005	0,001	0,008	0,000	
A	6,333	0,057	0,001	0,000	0,040	-	0,001	0,008	0,000	
B	6,348	0,057	0,001	0,000	0,035	-	-	-	-	
C	6,256	0,056	0,003	0,000	0,125	-	-	-	-	
D	17,321	0,032	0,003	0,000	0,080	0,000	0,010	14,891	0,851	
DMT	1,460	0,314	0,011	0,000	0,567	0,002	0,010	1,504	0,060	
A	14,859	0,313	0,011	0,000	0,569	0,021	0,010	1,508	0,060	
B	14,834	0,314	0,011	0,000	0,565	-	0,010	1,500	0,059	
C	14,868	0,333	0,008	0,000	0,406	-	-	-	-	
D	16,580	0,322	0,029	0,000	1,507	-	-	-	-	
E	15,468	0,061	0,003	0,000	0,070	0,000	0,011	14,880	0,945	
F	18,427	0,418	0,007	0,000	0,362	0,001	0,008	1,478	0,041	
DMT	2,259	0,418	0,007	0,000	0,364	0,012	0,008	1,488	0,041	
A	15,914	0,418	0,007	0,000	0,361	-	0,008	1,475	0,041	
B	15,890	0,447	0,005	0,000	0,287	-	-	-	-	
C	15,919	0,436	0,020	0,000	1,053	-	-	-	-	
D	17,489	0,061	0,003	0,000	0,070	0,000	0,011	14,880	0,945	
E	16,719	0,418	0,007	0,000	0,362	0,001	0,008	1,478	0,041	
F	16,719	0,436	0,020	0,000	1,053	-	-	-	-	

Tableau IV-4: Free metal concentrations in soil solution obtained with SC-DMT and speciation of the 5 TEs (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) with the six modelling assumptions (A, B, C, D, E and F). FA1 and FA2 represent the concentrations of TEs complexed with carboxylic and phenolic groups of the fulvic acids, respectively.

2. Influence de l'extraction de la solution du sol sur la spéciation des ETM

Cette partie du travail a été consacrée à l'étude de la solution du sol. Etudier cette solution implique son extraction or les techniques disponibles pour obtenir cette solution sont nombreuses et variées et il est reconnu que la composition de la solution extraite est impactée par la technique utilisée pour l'obtenir (Amery et al., 2007 ; Koopmans et Groenenberg, 2011). Afin d'évaluer ce biais technique, deux protocoles d'extraction de la solution ont été comparés.

Lorsque l'on veut étudier la solution du sol, il faut essayer de s'approcher au plus près de sa composition réelle. Aucune méthode permettant son extraction n'est idéale et la « solution du sol » extraite peut varier énormément en fonction des conditions choisies. En effet, cette solution peut être obtenue directement à partir du sol humide (par exemple par ultra centrifugation ; Gooddy et al., 1995, Dumat et al., 2001) ou à l'aide d'un électrolyte à partir du sol sec et tamisé à 2 mm. La nature de l'extractant, sa concentration, le temps d'extraction ou encore le ratio sol:solution sont des paramètres qui peuvent également modifier fortement la composition de cette solution et donc la spéciation des ETM au sein de celle-ci (Fest et al., 2008 ; Degryse et al., 2009 ; Koopmans et Groenenberg, 2011).

2.1. Influence sur les concentrations totales en solution

Dans ce travail, il a été choisi d'extraire la solution du sol à partir d'un sol sec. Deux extractants ont été utilisés afin d'étudier les ETM dans la solution des 6 horizons de surface des fosses contaminées : (i) KNO_3 $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ratio 1:2 durant 20 minutes et (ii) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ratio 8:100 durant 3 jours. Les concentrations des 5 ETM (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) et du COD mesurées dans les solutions extraites avec ces deux protocoles sont présentées dans le Tableau IV-5.

Les concentrations en COD mesurées dans la solution du sol sont beaucoup plus élevées avec l'extraction au KNO_3 qu'avec celle au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ alors que les quantités extraites pour les 5 ETM sont à peu près similaires (Tableau IV-5). Cette différence en COD extrait peut s'expliquer par des rapports sol:solution très différents entre les deux extractions : 1:2 pour le KNO_3 et 8:100 pour le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Cet effet de dilution est moins marqué pour les teneurs en ETM. Il est compensé par le fait que le potassium est un compétiteur beaucoup moins fort que le calcium. L'utilisation du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ permet donc d'extraire une quantité plus importante d'ETM que celle du KNO_3 (Degryse et al., 2009). Cependant, le ratio entre les teneurs

obtenues avec les deux extractants n'est pas constant. En effet, le calcium est un compétiteur important pour les cations mais il peut également faire coaguler la MOD en formant des complexes sur la phase solide et de ce fait diminuer la concentration en matière organique dissoute dans la solution (Römkens et al., 1996). Le ratio de la quantité de COD obtenue avec les deux extractions est ainsi plus faible pour les horizons S2T, S3T et S3B qui sont les plus riches en MO (Tableau IV-5). Cette diminution du COD peut alors entraîner une baisse de la concentration en ETM dans la solution du sol. La même tendance est effectivement observée pour les ETM (ratio inférieurs pour ces horizons ;Tableau IV-5).

Tableau IV-5 : Concentrations en Cd, Cu, Ni, Pb et Zn et teneurs en COD mesurées dans les solutions extraites par KNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans les 3 fosses contaminées (T : 0-5 cm et B : 5-10 cm). Le ratio représente le rapport entre les teneurs extraites avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et celles extraites avec KNO_3 .

KNO_3 $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	COD mg.L^{-1}	Cd $\mu\text{g.L}^{-1}$	Cu	Ni	Pb	Zn
S1 T	164	48	92	33	1996	494
S1 B	23	42	30	34	953	342
S2 T	337	176	65	44	3227	757
S2 B	77	137	20	35	642	605
S3 T	437	180	33	83	975	1895
S3 B	311	194	20	90	1475	1909
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	mg.L^{-1}	$\mu\text{g.L}^{-1}$				
S1 T	61	43	85	31	2584	429
S1 B	15	32	37	26	1156	222
S2 T	76	179	48	32	3184	682
S2 B	24	144	21	29	747	421
S3 T	108	92	27	48	675	1133
S3 B	73	117	19	58	1027	1192
Ratio						
S1 T	0,4	0,9	0,9	0,9	1,3	0,9
S1 B	0,7	0,8	1,2	0,8	1,2	0,7
S2 T	0,2	1,0	0,7	0,7	1,0	0,9
S2 B	0,3	1,0	1,1	0,8	1,2	0,7
S3 T	0,2	0,5	0,8	0,6	0,7	0,6
S3 B	0,2	0,6	1,0	0,6	0,7	0,6

2.2. Influence sur la composition de la MOD

Le mode d'extraction de la solution a donc un impact significatif sur la quantité de COD, et par conséquent de MOD, extraite. Cette phase étant la plus réactive dans la solution du sol, sa

teneur et sa composition vont jouer un rôle très important sur la spéciation des ETM. Il est donc nécessaire d'évaluer l'impact du mode d'extraction sur la composition de cette MOD.

Les proportions en acides humiques, fulviques, hydrophiles et en composés organiques neutres hydrophobes ont été déterminées selon le protocole de Van Zomeren et Comans (2007) dans les solutions des sols des deux échantillons (0-5 cm et 5-10 cm) de l'horizon de surface des 3 fosses contaminées. La différence de composition de la MOD suivant l'extractant utilisé (KNO_3 ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) et les conditions d'extraction de la solution du sol a été mise en évidence (Tableau IV-6).

Tableau IV-6 : Composition de la MOD en acides humiques (HA), fulviques (FA), hydrophiles (Hy) et en composés organiques neutres hydrophobes (HON) obtenue selon le protocole de Van Zomeren et Comans, (2007) sur les 6 échantillons de surface contaminés après extraction de la solution du sol avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et KNO_3 .

	HA	FA	Hy	HON	HA	FA	Hy	HON
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 2.10^{-3} mol.L⁻¹. Ratio 8:100. 3 jours.				KNO_3 5.10^{-3} mol.L⁻¹. Ratio 1:2. 20 minutes.			
S1T	0,8%	27,3%	63,7%	8,2%	0,5%	24,5%	75,0%	0,0%
S1B	2,0%	26,5%	71,4%	0,0%	1,3%	25,6%	73,1%	0,0%
S2T	0,8%	23,2%	68,3%	7,8%	0,8%	20,5%	78,7%	0,0%
S2B	1,1%	21,1%	75,5%	2,3%	0,6%	18,2%	81,2%	0,0%
S3T	0,6%	21,6%	72,0%	5,8%	0,6%	18,8%	80,6%	0,0%
S3B	0,7%	21,4%	77,1%	0,8%	0,6%	17,2%	82,1%	0,0%

Dans le Tableau IV-6, on peut remarquer que les proportions en FA, Hy et HON sont sensiblement différentes entre les deux extractants. Les proportions en FA et HON sont plus élevées et les proportions en Hy sont plus faibles dans l'extraction au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ par rapport à celle au KNO_3 .

Cette augmentation des FA et des HON et cette diminution des Hy ont déjà été observées dans la littérature et ont été décrites dans la partie 1.3.2 de ce chapitre. Lorsqu'un sol sec est humidifié, cela conduit à une lyse des cellules microbiennes et à une augmentation de la teneur en Hy en solution (Merckx et al., 2001). Avec le temps d'extraction, une diminution globale de la concentration en COD est observée, ainsi qu'une augmentation de la proportion des composés aromatiques au détriment de celle des acides hydrophiles qui sont minéralisés préférentiellement par les microorganismes dans la solution (Chefetz et al., 1998 ; Kalbitz et al., 2003 ; Amery et al., 2007 ; Amery et al., 2009 ; Cornu et al., 2011 ; Cornu et al., 2016). Nos résultats permettent de constater ce phénomène. En effet, les proportions de Hy diminuent de 1,7% (extraction $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pendant 3 jours) à 11,3% (extraction KNO_3 pendant

20 minutes) et celles de FA et de HON augmentent respectivement de 0,9% à 4,2% et de 0% à 8,2% en fonction des sols. Il serait intéressant de pouvoir comparer ces résultats avec des solutions extraites à partir de sols non séchés afin de s'affranchir du biais lié aux lyses cellulaires. Une extraction s'approchant au mieux des teneurs « réelles » en ETM et en COD de la solution du sol pourrait alors être définie.

2.3. Influence sur la spéciation des ETM en solution

Du fait de ces différences sur les teneurs en COD mais également sur la composition de la MOD, l'évaluation de l'impact de l'extraction utilisée sur la spéciation des 5 ETM peut être étudiée. La spéciation des ETM dans la solution des horizons de surface des trois profils extraite par KNO_3 $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a été modélisée puis comparée à la spéciation mesurée et modélisée dans la solution des horizons de surface extraite par $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les paramètres d'entrées du modèle sont les caractéristiques physico-chimiques et les concentrations en éléments majeurs et traces mesurées dans la solution du sol : pH, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Al, Ca, Fe, Mg, Na, SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , NO_3^- et les acides fulviques (Tableau IV-6). Les paramètres génériques utilisés dans NICA-Donnan pour cette modélisation sont les mêmes que ceux utilisés dans la partie 1.2.6 de ce chapitre (Milne et al., 2003 ; Hiemstra et Van Riemsdijk, 2006 ; Xiong et al., 2013). Les résultats de la modélisation de la spéciation des 5 ETM dans la solution des sols S1, S2 et S3 (0-5 et 5-10 cm) extraites avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et KNO_3 sont présentés dans le Tableau IV-7.

D'une manière générale, quel que soit le sol considéré et pour les 5 ETM, la spéciation varie entre les deux extractions. Ces différences correspondent à une baisse de la proportion en métal libre et à une augmentation de celle des complexes Me-FA dans les solutions extraites avec KNO_3 (Tableau IV-7). Elles peuvent être expliquées par les teneurs beaucoup plus élevées en COD dans ces solutions par rapport à celles obtenues avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Cet impact est plus marqué pour les ETM ayant une forte affinité pour les FA (Cu et Pb) et pour les sols présentant les teneurs en COD les plus élevées (S2T, S3T et S3B). Ainsi, la quasi-totalité de Cu se trouve sous forme complexée aux FA dans la solution extraite avec KNO_3 et la forme libre Pb^{2+} diminue de 74% à 23%, de 74% à 25% et de 79% à 35% pour les sols S2T, S3T et S3B entre l'extraction avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et celle avec KNO_3 .

Tableau IV-7 : Modélisation de la spéciation de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les solutions extraites avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 2.10^{-3} mol.L⁻¹ (Tableau IV-4, Hyp E) et avec KNO_3 5.10^{-3} mol.L⁻¹.

Ca(NO ₃) ₂ (Hyp E)				KNO ₃			Ca(NO ₃) ₂ (Hyp E)				KNO ₃		
	Cd ²⁺	Cd-FA	Cd inorga	Cd ²⁺	Cd-FA	Cd inorga		Cu ²⁺	Cu-FA	Cu inorga	Cu ²⁺	Cu-FA	Cu inorga
S1 T	91%	7%	2%	72%	24%	4%	S1 T	44%	56%	1%	10%	90%	0%
S1 B	97%	2%	1%	91%	5%	4%	S1 B	75%	25%	1%	45%	54%	1%
S2 T	88%	11%	1%	46%	53%	2%	S2 T	15%	85%	0%	1%	99%	0%
S2 B	96%	2%	1%	85%	11%	4%	S2 B	51%	49%	1%	9%	91%	0%
S3 T	85%	10%	4%	45%	42%	13%	S3 T	11%	89%	0%	1%	99%	0%
S3 B	88%	7%	5%	54%	28%	18%	S3 B	15%	84%	0%	1%	99%	0%
Ca(NO ₃) ₂ (Hyp E)				KNO ₃			Ca(NO ₃) ₂ (Hyp E)				KNO ₃		
	Ni ²⁺	Ni-FA	Ni inorga	Ni ²⁺	Ni-FA	Ni inorga		Pb ²⁺	Pb-FA	Pb inorga	Pb ²⁺	Pb-FA	Pb inorga
S1 T	96%	3%	1%	87%	11%	2%	S1 T	85%	11%	4%	58%	36%	6%
S1 B	98%	1%	1%	96%	2%	1%	S1 B	93%	3%	4%	84%	9%	6%
S2 T	93%	6%	1%	62%	37%	1%	S2 T	74%	23%	4%	23%	75%	2%
S2 B	98%	1%	1%	93%	6%	1%	S2 B	90%	5%	4%	69%	26%	5%
S3 T	94%	5%	2%	69%	26%	4%	S3 T	74%	20%	6%	25%	68%	7%
S3 B	95%	3%	2%	77%	17%	6%	S3 B	79%	14%	7%	35%	54%	11%
Ca(NO ₃) ₂ (Hyp E)				KNO ₃			Ca(NO ₃) ₂ (Hyp E)				KNO ₃		
	Zn ²⁺	Zn-FA	Zn inorga	Zn ²⁺	Zn-FA	Zn inorga							
S1 T	97%	2%	1%	91%	7%	2%							
S1 B	99%	0%	1%	97%	1%	2%							
S2 T	96%	3%	1%	72%	26%	2%							
S2 B	99%	1%	1%	95%	3%	1%							
S3 T	96%	2%	2%	77%	17%	6%							
S3 B	96%	2%	2%	82%	11%	8%							

L'importance de l'impact de la méthode d'extraction de la solution du sol sur la spéciation des ETM est ainsi démontrée. Lors de l'étude de la spéciation des ETM dans une solution ou dans un sol *via* des techniques expérimentales et/ou *via* des outils de modélisation, les résultats mesurés ou calculés découlent directement de la méthode choisie. Les conclusions tirées doivent donc en tenir compte.

Chapitre V

Répartition de Pb sur les phases réactives des sols

Ce chapitre est consacré à l'étude de la répartition de Pb sur les différentes phases réactives du sol à l'aide de plusieurs techniques complémentaires.

1. Lead distribution in soils impacted by a secondary lead smelter: experimental and modelling approaches

Ce travail a donné lieu à une publication de rang A dans la revue « Science of the Total Environment », volume 568, pages 155-163.

Résumé

L'étude de la spéciation des ETM dans la solution du sol est une étape indispensable dans l'évaluation des risques de transfert des ETM vers les eaux superficielles, les plantes mais également vers les différents organismes vivants du sol. Elle doit être complétée par l'étude de la répartition des ETM entre les différentes phases réactives du sol afin de prédire leur comportement en cas de changements physico-chimiques du milieu et de leur éventuel transfert vers la solution du sol. La spéciation du plomb a été étudiée dans les horizons de surface des trois fosses contaminées afin de connaître sa répartition géochimique et le risque potentiel lié à sa présence dans les sols.

Pour ce faire, différentes techniques chimiques et physiques ont été mises en œuvre. Une procédure d'extractions séquentielles comprenant 8 étapes a été utilisée afin d'estimer la répartition de Pb parmi les différentes phases réactives du sol. Les teneurs de Pb associées à la fraction échangeable, à la fraction acido-soluble, aux oxydes de manganèse, à la matière organique, aux oxydes de fer amorphes et cristallisés, aux sulfures et à la fraction résiduelle ont été déterminées. Parallèlement, des analyses physiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage couplée à un système d'analyse X (MEB-EDS) et la microspectroscopie Raman (MSR) ont été utilisées afin d'identifier les formes chimiques de Pb. À partir des concentrations en Pb^{2+} (Pb libre) obtenues par SC-DMT (Chapitre IV) et de la quantité d'oxydes de manganèse et de fer obtenue par les extractions séquentielles et de la nature des minéraux argileux obtenue par DRX et ayant permis le calcul de la proportion de MO réactive, un modèle de complexation multi-surfaces a été utilisé pour évaluer la répartition de Pb dans la phase solide des trois échantillons de surface.

Quelle que soit la fosse étudiée, les résultats des extractions séquentielles montrent qu'une grande partie de Pb est extraite avec les fractions échangeable et acido-soluble (entre 33% et 50% de Pb total). Une partie est également liée à la matière organique (étape 4 des extractions séquentielles ; entre 14% et 48%) et, dans une moindre mesure suivant les sols, aux oxydes de

manganèse (étape 3 des extractions séquentielles ; entre 2% et 20%). L'observation des échantillons par MEB-EDS et l'analyse par MSR ont permis de mettre en évidence une association de Pb avec des oxydes de manganèse amorphes. La modélisation a quant à elle montré que Pb était en très grande majorité associé à la MO (entre 72% et 98% du Pb total modélisé) dans les sols étudiés. Le plomb restant est associé aux oxydes de manganèse (entre 0,3% et 24,8%) et, dans une moindre mesure, aux argiles (entre 0,5% et 5,3%).

En combinant différentes approches (expérimentales et modélisation), cette étude souligne le rôle de la matière organique et, dans une moindre mesure, celui des oxydes de manganèse dans la rétention du plomb dans des sols acides fortement impactés par des retombées d'usine de seconde fusion du plomb. Certains auteurs ont montré que les principales phases de Pb émises par des usines de seconde fusion du plomb sont la caracolite ($\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$) et des chlorures de Pb (par exemple, KPb_2Cl_5) alors que celles émises principalement par la première fusion du plomb sont plutôt l'anglésite (PbSO_4), la galène (PbS) ou la plattnerite (PbO). Ces auteurs ont également montré (principalement à travers des études en batch) que la caracolite et les chlorures de Pb (relativement solubles) se transforment pour former majoritairement de l'anglésite (PbSO_4). Cependant, ces différentes phases n'ont pas été identifiées dans cette étude. L'association de Pb avec la matière organique et les oxydes de manganèse peut alors être interprétée comme une preuve de sa redistribution dans ces sols. L'affinité de Pb avec ces deux phases du sol est bien connue mais la mise en évidence directe d'une association avec les oxydes de manganèse a rarement été observée. L'étude de la nature exacte (biotique ou abiotique) des oxydes de manganèse présents dans les sols est une perspective très intéressante à ce travail car il est reconnu dans la littérature que leur réactivité peut être extrêmement variable en fonction de leur origine.

“Lead distribution in soils impacted by a secondary lead smelter: experimental and modelling approaches”

Arnaud R. SCHNEIDER^a, Benjamin CANCES^a, Marie PONTHEU^a, Sophie SOBANSKA^b, Marc F. BENEDETTI^c, Olivier POURRET^d, Alexandra CONREUX^a, Ivan CALANDRA^a, Blandine MARTINET^a, Xavier MORVAN^a, Maxime GOMMEAUX^a, Béatrice MARIN^a

^a GEGENAA, EA 3795, Université de Reims Champagne-Ardenne, SFR Condorcet FR CNRS 3417, 2 esplanade Roland Garros, 51100 Reims, France.

^b Laboratoire de Spectrochimie IR et Raman, UMR-CNRS 8516, Bât. C5 Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

^c Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, UMR 7154, CNRS, F-75005 Paris, France.

^d HydrISE, Institut Polytechnique LaSalle Beauvais, FR-60000 Beauvais, France.

Keywords: lead behaviour, polluted soils, soil organic matter, manganese oxides.

Abstract

Smelting activities are one of the most common sources of trace elements in the environment. The aim of this study was to determine the lead distribution in upper horizons (0-5 and 5-10 cm) of acidic soils in the vicinity of a lead-acid battery recycling plant in northern France. The combination of chemical methods (sequential extractions), physical methods (Raman microspectroscopy and scanning electron microscopy with an energy dispersive spectrometer) and multi-surface complexation modelling enabled an assessment of the behaviour of Pb. Regardless of the studied soil, none of the Pb-bearing phases commonly identified in similarly polluted environments (e.g., anglesite) were observed. Lead was mainly associated with organic matter and manganese oxides. The association of Pb with these soil constituents can be interpreted as evidence of Pb redistribution in the studied soils following smelter particle deposition.

1.1. Introduction

The speciation and the lability of trace elements (TE) in soils allow the assessment of their potential mobility and ecotoxicological effects in the environment (Sparks, 2003). Organic matter (OM), clays and metal hydroxides (Al, Fe and Mn) have large and reactive surface areas, making them good scavengers of TE in soils and soil solutions (Hooda, 2010).

Many techniques are available to identify or quantify the relative contributions of the phases involved in Pb retention in soil. For instance, chemical extractions, such as single and sequential extractions (SE), are commonly used to assess the contribution of each adsorptive surface throughout the soil. Many SE procedures exist, and most comprise between 3 and 8 steps to separate different geochemical forms, e.g., exchangeable, acid-soluble, reducible, oxidizable or residual (Tessier et al., 1979; Gleyzes et al., 2002; Rao et al., 2008; Laveuf et al., 2009). Isotopic dilution can be another method to quantify the exchangeable pools of metals in soil (Atkinson et al., 2011; Marzouk et al., 2013). Physical methods, such as scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), Raman microspectroscopy (RMS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS), can also be used to fully characterize the TE species in natural systems (Morin et al., 1999; Sobanska et al., 1999; Uzu et al., 2011a). Modelling is another approach to determine the TE distribution in the soil. The use of multi-surface complexation models can predict adsorption and ion exchange for various soil constituents (Weng et al., 2001a; Cancès et al., 2003; Dijkstra et al., 2004; Pourret et al., 2015; Ren et al., 2015b).

Smelting activities are one of the most common sources of TE in the environment (Fernandez-Turiel et al., 2001; Liénard et al., 2014; Ettler, 2016). In the particular case of lead-acid battery recycling, different stages of the process, such as crushing, fusion, reduction and refining, are responsible for emissions of various metals and compounds. Metallic lead (Pb^0), anglesite (PbSO_4), lead oxide (PbO) and cerussite (PbCO_3) are the predominant species found in the vicinity of lead smelters (Sobanska et al., 1999; Ettler et al., 2005c; Ettler et al., 2008; Uzu et al., 2011a; Schreck et al., 2012). Particles from primary Pb smelters are composed of relatively insoluble phases (such as PbSO_4 , $\text{PbSO}_4\cdot\text{PbO}$, and PbS), while particulates from secondary Pb smelters are composed of much more soluble phases (such as caracolite, $\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$, and potassium lead chloride, KPb_2Cl_5) (Ettler et al., 2012; Ettler, 2016). Several studies have already addressed the transformation of these Pb-bearing phases in fly ash using batch experiments (Bataillard et al., 2003; Ettler et al., 2005c, Ettler et al., 2008, Ettler et al., 2009, Vitkova et al., 2009) or in field conditions using polyamide experimental bags (Ettler et al., 2012). However, very few studies have examined the redistribution of Pb in smelter-impacted soils (e.g., Morin et al., 1999, Ettler et al., 2005c).

The objective of the present study was to determine the Pb distribution in the upper horizons of contaminated acidic soils located in the vicinity of a secondary lead smelter. An original approach combining chemical methods (sequential extractions), physical methods (RMS and

SEM-EDS) and multi-surface complexation modelling was used to identify Pb phases and to assess the contributions of major reactive components (organic matter, clays, iron and manganese hydroxides) in soils. This approach provides a better understanding and prediction of the behaviour of Pb in smelter-impacted soils.

1.2. Materials and methods

1.2.1. Soil sampling and characterization

Three heavily contaminated soils were sampled near a secondary lead smelter in northern France (Figure V-4; further details on the study area are available in Schneider et al., 2016b). Two of the soils are luvisols (IUSS Working Group WRB, 2014) and developed on Quaternary loam (S1 and S2). The third soil (S3) is a hydromorphic gleysol (IUSS Working Group WRB, 2014) developed on altered upper Cambrian black shales. In this work, only the surficial horizons (A horizon) presenting the highest lead levels were studied. After the litter was removed, two soils samples (0-5 cm: top (T); 5-10 cm: bottom (B)) were collected independently. The six soil samples were stored in polyethylene bags and brought to the laboratory.

The soils were air-dried and sieved through 2 mm mesh. A fraction of the samples was finely crushed for total organic carbon (TOC; NF ISO 14235 (AFNOR, 1998)), total metal content and XRD measurements. The total soil metal contents (Pb, Mn and Fe) were determined by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) following tri-acid digestion (HNO_3 - HClO_4 -HF). The soil pH was determined in a mixture of 1:2.5 soil:water (w/v) according to the French standard X 31-103 (AFNOR, 1988). The cation exchange capacity (CEC) was determined by the ammonium acetate saturation method according to the French standard NF-X 31-130 (AFNOR, 1999). Finally, the clay, silt and sand contents were determined by the pipette method following the French standard NF-X 31-107 (AFNOR, 2003).

1.2.1. Sequential Extraction

To estimate the chemical partitioning of Pb in the six soil samples, an SE procedure comprising eight steps, adapted from Laveuf et al. (2009), was used (Tableau V-1). The extractions were made in triplicate on 1 g of sieved (2 mm), air-dried soil in polypropylene tubes. After each extraction step, the tubes were centrifuged at 3000 g for 20 min. The supernatants were filtered (0.2 μm) and stored at 4°C prior to analysis. The residues were washed with 10 mL of ultrapure water (Milli-Q, 18.2 m Ω). A blank experiment was run at the same time as each extraction procedure. Because of the very high TOC contents in the soil

samples, the 4th step of the SE was repeated three times. All the supernatants were acidified with ultrapure HNO₃ before analysis via inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

Tableau V-1: Sequential extraction procedure adapted from Laveuf et al. (2009).

Soil fraction	Extractant	Volume (mL)	Conditions
F1: Exchangeable	0.1M NaNO ₃	10	20°C, 2 hours, end-over-end shaking
F2: Acid-soluble	1M CH ₃ COONa, pH 5.5 (CH ₃ COOH 99-100%)	20	20°C, 6 hours, end-over-end shaking
F3: Bound to Mn oxides	0.1M NH ₂ OH.HCl/ 0.1M HCl, pH 2	20	2 times: 20°C, 30 minutes, end-over-end shaking
F4: Easily oxidisable fraction	0.1M Na ₄ P ₂ O ₇ , pH 10	10	3 times: 20°C, 90 minutes, end-over-end shaking
F5: Bound to amorphous Fe oxides	0.25M NH ₂ OH.HCl/ 0.25M HCl, pH 1.5.	20	2 times: 60°C, 2 hours, end-over-end shaking
F6: Bound to crystalline Fe oxides	1M NH ₂ OH.HCl/ CH ₃ COOH 25%, pH 1.	30	2 times: 90°C, 3 hours and 1 hour and half, end-over-end shaking
F7: Oxidisable fraction (sulphurs)	750mg KClO ₃ in 5 mL 12M HCl and 10 mL 12M HCl	15	20°C, 30 minutes, end-over-end shaking
	4M HNO ₃	10	90°C, 20 minutes, end-over-end shaking
F8: Residual	HF-HClO ₄ -HNO ₃ .	-	-

1.2.2. X-ray diffraction

Bulk soil samples of the three topsoils (S1T, S2T and S3T) were wet-sieved at 500, 200, 50 and 20 µm in deionized water, without preliminary treatments. The remaining fractions (< 20 µm) were further fractionated by sedimentation in deionized water according to Stokes law. The particle-size fractions obtained were < 2, 2-20, 20-50, 50-200, 200-500 and 500-2000 µm.

The mineralogical compositions of the fine fraction (< 2 µm) of the three topsoil samples were determined by X-ray powder diffraction analysis. A Bruker AXS D8 diffractometer using Cu-Kα radiation and operating in step scan mode between 3 and 70° 2θ with 0.04° 2θ steps and a counting time of 10 s per step was used. The identification and quantification of mineral phases was performed using Diffrac Eva software and the ICDD Database (2003).

1.2.3. Scanning electron microscope with an energy dispersive spectrometer

The morphology and elemental distribution of the Pb-enriched areas of the three topsoil samples (S1T, S2T and S3T) were investigated with a Hitachi TM-1000 and a Hitachi S3400 scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS). The bulk soil samples and size fractions with high Pb contents (determined with a field portable X-ray fluorescence instrument, data not shown) were directly mounted on a stub or embedded in GEOFIX epoxy resin and prepared as thin sections for microscopic observations.

1.2.4. Raman microspectroscopy

The RMS technique was used to provide molecular characterization of Pb-host phases in the three topsoil samples. RMS measurements were carried out using a LabRAM HR Evolution confocal Raman microspectrometer (Horiba, Jobin Yvon) equipped with a 785 nm wavelength laser beam, with an energy of 8 mW at the sample surface, a back illuminated liquid-nitrogen-cooled charge-coupled device (CCD) detector (1024×512 pixels) and a microscope objective (Olympus BX40; 100×, 0.8 NA) in the backscattering mode. A video camera provided an optical view of the samples. The spot size of the laser focused by the objective at the surface of sample was estimated to be of the order of 1 μm^2 in the XY plane. Measurements were focused on metal-enriched areas previously observed by SEM-EDS after a careful relocation. For identification of molecular species, the experimental spectra (Raman band positions and relative intensities) were compared with reference spectra of pure (anglesite, cerussite and Pb oxides) and synthetic compounds. Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) and ferrihydrite were synthesized according to Schwertmann and Cornell (2000) and hydrous manganese oxides (HMO) were synthesized according to Gadde and Laitinen (1974). Adsorption of Pb(II) on synthetic goethite, ferrihydrite and HMO was achieved following the method described by Xu et al. (2006). This procedure yielded HMO and ferrihydrite samples with 5 wt % of Pb and goethite samples with 2 wt % of Pb. The total amount of metal adsorbed was calculated from a mass balance by subtracting the final aqueous concentration from the initial one after filtration at 0.2 μm .

1.2.5. Donnan Membrane Technique and dissolved organic carbon fractionation

The total and free concentrations of Pb, as well as the dissolved organic carbon (DOC) in the soil solution, were measured in the six soil samples following a soil-column Donnan membrane technique (SC-DMT; Temminghoff et al., 2000) with $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Ca(NO}_3)_2$ as background electrolyte at a soil:solution ratio of 80 g.L^{-1} (Schneider et al., 2016c). According to the batch technique of Van Zomeren and Comans (2007), dissolved organic matter (DOM) was fractionated into humic acids (HA), fulvic acids (FA), hydrophilic acids (Hy), and hydrophobic neutral organic matter (HON) (more details are given in Schneider et al., 2016c). In this study, the reactive DOM was assumed to be the measured FA fraction. This fraction represents between 21.1% and 27.3% of the total DOM (Schneider et al., 2016b).

1.2.6. Multi-surface complexation modelling

In this study, a multi-surface complexation model was used to describe the metal partitioning in the six soil samples. Different sub-models were used to describe metal adsorption on organic and inorganic surfaces. All the calculations were made with ECOSAT (Keizer and Van Riemsdijk, 1999).

An ion exchange model was used to calculate TE adsorption on clays according to the Gaines-Thomas convention (Appelo and Postma, 1996).

The binding of metal to amorphous iron oxides (amor-Fe) was estimated with the two-site surface complexation diffuse-double layer (DDL) model using generic parameters from Dzombak and Morel (1990). The amounts of amor-Fe were estimated with the Fe proportions extracted with the 5th fraction of the SE (F5: bound to amorphous iron oxides; Tableau V-1). The amor-Fe was assumed to be ferrihydrite, with a molecular weight of 481 g.mol^{-1} and a specific surface area of $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Dzombak and Morel, 1990). The amount of crystalline iron oxides (cry-Fe) was estimated with the 6th fraction of the SE (F6: bound to crystalline iron oxides; Tableau V-1) and was assumed to be goethite, with a molecular weight of 88.9 g.mol^{-1} and a specific surface area of $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Weng et al., 2001a). The modelled proportions of Pb associated with goethite using the CD-MUSIC model and the generic parameters from the literature (Hiemstra and Van Riemsdijk, 1996; Ponthieu et al., 2006) were negligible as they represented less than 0.1% of the total Pb content of the soil. For this reason, the cry-Fe was not taken into account in the following results and discussion.

Metal binding to hydrous manganese oxides (HMO) was described by the 2-pK diffuse layer model with a molecular weight of 119 g.mol^{-1} and a specific area of $746 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ using generic

parameters from Tonkin et al. (2004). The amount of HMO was estimated with the proportion of Mn extracted in the 3rd step of the SE (F3: bound to manganese oxides; Tableau V-1).

Finally, metal binding to the dissolved organic matter (DOM) and soil organic matter (SOM) was described with the non-ideal competitive adsorption Donnan model (NICA-Donnan; Kinniburgh et al., 1999). The reactive DOM was assumed to be fulvic acids (Schneider et al., 2016c), and the reactive SOM was assumed to be humic acids (Weng et al., 2001a; Ren et al., 2015b). The reactive content of DOM, i.e., the fulvic acids fraction, was measured according to the batch technique of Van Zomeren and Comans (2007).

The reactive content of SOM was calculated following Weng et al. (2001a). SOM and clays are the main constituents that contribute to the soil CEC. The clay content ($< 2 \mu\text{m}$) was used as an estimate of the clay minerals content in the soil. To calculate the contribution of clay minerals to the soil CEC, average CEC values (an average CEC for each clay mineral identified by XRD) were used: 0.25, 0.09, 0.3 and 0.25 mol.kg^{-1} for muscovite, kaolinite, chlorite and illite, respectively (Sparks, 2003). The CEC due to SOM was then obtained by subtracting the clay-related CEC from the measured soil CEC. Finally, the site densities of HA, as defined by Milne et al. (2003), were used to estimate the proportion of reactive SOM as HA.

Based on a large collection of data, Milne et al. (2003) derived “generic” parameters for the NICA-Donnan model to describe proton and metal ions binding to FA and HA. These generic parameters have succeeded in producing reasonable predictions over a wide range of environmental conditions for metal ions such as Cd and Cu but are more controversial for Pb (Weng et al., 2001a; Cancès et al., 2003; Bonten et al., 2008). Xiong et al. (2013) defined new generic parameters to describe proton and Pb binding to FA and HA. In this study, we compared the Pb distribution modelling using the parameters from Milne et al. (2003) with that obtained using the parameters from Xiong et al. (2013) (Tableau V-5).

Model inputs were (i) soil solution pH; measured FA; free Cd, Cu, Pb and Zn activities; and Ca, NO_3 , Na and Cl concentrations in the soil solutions (as measured with SC-DMT; Tableau V-6), and (ii) the concentrations of reactive sorption surfaces in the soil samples.

1.3. Results

The soil physicochemical properties are presented in Tableau V-2. Their mineral compositions and their reactive sorption surfaces are listed in Tableau V-3. The six soil samples are acidic, with pH values between 4.3 and 4.6. The S1 and S2 soil samples exhibit

moderate SOM contents (between 9.4 and 20.6%), while the S3 soil samples show very high SOM contents (49.8% in S3T and 47.9% in S3B). The soil CEC ranges from 14.7 to 61.9 cmol.kg^{-1} and is significantly correlated with the SOM contents ($R^2 = 0.998$, $p < 0.001$). The six soil samples are heavily contaminated with Pb, with contents ranging from 881 to 9034 mg.kg^{-1} . The Pb content is higher in the S1 and S2 topsoil samples than in the deeper samples, whereas the content increases slightly with depth in S3.

Tableau V-2: Soil samples characteristics. The SOM is assumed to be 2 times the TOC.

	pH	Pb	Mn	Fe	Clay	Silt	Sand	SOM	CEC
	water	mg.kg^{-1}			%			%	cmol.kg^{-1}
S1T	4.3	3555	267	18333	21.9	63.3	14.8	17.8	22.5
S1B	4.6	1034	260	19800	20.6	65.5	13.9	10.4	14.7
S2T	4.4	9034	1163	19725	26.1	57.6	16.3	20.6	26.6
S2B	4.5	881	647	19000	22.1	62.3	15.6	9.4	15.4
S3T	4.4	6167	678	26033	49.9	42.0	8.1	49.8	61.9
S3B	4.6	7495	267	27733	45.1	43.8	11.1	47.9	60.4

Tableau V-3: Concentrations of reactive sorption surfaces in the soil samples.

Sample	Mineral phases	Clay charge	Calculated HA	Clay	Amor-Fe	Cry-Fe	Mn oxides
	XRD	mol.kg^{-1}	g.kg^{-1}	g.kg^{-1}	g.kg^{-1}	g.kg^{-1}	g.kg^{-1}
S1T	Quartz 29%; Muscovite 28%; Kaolinite 18%; Chlorite 8%; Illite 17%.	0.15	33.6	219	1.81	5.32	0.02
S1B		0.15	20.3	206	2.25	5.22	0.04
S2T	Quartz 24%; Muscovite 32%; Kaolinite 20%; Chlorite 5%; Illite 18%.	0.16	39.3	261	2.56	5.84	1.29
S2B		0.16	20.8	221	2.43	4.93	0.38
S3T	Quartz 14%; Muscovite 34%; Kaolinite 18%; Chlorite 3%; Illite 30%.	0.19	92.2	499	2.42	5.86	0.63
S3B		0.19	91.2	451	3.38	5.80	0.11

1.3.1. Geochemical partitioning of Pb

The exchangeable (F1) and acid-soluble (F2) fractions of Pb represent between 32.5% and 49.7% of the total Pb content in the soil samples (Figure V-1). The proportion of Pb extracted with the exchangeable fraction (F1) is higher for S1 and S2 (between 1.3% and 2% of the

total Pb) than for S3 (0.5% of the total Pb). The acid-soluble fraction is the most important in S1 and S2 (between 37% and 48%), whereas Pb is mainly released in the easily oxidisable fraction (F4) in S3 (48% for S3 and 14-27% for S1 and S2; Tableau V-7). These results suggest that Pb is mainly associated with organic matter in S3 and are consistent with the high SOM values in these two soil samples (Tableau V-2).

The fraction of Pb bound to manganese oxides (F3) in S1 and S2 ranges from 14% to 20%, while it only ranges from 2.4% to 3.5% in S3. However, the highest proportions of manganese oxides occur in S2 (S2T: 51% and S2B: 27%) and S3 (S3T: 43%), which have the highest total Mn contents (Tableau V-2 and Tableau V-7).

For all soil samples, the proportion of Pb bound to amorphous iron oxides (F5; between 5.7% and 11%) is always higher than that bound to crystalline iron oxides (F6; between 1.3% and 3.8%). The total Fe contents are slightly higher for the S3 soil samples (Tableau V-2), but the proportions of iron corresponding to amorphous and crystalline iron oxides are similar in the 6 soil samples (Tableau V-7).

Finally, the oxidisable fraction (F7) is negligible (< 0.3% of total Pb), and the residual fraction (F8) ranges from 3% to 14% of the total Pb.

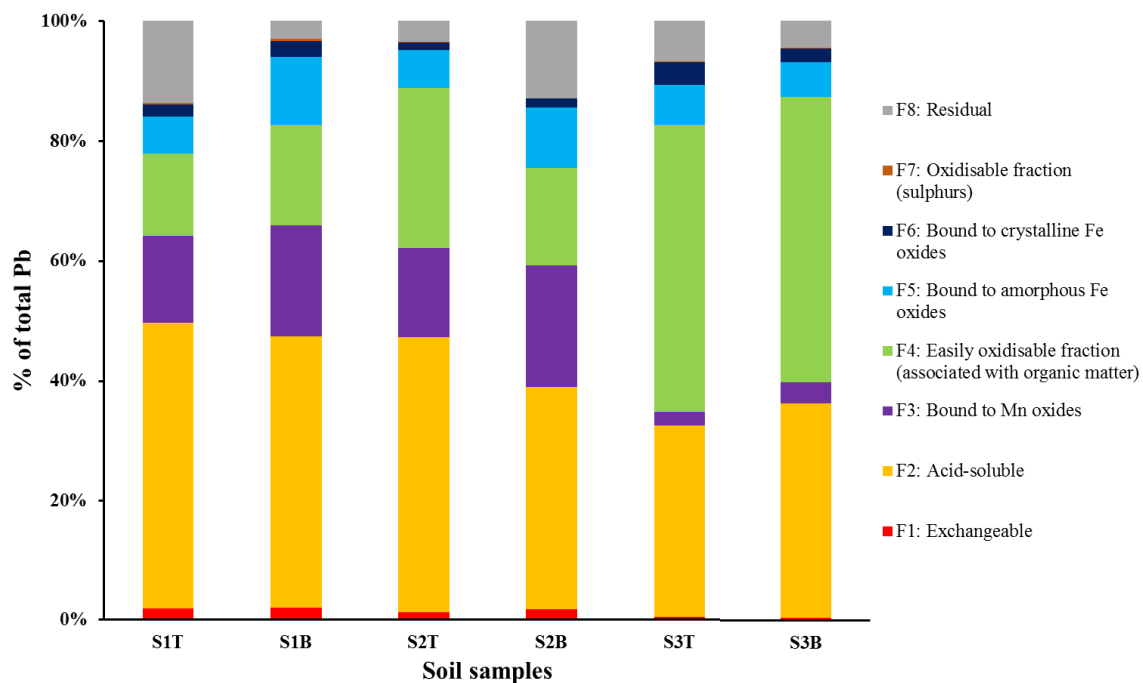


Figure V-1: Pb distribution between the eight fractions defined by the sequential extraction scheme.

1.3.2. Chemical associations of Pb at the micrometre scale

In the six soil samples, no Pb-bearing minerals could be identified by XRD. Although PbSO_4 , PbCO_3 , KPb_2Cl_5 and $\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ are known to be the major particulate phases directly rejected by a secondary lead smelter (Ettler, 2016), these Pb-rich phases were not observed.

The selected soil samples were imaged and analysed by SEM-EDS to better constrain the Pb distribution within the host phases and the chemical associations between Pb and other elements at the microscopic scale. Although soils are very complex and heterogeneous at this scale, the main observed elemental association is Pb-Mn. In all the studied soil samples, Pb-rich areas systematically correspond to Mn-rich areas. Elemental maps of a topsoil thin section indicate that Pb is mainly concentrated in Mn-rich heterogeneous aggregates (Figure V-2). In this sample, Pb also seems to be partially associated with Fe. However, in the three studied soils, this association was rarely observed, and the main association was Pb-Mn. These Pb-Mn-rich phases are present in soil aggregates (Figure V-3b) or at the surface of plant debris (Figure V-3 a and c). Manganese-rich precipitates on needle litter colonized by fungi have already been observed in previous studies (Blanchette, 1984; Keiluweit et al., 2015).

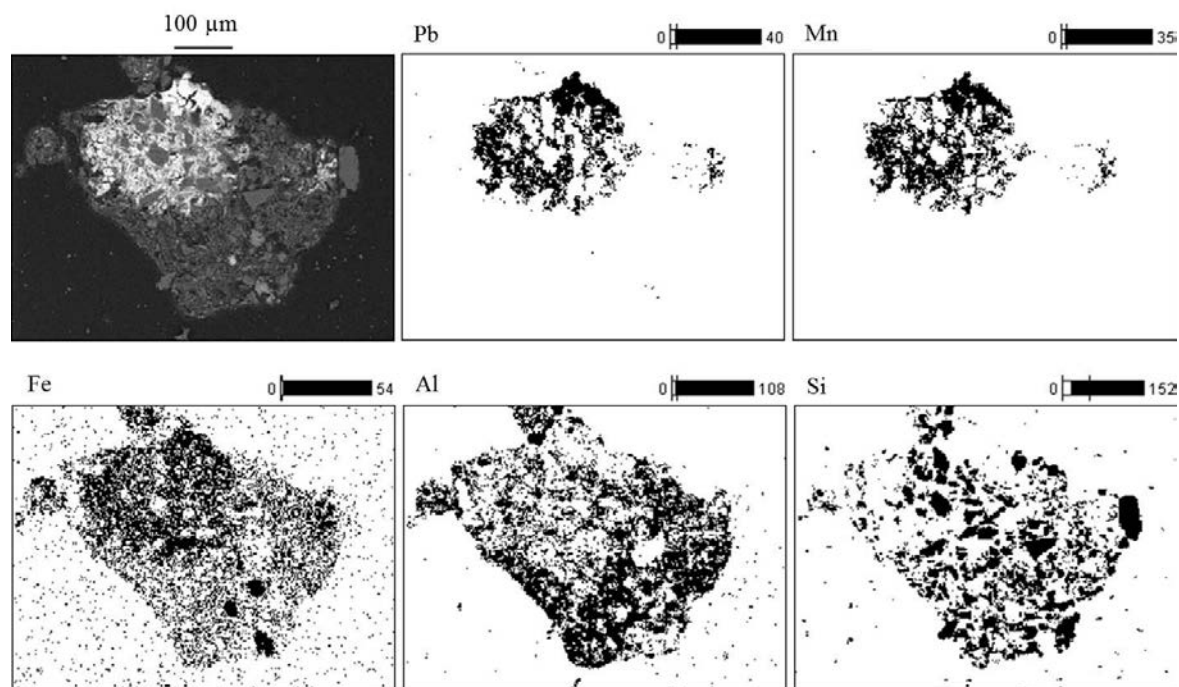


Figure V-2: Backscattered electron image of a thin section of the S2T soil sample and corresponding elemental maps obtained by EDS. The EDS concentration unit is arbitrary.

To determine the exact nature of these phases identified by SEM-EDS, Pb-rich areas of the three topsoils (0-5 cm) were analysed by RMS and compared with reference samples (Figure V-3). The Raman spectra of all the observed areas are very similar, which indicates that the rich-Pb phases are the same regardless of the studied soil sample. The Raman spectra are mainly characterized by a large Raman band at 640 cm^{-1} , and they agree well with the typical Raman spectra of synthesized amorphous manganese oxide with adsorbed Pb (Figure V-3). Notably, no other Pb compounds, such as PbSO_4 , PbCO_3 or PbO , which are typical compounds found in soils in the vicinity of secondary Pb smelters, were identified by RMS.

All these observations at the micrometre scale clearly suggest that the Pb association with manganese oxides occurs in the soils of the studied site. However, diffuse forms of Pb in the soil matrix, for instance, in association with organic matter as suggested by the sequential extraction results, are difficult to identify by RMS and SEM-EDS. To overcome this limitation, a modelling approach was undertaken.

1.3.1. Modelling of Pb distribution

The free Pb activity in the soil solutions was used as model input data to estimate the content of Pb in the soil solution and in the soil, as well as its partitioning among the different reactive phases in the 6 soil samples. The calculated total Pb concentrations in the soil solution are very close to the total Pb concentrations measured in the soil solution, regardless of the parameters used to describe Pb-FA interactions in the generic NICA-Donnan model (from Milne et al., 2003 or Xiong et al., 2013). The speciation of Pb in the soil solution is not detailed here, as it is fully discussed in Schneider et al. (2016c).

For the six soil samples, the calculated proportions of reactive SOM as HA (between 18.5 and 22.1% of the total SOM content) are consistent with previous results obtained by Weng et al. (2001a; 16-46%) and Ren et al. (2015b; 7-55%).

The modelling results obtained with the generic NICA-Donnan parameters from Milne et al. (2003) and from Xiong et al. (2013) were compared (Tableau V-5; Tableau V-4). The model calculations indicated that soil organic matter is the main sorbent of Pb in soils. The Pb associated with SOM represents between 72% and 97% and between 87% and 99% of the total Pb, according to the parameters of Milne et al. (2003) and Xiong et al. (2013), respectively (Tableau V-4). The only difference when using the two set of parameters for the NICA-Donnan model concerns the Pb content associated with SOM (HA) and therefore the total Pb content in the soil. Indeed, the amount of Pb associated with clays, HFO and HMO did not change (Tableau V-4). Using the parameters of Xiong et al. (2013), the quantity of Pb

associated with HA is more important than when the parameters of Milne et al. (2003) are used, with a consequential increase in the total Pb content associated with the soil solid phases (between 2.1 and 2.7 times more). Consequently, the proportion of Pb-HMO interactions is larger using the parameters of Milne et al. (2003) than the parameters of Xiong et al. (2013) and represents up to 25% and 12% of total Pb, respectively. The proportion of the nonspecific adsorption on clay surfaces is small and represents between 1.1% and 5.3% with the parameters of Milne et al. (2003) and between 0.5% and 2.2% with the parameters of Xiong et al. (2013). Finally, less than 1% of adsorbed Pb is attributed to HFO.

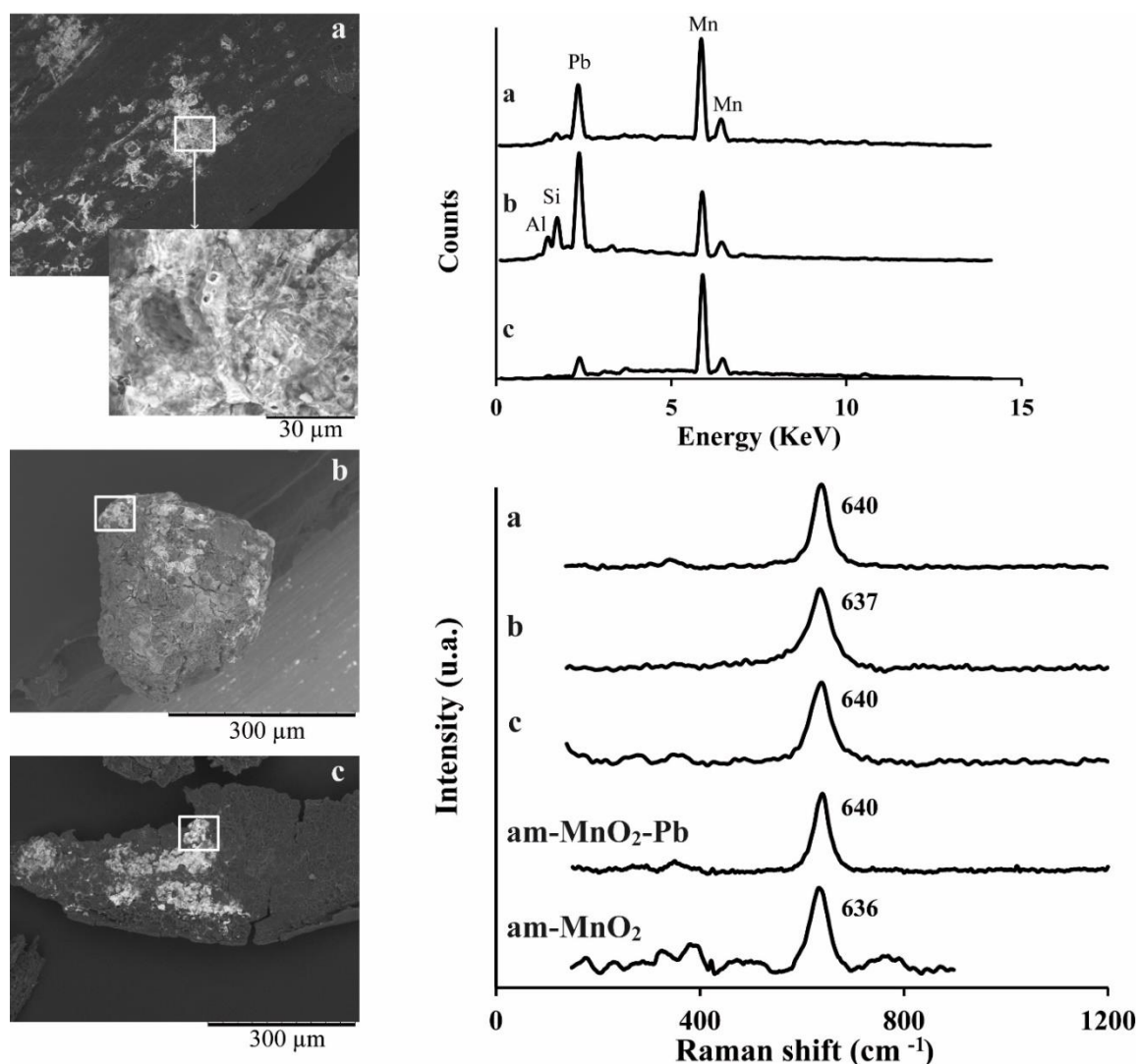


Figure V-3: SEM images (backscattered electrons; left), EDS (top) and Raman (bottom) spectra recorded on a fir needle (a) and a soil aggregate (b) from S2T and on a leaf fragment from S1T (c). The Raman spectra of the synthetic manganese oxide with and without 5% adsorbed Pb are also displayed. The white squares correspond to the areas where the EDS and RMS spectra were acquired.

Tableau V-4: Modelling of Pb partitioning between the reactive soil solid phases for the 6 soil samples using the generic parameters of Milne et al. (2003) and Xiong et al. (2013). The results are expressed in mg.kg^{-1} and % of total modelled Pb.

	Milne et al. (2003)				
	Pb-Tot	Pb-HA	Pb-HMO	Pb-HFO	Pb-Clay
	mg.kg^{-1}				
S1T	682	638 (93.5%)	5.9 (0.9%)	2.3 (0.3%)	35.9 (5.3%)
S1B	331	299 (90.3%)	12.5 (3.8%)	2.1 (0.6%)	17.5 (5.3%)
S2T	1982	1488 (75.1%)	427 (21.5%)	8.8 (0.4%)	57.7 (2.9%)
S2B	442	316 (71.6%)	110 (24.8%)	2.5 (0.6%)	13.2 (3.0%)
S3T	1488	1287 (86.5%)	183 (12.3%)	2.5 (0.2%)	16.3 (1.1%)
S3B	2035	1968 (96.7%)	32.9 (1.6%)	6.8 (0.3%)	27.2 (1.3%)

	Xiong et al. (2013)				
	Pb-Tot	Pb-HA	Pb-HMO	Pb-HFO	Pb-Clay
	mg.kg^{-1}				
S1T	1790	1746 (97.5%)	5.9 (0.3%)	2.3 (0.1%)	35.9 (2.0%)
S1B	808	776 (96.0%)	12.5 (1.5%)	2.1 (0.3%)	17.5 (2.2%)
S2T	4767	4274 (89.7%)	427 (8.9%)	8.8 (0.2%)	57.7 (1.2%)
S2B	936	810 (86.6%)	110 (11.7%)	2.5 (0.3%)	13.2 (1.4%)
S3T	3379	3178 (94.0%)	183 (5.4%)	2.5 (0.1%)	16.3 (0.5%)
S3B	5468	5401 (98.8%)	32.9 (0.6%)	6.8 (0.1%)	27.2 (0.5%)

1.4. Discussion

1.4.1. Influence of model input data on total Pb content prediction

The total Pb contents modelled with the free Pb activities as input data were lower than the measured total Pb contents in the soil. It is well known that the total metal content is not active in adsorption processes (Weng et al., 2001a; Ren et al., 2015b), yet the multi-surface complexation models are only able to describe the geochemically reactive metal contents. In most modelling studies, 0.43 M HNO_3 is used to estimate the TE contents that the model calculation is able to distribute between the different solid phases in the soil (Weng et al., 2001a; Dijkstra et al., 2004; Ren et al., 2015b). Other extractants, such as EDTA buffered at a pH of 4.65, have also been used (Bonten et al., 2008; Pourret et al., 2015). In this study, the geochemically reactive Pb content is assumed to be the sum of the Pb extracted in the first six

SE fractions (F1 to F6). The multi-surface complexation model should be able to describe the processes involved in the retention of Pb extract with these six fractions.

Because soil organic matter is the major sorbent of Pb in the studied soils, the choice of the NICA-Donnan generic parameters has an important impact on the total modelled Pb content. When the NICA-Donnan parameters are taken from Milne et al. (2003), the total modelled Pb contents are substantially lower than those modelled with the parameters from Xiong et al. (2013) (Tableau V-4). Xiong et al. (2013) defined higher affinity constants for Pb in the two reactive sites of HA than Milne et al. (2003), which explains the discrepancy (Tableau V-5). Regardless of the modelled lead distribution, the Xiong et al. (2013) parameters seem more appropriate than the Milne et al. (2003) parameters for estimating the total Pb content distributed amongst the different solid phases of the soil measured with the first six SE fractions. The use of the Xiong et al. (2013) parameters allows a satisfactory description of the geochemically reactive Pb content (between 55% and 122% of the measured Pb in the F1 to F6 fractions), considering that the modelling input data are the free Pb activities measured in the soil solution.

The model predicted a major association between Pb and organic matter, while the SE and the spectroscopic data indicated the importance of HMO and, to a lesser extent, HFO in the Pb partitioning in the soils. A possible explanation of this difference could be that the reactivities of HMO and/or HFO were underestimated by the modelling.

1.4.1. Role of clays

The interactions of Pb with clay minerals have been evidenced by the modelling, even if they represent less than 6% of the geochemically reactive Pb. The adsorption of Pb on the clay minerals is described with an ion exchange model, which only considers weak associations. This Pb fraction should therefore be comprised in the exchangeable fraction (F1) of the SE. To compare the predicted weakly bound Pb with the F1 results, several modelled fractions of Pb have to be considered: total Pb in the soil solution, Pb adsorbed on clays, and Pb electrostatically bound to HA and oxides. The sum of all these modelled fractions is higher than the measured Pb exchangeable fraction. However, when only the sum of the modelled total soil solution Pb and Pb adsorbed on clays is considered, a good agreement is observed with the measured Pb exchangeable fraction (with a slope of 0.90 and a R^2 of 0.91), although Pb electrostatically bound to HA and to oxides was not considered. An explanation could be (i) an overestimation of the Pb-clay fraction estimated with the ion exchange model or (ii) an

extraction of Pb electrostatically bound to HA and oxides during the acid-soluble step of the SE (F2; Gleyzes et al., 2002).

1.4.2. Role of soil organic matter and manganese oxides

The major particulate phases emitted by secondary lead smelters are known to be caracolite ($\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$), lead chloride (PbCl_2) and potassium lead chloride (KPb_2Cl_5) (Ettler, 2016). Several studies have shown that most of these phases are highly soluble, especially in acidic conditions, and anglesite (PbSO_4) and lead sulfite (PbSO_3) are formed as their main final and stable alteration products (Ettler et al., 2005c; Ettler et al., 2008; Vitkova et al., 2009). However, few studies have dealt with the identification and transformation of these phases in soils and little is known about the fate of Pb that is not trapped by the precipitation of secondary phases. In this work, Pb-bearing crystalline phases were not observed. Although this result does not rule out the possible occurrence of small amounts of crystalline Pb phases (e.g., anglesite), it suggests that Pb is mainly present as non-crystalline Pb-bearing species and/or that the proportion of crystalline phases is below the detection limit of XRD.

In all the studied soils, despite different soil types and levels of contamination, Pb is mainly associated with organic matter and manganese oxides. The very large proportion of Pb associated with SOM is consistent with previous studies in which SOM was the most important sorption surface for Pb in soils (Lofts and Tipping, 1998; Morin et al., 1999; Weng et al., 2001a; Bataillard et al., 2003). The large modelled proportions of Pb bound to SOM are not coherent with the SE results in which Pb is more distributed between several fractions and a large part is extracted during the acid-soluble step. This discrepancy could be explained by a lack of selectivity during the acid-soluble step with a non-negligible portion of the Pb specifically bound to the surface of clays, Fe/Mn oxides and organic matter likely extracted during this second step of the SE (Gleyzes et al., 2002; Young et al., 2006).

The modelling and the SE results indicated a non-negligible fraction of Pb associated with manganese oxides. These results are consistent with SEM-EDS and RMS observations, which highlighted the presence of Pb-manganese oxides associations. The modelled and measured proportions of Pb associated with manganese oxides are similar in the S2 soil samples, which present the highest proportions of manganese oxides (Tableau V-3). Significant proportions of manganese oxides are also observed in the S3 soil samples, and the lower (measured and modelled) fraction of Pb bound to manganese oxides is explained by the very high organic matter content. The manganese oxide contents in the S1 soil samples are lower than those in S2 and S3, explaining the lower proportions calculated by the model. However, the measured

proportions of Pb bound to HMO (F3 of SE, Tableau V-7) in S1 are similar to that measured in S2. This result could be explained by a lack of selectivity of the SE or, more hypothetically, by a different reactivity of the manganese oxides of the S1 soil samples (Nelson et al., 1999). Nonetheless, our results suggest that manganese oxides contribute significantly to Pb distribution in acidic impacted soils. The importance of manganese oxides in Pb distribution in soils has already been studied (e.g., Fan et al., 2005; Xu et al., 2006) and directly evidenced by X-ray absorption spectroscopy in the surface horizons of wooded soils (Morin et al., 1999). Some studies also reported the role of iron oxides in Pb retention in soil (Ettler et al., 2005c). In this study, these mineral phases are not significantly involved in Pb distribution (i.e., less than 1%). Even if manganese oxides are present at much lower concentrations than amorphous iron oxides in the studied soil samples (Tableau V-3), their reactivity is higher (Tableau V-4). The adsorption of Pb on manganese oxide minerals starts at very low pH values ($\text{pH} < 3$; Gadde and Laitinen, 1974; Smith, 1999; Fan et al., 2005). At pH values similar to those in the studied soil (pH values of 4 to 5), the adsorption of Pb on other oxides (Fe and Al) is always lower because of their higher pH_{zpc} . Michalkova et al. (2014) and Ettler et al. (2015) recently demonstrated that amorphous manganese oxides (AMO) can be used as an amendment in Pb smelter-polluted agricultural soils to decrease the labile fraction of Pb. They showed that these mineral phases were very efficient at acidic pH values of 4-5. Moreover, several studies have also found that biotic manganese oxides are more reactive than abiotic manganese oxides (Nelson et al., 1999; Saratovsky et al., 2006; Miyata et al., 2007). Nelson et al. (1999) noted that Pb adsorption on biogenic manganese oxide was two to five times greater than the Pb adsorption on a chemically precipitated abiotic manganese oxide. The characterization of biotic manganese oxides is however difficult without additional techniques, such as transmission electron microscopy (TEM) and extended X-ray absorption fine structure (Kim et al., 2003).

1.5. Conclusion

By combining experimental and modelling approaches, this study emphasizes the role of SOM, and, to a lesser degree, of manganese oxides in the scavenging of Pb in heavily impacted soils. Although crystalline Pb phases are frequently cited as important Pb-bearing phases emitted by lead smelters, none were observed in the acidic soils of this study. The association of Pb with organic matter and manganese oxides can be interpreted as evidence of Pb redistribution in the studied soils after smelter particles deposition. The affinity of Pb with these phases is already known, but direct evidence of the Pb association with manganese

oxides in soils has rarely been highlighted. Further studies are needed to clarify the exact nature (abiotic or biotic) of the manganese oxides in order to better model their reactivities and interactions with Pb in the soil.

Acknowledgements

This study was supported by the Champagne-Ardenne region (France). The authors acknowledge Stéphanie Rossano and Chloé Fourdrin (Laboratoire Géomatériaux et Environnement, Université Paris-Est Marne-la-Vallée), Céline Rousse and Patrick Fricoteaux (Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux, Université de Reims Champagne-Ardenne) for the XRD analyses. We also thank Thomas Salmon and Sandrine Jégou (Laboratoire d'œnologie et Chimie Appliquée, Université de Reims Champagne-Ardenne) for freeze-drying the synthetic samples.

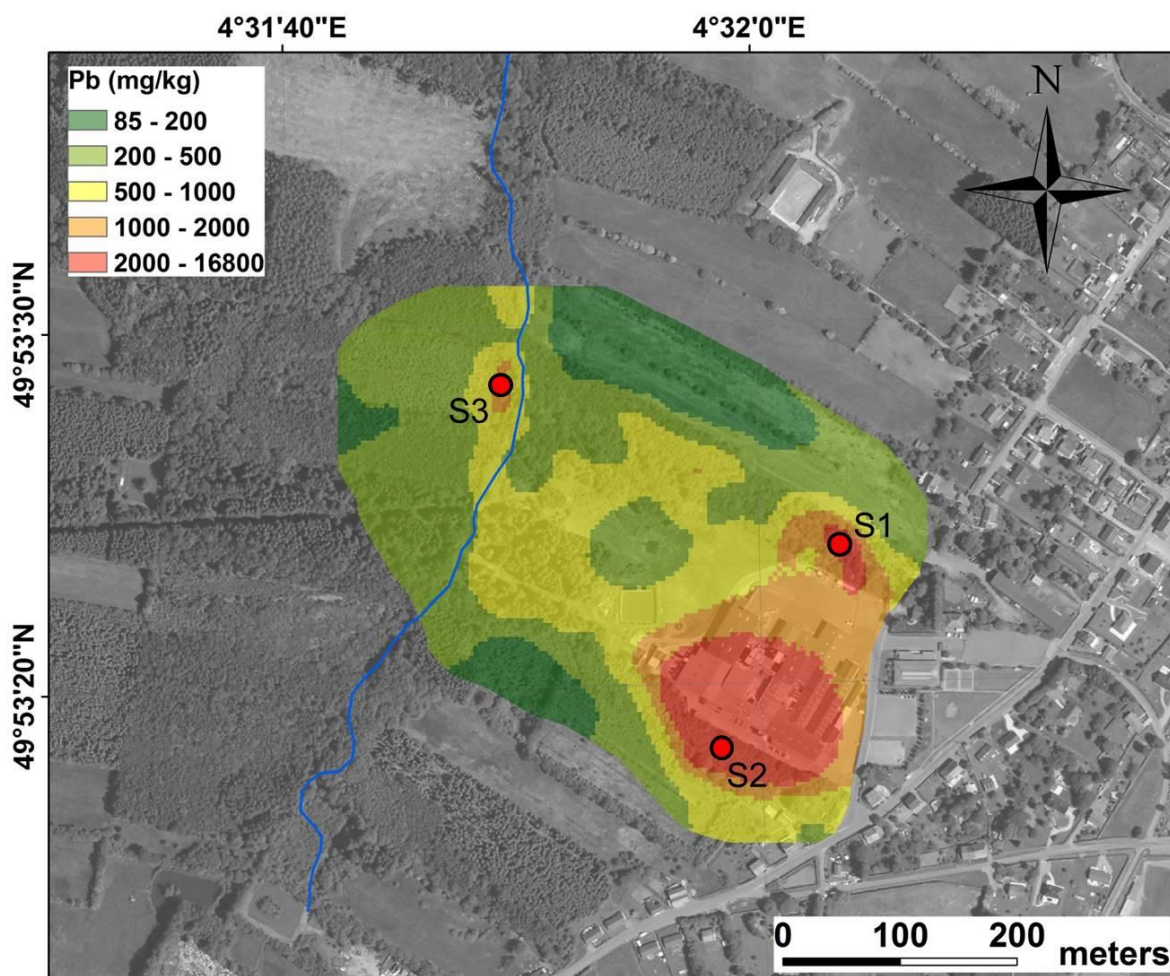


Figure V-4 : Distribution of lead in topsoils (0-5 cm) of the study area and location of the three studied soils. Adapted from Schneider et al. (2016b). Source of the aerial photographs (IGN 2010; Ortho-photographs 08-2010-0805-6980 and 08-2010-0810-6980).

Tableau V-5: NICA-Donnan model parameters for FA and HA. The site densities ($Q_{\max}$) are expressed in mol.kg^{-1} (Milne et al., 2003; Xiong et al., 2013).

	FA Milne et al. (2003)	HA Milne et al. (2003)	FA Xiong et al. (2013)	HA Xiong et al. (2013)
b	0.57	0.49	0.81	0.6
$Q_{\max 1}$	5.88	3.15	8.72	2.97
$Q_{\max 2}$	1.86	2.55	3.9	2.86
p_1	0.59	0.62	0.8	0.74
p_2	0.7	0.41	0.66	0.4
$\text{Log}K_{1H}$	2.34	2.93	2.18	3.52
n_{1H}	0.66	0.81	0.66	0.88
$\text{Log}K_{2H}$	8.6	8.00	8.19	7.99
n_{2H}	0.76	0.63	0.88	0.64
$\text{log}K_{1Pb}$	-1.16	1.25	0.78	3.13
n_{1Pb}	0.6	0.6	0.95	0.92
$\text{Log}K_{2Pb}$	6.92	4.84	4.55	5.78
n_{2Pb}	0.69	0.69	0.79	0.53

Tableau V-6: Concentrations of total dissolved and free Pb measured in soil solutions with SC-DMT and measured FA contents by the batch technique according to Van Zomeren and Comans (2007). More details are available in Schneider et al. (2016c).

Sample	pH 2mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	measured FA g.L^{-1}	Dissolved Pb $\mu\text{mol.L}^{-1}$	Free Pb $\mu\text{mol.L}^{-1}$
S1T	3.80	3.4E-02	12.5	8.1
S1B	3.88	6.7E-03	5.6	4.6
S2T	4.23	3.6E-02	15.4	9.9
S2B	4.06	9.6E-03	3.6	3.1
S3T	4.28	4.8E-02	3.3	1.7
S3B	4.31	3.1E-02	5.0	3.5

Tableau V-7: Proportions and recoveries ($\Sigma[F1-F8]$ /total content presented in Tableau V-1) of Fe, Mn and Pb contents extracted with the SE procedure.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	Recovery
Fe	%								%
S1T	0.2	0.6	3.1	11.0	5.7	18.2	4.0	57.1	129
S1B	0.1	1.0	2.7	16.1	6.6	16.6	3.2	53.7	125
S2T	0.0	0.2	1.9	14.2	7.5	18.6	6.0	51.5	128
S2B	0.0	0.1	1.2	13.9	7.4	16.3	5.8	55.3	129
S3T	0.2	0.9	5.0	31.0	5.4	14.2	2.2	41.2	91
S3B	0.2	1.0	6.3	38.3	7.1	13.1	1.2	32.9	85
Mn									
S1T	7.8	5.7	3.5	5.6	6.6	11.5	1.3	58.1	151
S1B	2.9	2.9	7.8	10.0	8.7	10.2	1.2	56.4	146
S2T	9.6	10.8	51.1	4.9	4.7	6.1	1.1	11.9	125
S2B	5.0	2.8	27.0	10.6	11.4	9.6	1.8	31.8	107
S3T	13.4	20.7	42.6	7.8	1.0	2.7	0.4	11.4	119
S3B	21.1	23.7	18.2	3.9	1.1	4.4	0.6	27.1	116
Pb									
S1T	1.9	47.9	14.4	13.7	6.2	2.0	0.2	13.7	87
S1B	2.0	45.4	18.5	16.8	11.3	2.7	0.3	3.0	96
S2T	1.3	46.1	14.8	26.7	6.2	1.3	0.1	3.5	86
S2B	1.7	37.3	20.3	16.2	10.1	1.4	0.1	12.9	96
S3T	0.5	32.1	2.4	47.7	6.7	3.8	0.2	6.7	71
S3B	0.5	35.7	3.5	47.6	5.7	2.3	0.1	4.5	78

Chapitre VI

Discussion générale

Le but de ce travail de thèse était de comprendre le comportement des ETM, et notamment de Pb, dans la phase solide et la solution de sols contaminés par une usine de recyclage de batteries. Pour répondre à cet objectif, une approche multiscalaire a été utilisée. Celle-ci a permis, grâce à différentes méthodes adaptées à chaque niveau d'observation, d'obtenir des informations sur la répartition des ETM et plus spécifiquement de Pb de l'échelle de la parcelle à l'échelle microscopique.

- Dans un premier temps, une cartographie des teneurs en 11 éléments majeurs et traces sur l'ensemble de la zone de 17 ha a été effectuée. Elle a permis de discriminer l'origine et de définir la répartition latérale des teneurs de chaque élément.
- Dans un second temps, afin d'évaluer les risques de transferts de contaminants en profondeur, la répartition verticale des ETM a été étudiée dans le sol et la solution du sol de 6 profils pédologiques.
- Enfin, grâce à des techniques complémentaires, la répartition de Pb dans la phase solide et la spéciation de 5 ETM (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) dans la solution du sol ont été étudiées dans les horizons organo-minéraux des sols les plus impactés de la zone.

Dans ce chapitre, ces trois points sont discutés puis les risques susceptibles d'être engendrés à partir de ce site contaminé sont évalués.

1. Répartition latérale de la contamination

Les sites industriels présentent souvent un historique complexe puisque différentes activités s'y sont généralement succédé. La détermination de la nature, de l'étendue et de l'origine des contaminants est indispensable dans la compréhension et la gestion de la contamination. Dans cette étude, afin de déterminer la répartition latérale des éléments et discriminer leurs différentes origines lithogénique et anthropiques liées à l'historique du site, une méthode rapide et novatrice a été utilisée. Des échantillons de surface ont été prélevés sur l'ensemble de la zone puis analysés à l'aide de la FPXRF.

Cette méthode est plus rapide (environ 60 s par échantillon) que l'analyse classique par voie chimique. Elle est cependant influencée par différents facteurs tels que la compaction du sol (Kilbride et al., 2006), le type de film utilisé pour encapsuler l'échantillon (notamment pour les éléments légers tels que l'aluminium ou le silicium ; Hall et al., 2014) ou encore l'humidité (Ge et al., 2005 ; Parsons et al., 2013 ; Weindorf et al., 2014). Ce dernier facteur constitue une des principales sources d'erreur notamment lorsque l'humidité du sol est supérieure à 20 % (Laiho et Perämäki, 2005). L'approche méthodologique adoptée dans ce travail a permis de mettre en évidence, pour 11 éléments (Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sn,

Sr et Zn), une très bonne corrélation linéaire entre les analyses réalisées par FPXRF et celles réalisées par ICP-AES après minéralisation à l'eau régale. Ces résultats sont en accord avec plusieurs études ayant montré de fortes corrélations entre ces deux méthodes (Bernick et al., 1995a, 1995b ; Ramsey et al., 1995 ; Somogyi et al., 1997 ; Kilbride et al., 2006 ; Laperche et Billaud, 2008 ; Radu et Diamond, 2009). La comparaison des teneurs obtenues sur sols humides et sur sols secs a permis de démontrer et de décrire l'impact de l'humidité sur l'analyse par FPXRF en fonction de l'élément étudié. Même lorsque les teneurs en humidité sont très fortes (jusqu'à 136 %), l'analyse FPXRF permet de mesurer les concentrations de tous les éléments à l'exception de Mn. L'influence de l'humidité a pu être décrite puis corrigée grâce à une loi de Beer-Lambert (Ge et al., 2005 ; Tjallingii et al., 2007 ; Parsons et al., 2013). La correction, simple à appliquer, permet d'obtenir des résultats d'une meilleure justesse directement sur le terrain en connaissant uniquement l'humidité du sol. L'ensemble des résultats obtenus démontre que l'analyse par FPXRF pourrait à terme remplacer l'analyse chimique classique pour l'étude des sites et sols pollués.

Afin de déterminer la nature, l'étendue et l'origine des contaminants sur la zone d'étude, les teneurs en éléments des horizons de surface (0-5 cm), mesurées à l'aide de la FPXRF, ont été utilisées dans le but de cartographier la contamination en ETM sur le site. Historiquement, deux industries ont occupé la zone d'étude. Une usine de seconde fusion du fer et l'usine actuelle de seconde fusion du plomb. Afin de discriminer les différentes origines (anthropiques ou lithogénique) des éléments sur le site d'étude, une méthode géostatistique novatrice (MULTISPATI-PCA) a été mise en œuvre. Cette méthode permet d'identifier, de manière directe, les structures spatiales d'un jeu de données (Dray et al., 2008). Dans la littérature, quelques études géostatistiques ont permis de discriminer des sources de contamination différentes liées à l'agriculture, au trafic routier ou encore à des dépôts atmosphériques (Chen et al., 2012 ; Gu et al., 2014) mais très peu ont mis en évidence l'impact de deux sources industrielles distinctes (e.g., Yuan et al., 2013). Jusqu'à la présente étude, la méthode MULTISPATI-PCA n'avait été utilisée que sur de très grandes surfaces (échelles régionales ou nationales ; Saby et al., 2009 ; Arrouays et al., 2011). Dans ce travail, elle a permis de discriminer, avec succès, l'origine des différents ETM étudiés sur une zone beaucoup plus restreinte de 17 ha.

L'ancienne fonderie « Le Réveil », fermée depuis 1965, a engendré une pollution mineure en ETM et un enrichissement ponctuel en Ca et Fe sur le site. Cet enrichissement est

principalement dû à l'apport de sables de fonderie renfermant majoritairement ces deux éléments (Schulin et al., 2007). L'usine Métal-Blanc, en activité depuis 1968 a, quant à elle, largement impacté l'environnement jusque dans les années 2000 avec une forte contamination en Cd, Pb et Sn. Ces éléments se retrouvent principalement au voisinage direct de l'usine et le long de la rivière « La Murée » qui draine le site. À proximité de l'usine, les teneurs les plus élevées sont détectées dans l'axe des vents dominants de la zone (NE-SO). De plus, les teneurs décroissent extrêmement rapidement avec la distance à l'usine passant de plusieurs milliers à quelques centaines de mg.kg^{-1} en quelques dizaines de mètres. Ce résultat est dû à deux phénomènes. Le premier est lié à la présence, au nord et au sud de l'usine, de forêts stoppant l'envol des aérosols et les immobilisant avant leur retombée à la surface du sol. Le second, le plus important, vient de la faible hauteur des cheminées au début de l'activité de Métal-Blanc, limitant le transport des aérosols sur de longues distances (Tadmor, 1971 ; Wu et al., 2014). Le long de la rivière, la contamination a principalement été engendrée par les rejets des eaux usées de l'usine véhiculant les poussières et les acides des batteries.

Les teneurs totales en Pb dans certains sols autour de l'usine sont extrêmement élevées et peuvent dépasser le pourcent à proximité de celle-ci ou le long de la rivière. Des teneurs semblables ont été rencontrées dans plusieurs études portant sur des usines du même type, notamment dans des sols environnant des usines de pyrométallurgie de Pb et Zn dans le nord de la France (Fritsch et al., 2010) et en Espagne (Gonzalez-Corrochano et al., 2014), ainsi que dans des sols environnant des usines de recyclage de batterie plomb-acide (Ettler et al., 2005c ; Liu et al., 2014).

2. Répartition verticale de la contamination

L'évolution des teneurs en ETM dans le sol et sa solution avec la profondeur permet de confirmer l'origine de la contamination, d'appréhender leur comportement et les risques de transfert vertical.

À partir des teneurs en ETM (principalement Pb et dans une moindre mesure, Cd, Cu, Sb, Sn et Zn), de la nature et de l'occupation des sols, 3 zones d'intérêt ont été sélectionnées sur le site d'étude. Les paramètres physico-chimiques dans le sol et la solution ont été étudiés le long de 6 profils pédologiques. Les teneurs en ETM, très élevées en surface, diminuent avec la profondeur et sont égales à celles du fond pédogéochimique au-delà de 40 cm. Les dix premiers centimètres du sol sont les plus impactés avec des teneurs en Pb pouvant atteindre le pourcent, ce qui confirme la contamination par dépôt atmosphérique. Ces profils de

concentrations sont similaires à ceux rencontrés dans des sols situés à proximité d'usines métallurgiques (Morin et al., 1999 ; Ettler et al., 2005c).

La mesure des coefficients de distribution (K_d) a permis de mettre en évidence une mobilité importante des ETM, qui peut être reliée au caractère acide des sols (pH 4-5). Quel que soit le sol considéré, le cadmium présente la mobilité la plus élevée, suivi de Zn, Ni, Pb et Cu. Ce résultat est en accord avec différentes études antérieures (Sauvé et al., 2000 ; Degryse et al., 2009). Une mobilité plus faible pour Pb a pu être démontrée au niveau des sols hydromorphes se trouvant à proximité de la rivière. Cette différence peut être expliquée par les teneurs en carbone organique plus importantes dans ces sols (jusqu'à 272 g.kg^{-1} contre 103 g.kg^{-1} maximum pour les brunisols).

Le calcul du K_d a été effectué dans cette étude en prenant en compte la teneur totale en ETM dans le sol. Or, une fraction des ETM présents dans le sol n'interagit pas avec la solution du sol. La teneur totale n'est donc pas représentative de la fraction réactive des ETM (Degryse et al., 2009). Des calculs complémentaires de K_d ont été effectués en utilisant, à la place de la teneur totale dans le sol, la somme des teneurs obtenues dans les six premières fractions des extractions séquentielles, que l'on peut considérer comme les fractions réactives du sol (F1 à F6, Chapitre V, partie 1.3.1). Les résultats de mobilité restent très proches de ceux obtenus en considérant les teneurs totales.

Quels que soient les sols, les concentrations en ETM restent extrêmement élevées dans la solution du sol sur l'ensemble du site d'étude (allant jusqu'à plusieurs mg.L^{-1} pour Pb) et peuvent présenter un risque non négligeable de transfert vers les eaux superficielles et souterraines et/ou vers le biote. Les différentes mesures effectuées jusqu'en 2012 dans les piézomètres et les puits environnant l'usine montrent d'ailleurs que certains ETM tels que Pb, Cd ou Zn y ont été détectés ponctuellement à des teneurs élevées atteignant respectivement $244 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, $260 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ et $10310 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, la norme de potabilité des eaux étant respectivement de $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, $5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ et $5000 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

3. Répartition des ETM dans le sol et la solution du sol

Dans le but de mieux comprendre le comportement des ETM, et surtout celui de Pb, sur la zone d'étude et d'évaluer les risques liés à leur présence dans les sols et leur solution, les horizons organo-minéraux des trois zones sélectionnées ont fait l'objet d'une étude détaillée.

La connaissance des teneurs totales en ETM dans le sol et sa solution est insuffisante pour évaluer les risques de transfert dans l'environnement. La compréhension de leur

comportement et de leur devenir au sein du sol nécessite la détermination de leur répartition dans la phase solide et de leur spéciation dans la solution du sol.

Les différentes phases du plomb connues pour être émises par les usines de première et de seconde fusion du plomb sont l'anglésite (PbSO_4), la cérusite (PbCO_3), la plattnerite (PbO), la galène (PbS), la quenselite ($\text{PbMnO}_2(\text{OH})$), la lanarkite ($\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$), la caracolite ($\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$) et les chlorures de Pb (PbCl_2 , KPb_2Cl_5) (Sobanska et al., 1999 ; Burt et al., 2003 ; Ettler, 2016). Une solubilité plus importante a été démontrée pour les phases chlorées telles que PbCl_2 , KPb_2Cl_5 et $\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ présentes dans les particules émises lors de la seconde fusion du plomb (Ettler et al., 2005a ; Ettler, 2016). Ettler et al. (2012) ont montré, grâce à l'utilisation de « litter bags », que les particules émises par une usine de seconde fusion du plomb sont transformées en anglésite après un an de résidence dans des sols acides. Cependant, peu de travaux ont étudié la remobilisation ultérieure de Pb au contact du sol après dépôt des particules émises par ces usines (Morin et al., 1999, Ettler et al., 2005c).

Dans cette étude, plusieurs techniques complémentaires (physiques : DRX, MEB-EDS, microspectroscopie Raman ; chimiques : extractions séquentielles; modélisation géochimique) ont été mises en œuvre afin d'appréhender le devenir de Pb après le dépôt, à la surface des sols, des différentes phases émises sous forme d'aérosols. L'ensemble des résultats a mis en évidence une association de Pb avec la matière organique et les oxydes de manganèse dans la phase solide. L'adsorption de Pb sur la matière organique est connue et a été montrée dans de très nombreux travaux (e.g., Loftis et Tipping, 1998 ; Morin et al., 1999 ; Weng et al., 2001a ; Bataillard et al., 2003). Dans notre étude, seule la modélisation (et dans une moindre mesure les résultats des extractions séquentielles) montrent l'importance de la matière organique dans l'adsorption de Pb. Les techniques physiques utilisées (MEB-EDS et microspectroscopie Raman) n'ont pas permis d'identifier cette association. En revanche, elles ont mis en évidence l'association de Pb avec les oxydes de manganèse. Cette identification directe a rarement été rapportée dans la littérature (Morin et al., 1999). L'importance des oxydes de manganèse dans l'adsorption de Pb est connue (Xu et al., 2006) mais la nature des oxydes de manganèse (biotique ou abiotique) dans les sols est peu étudiée. En effet, certaines populations microbiennes des sols sont capables d'oxyder ou de réduire le manganèse (Keiluweit et al., 2015) formant ainsi des oxydes de manganèse biotiques, plus réactifs que les oxydes abiotiques (Nelson et al., 1999 ; Miyata et al., 2007).

Aucune des phases émises par les usines de seconde fusion du plomb et citées précédemment (notamment l'anglésite) n'a été retrouvée dans les sols de cette étude. Dans des travaux

antérieurs, l'anglésite a été directement identifiée dans des sols environnant une usine de fusion du plomb (Ettler et al., 2005c) et une usine de fusion du cuivre (Burt et al., 2003). L'absence d'identification de l'anglésite par la microspectroscopie Raman laisse supposer que le plomb issu des phases émises par l'usine a été redistribué dans les sols après leur dépôt et majoritairement ré-adsorbé sur la matière organique et les oxydes de manganèse.

Parmi les formes chimiques des ETM, la forme ionique libre du métal en solution est la plus facilement assimilable par les organismes (García et al., 2005). Il est donc important de connaître la spéciation des ETM dans la solution du sol pour appréhender leur devenir au sein de l'environnement.

La forme libre de 5 ETM (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) dans la solution des sols du site d'étude a été déterminée à l'aide de la SC-DMT. Les résultats expérimentaux ont été couplés à la modélisation pour obtenir la spéciation complète de ces ETM. Les résultats montrent que Cd, Ni et Zn sont présents uniquement sous forme libre (Cd^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}) dans ces solutions. Le cuivre est majoritairement présent sous forme complexée aux acides fulviques (de 42% à 87% de Cu total en solution) et sous forme libre. Le plomb, quant à lui, est principalement présent sous forme libre (de 52% à 87% du total en solution) ou associé aux acides fulviques. Ces résultats sont cohérents avec des travaux antérieurs menés sur des sols acides (Weng et al., 2001b ; Ren et al., 2015a). Les différents complexes inorganiques de plomb (PbCl_2 , PbNO_3 , PbSO_4 , PbF_2 , etc.), ainsi que les complexes hydroxydes de plomb ($\text{Pb}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$), sont quasiment inexistantes dans la solution du sol aux pH des sols étudiés (entre 3,8 et 4,3). Les résultats sont donc cohérents avec la spéciation de Pb attendue à ces pH et ces degrés d'oxydation (potentiel d'oxydoréduction supérieur à 400 mV dans des horizons de surface aérés ; Husson et al., 2013 ; Figure VI-1).

La modélisation de la spéciation des ETM en solution est dépendante des données d'entrée utilisées. Dans les sols du site d'étude, les oxydes de manganèse ont un impact notable sur la répartition de Pb dans la phase solide. Néanmoins, il semblerait que ceux-ci ne soient pas ou peu présents sous forme colloïdale dans les solutions des sols étudiés. En effet, la forte affinité de Pb pour ces oxydes (Xu et al., 2006) aurait impliqué une moindre quantité de Pb^{2+} si ces derniers étaient présents dans la solution.

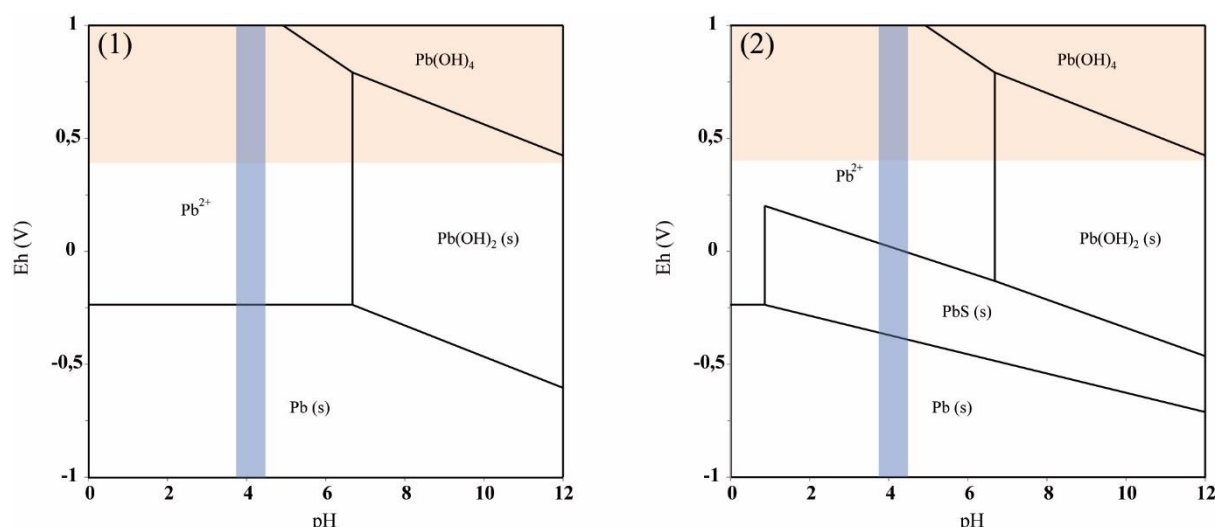


Figure VI-1 : Diagramme Eh/pH (obtenu avec MEDUSA : Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) de la spéciation du plomb avec (1) les nitrates et les chlorures et (2) les sulfates et les fluorures dans les conditions des solutions de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C : force ionique $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Pb}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NO}_3] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Cl}] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{SO}_4] = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{F}] = 5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les bandes bleues et orange correspondent aux domaines de pH et de potentiel d'oxydoréduction des sols de l'étude.

Dans la plupart des études, la spéciation des ETM est modélisée en considérant la MOD comme unique phase réactive. Pour modéliser les interactions des ETM avec la MOD, différentes hypothèses sur la quantité et la nature de la MOD réactive sont généralement émises. Certains auteurs estiment que les acides fulviques représentent 65% de cette MOD (Weng et al., 2002 ; Tipping et al., 2003). D'autres considèrent que 50% de la MOD est réactive (Cancès et al., 2003 ; Pourret et al., 2015 ; Ponthieu et al., 2016) et qu'au sein de celle-ci, la proportion d'acides fulviques et d'acides humiques est variable (Cancès et al., 2003 ; Ponthieu et al., 2016). Dans ce travail, la MOD a été caractérisée à l'aide de la technique d'extraction sur résine de Van Zomeren et Comans (2007).

En moyenne, les solutions des sols étudiés étaient constituées de 71% d'acides hydrophiles, 24% d'acides fulviques, 4% d'acides hydrophobes et 1% d'acides humiques, ce qui est cohérent avec de précédentes études qui ont obtenu les mêmes ordres de grandeur pour ces 4 fractions (Groenenberg et al., 2010 ; Ren et al., 2015a). L'utilisation de ces résultats expérimentaux comme données d'entrée de la modélisation et la comparaison avec les résultats de la SC-DMT ont montré que l'emploi d'une proportion de 65% de la MOD sous

forme d'acides fulviques (Weng et al., 2002 ; Tipping et al., 2003) peut conduire à une sous-estimation de la forme libre de certains ETM (Cu et Pb).

Une quantité importante d'acides hydrophiles a été mesurée dans les solutions au cours de ce travail. Au sein de cette fraction, la plupart des études actuelles considèrent que les acides mono- di- et tri-carboxyliques sont les plus réactifs et qu'ils ne représentent qu'environ 10% de la totalité des acides hydrophiles (Strobel, 2001 ; Groenenberg et al., 2010). Cette fraction réactive des acides hydrophiles a une influence négligeable sur la spéciation des ETM dans les solutions de sols acides étudiées dans ce travail. Néanmoins, en considérant des teneurs plus élevées, un impact non négligeable des acides di-carboxyliques (acides oxaliques) sur la spéciation des ETM a pu être mis en évidence dans cette étude. Cet impact peut être supérieur à celui des acides fulviques pour Ni et Zn.

Les résultats obtenus à travers ces travaux de thèse n'ont pas permis de mettre en évidence un comportement différent des ETM entre les fosses moyennement contaminés et les fosses contaminés. En revanche, un comportement différent des ETM a été mis en évidence entre les différentes zones sélectionnées :

- Dans les sols légèrement plus acides de la zone située au nord de l'usine, recouverte par une forêt de feuillus (S1), la mobilité des ETM est accrue.
- La zone située à proximité de la rivière sur des terrains hydromorphes et sous couvert mixte (S3) est caractérisée par des teneurs en MO dans le sol et dans la solution plus importantes. En conséquence, la mobilité des ETM (et notamment de Pb) et les proportions de Cu et Pb libres sont plus faibles dans la solution de ces sols.

La mobilité des ETM plus marquée dans la zone située au Nord de l'usine et la présence de la rivière et de la nappe dans la zone hydromorphe peuvent représenter un risque non négligeable de transfert vers les eaux superficielles ou souterraines ainsi que vers le biote.

Un schéma conceptuel (Figure VI-2) résume l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude à travers un transect SE/NO allant des brunisols proches de l'usine vers les sols hydromorphes situés le long de la rivière. Le comportement du plomb dans les sols du site étudié, son devenir potentiel et les risques de son transfert dans les différents compartiments environnementaux (eaux et biote) y sont synthétisés.

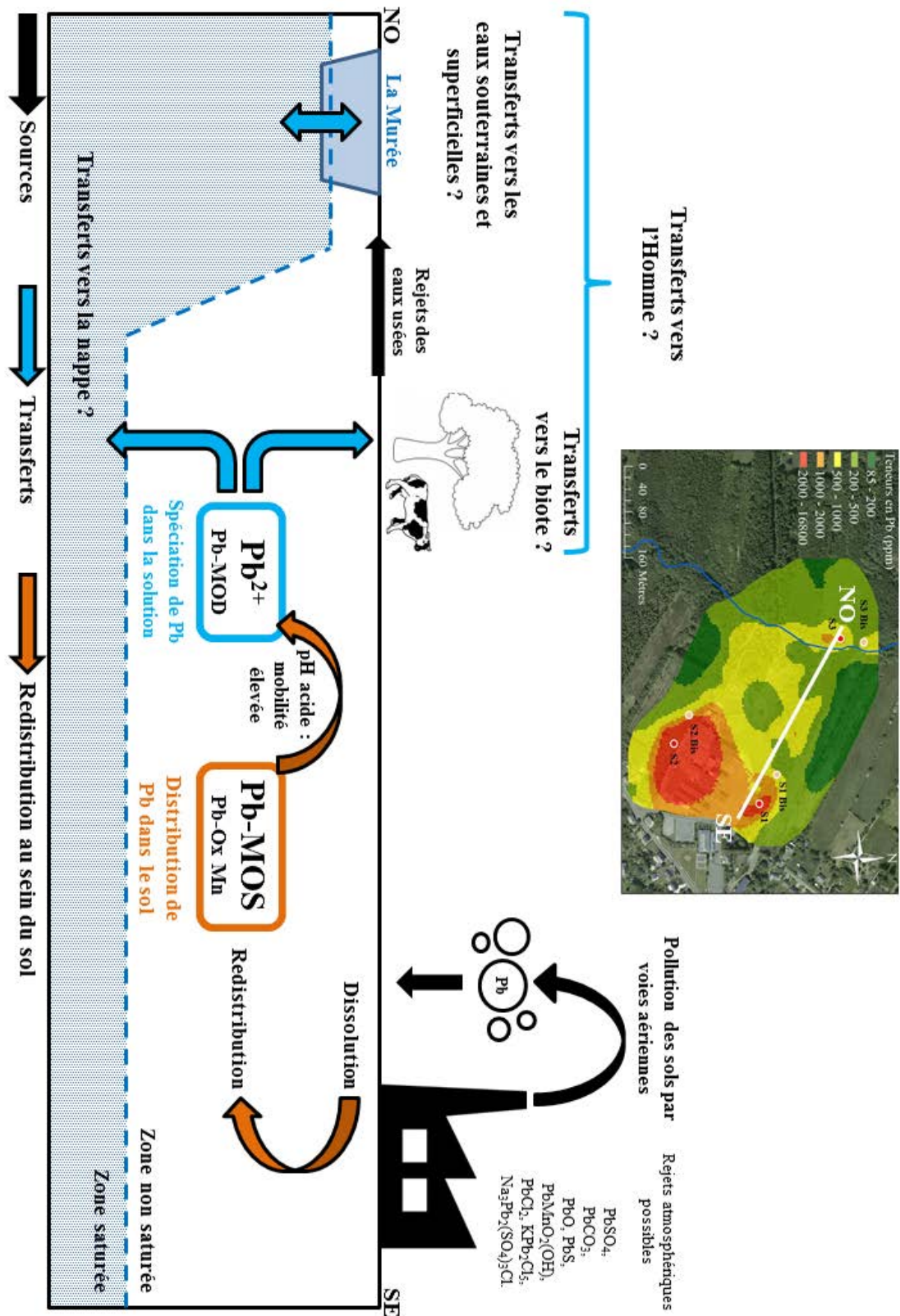


Figure VI-2 : Schéma synthétique du comportement du plomb sur le site d'étude.

4. Influence d'une technique de remédiation sur l'immobilisation des ETM

La modélisation, validée à travers l'ensemble des résultats, peut être utilisée de manière prédictive afin de tester l'efficacité d'une technique de remédiation sur l'immobilisation des ETM (principalement Pb) dans la phase solide du sol.

Du fait de l'acidité des sols étudiés, les teneurs totales et libres en ETM sont très élevées dans la solution du sol. En partant de ce constat, le risque environnemental ne peut être négligé, notamment vis-à-vis du plomb. Il est donc pertinent de proposer une solution pour immobiliser les ETM dans la phase solide du sol et diminuer le risque de transfert vers les autres compartiments de l'environnement (eaux superficielles et souterraines, biote).

La dépollution de sites impactés par des ETM est extrêmement coûteuse. Elle est souvent réglée par une excavation des horizons de surface les plus impactés par la pollution, le problème étant alors déplacé vers le lieu de stockage (Hodson, 2010). De nombreuses techniques *in situ* ont donc été développées afin d'extraire les ETM du sol ou d'immobiliser les ETM dans la phase solide du sol.

La phytoextraction est une méthode de remédiation qui utilise des plantes spécifiques capables d'absorber et de concentrer les ETM dans leurs parties aériennes (espèces hyperaccumulatrices). Elle a été testée *in situ* dans de nombreux cas. Cependant, le taux d'extraction des ETM est souvent trop faible et/ou trop lent pour que la technique soit efficace (Tack et Meers, 2010). Des amendements peuvent également être utilisés. Le principe est d'immobiliser les ETM via divers mécanismes (sorption/échange d'ions, encapsulation, néoformation de solide) en modifiant les conditions physico-chimiques des sols (pH, teneur en MO) favorables au processus de stabilisation (O'Day et Vlassopoulos, 2010).

4.1. Un exemple de remédiation sur sols acides

Plusieurs auteurs ont étudié l'ajout d'oxydes de manganèse amorphes (OMA) dans des sols fortement pollués en Pb (Michalkova et al., 2014 ; Ettler et al., 2015). Michalkova et al. (2014) ont montré que l'ajout d'un à deux pourcents massiques d'OMA dans les sols pouvait entraîner une très forte baisse (> 92%) des fractions échangeables de Cd, Cu et Pb dans des sols acides. Cette baisse est nettement supérieure à celles d'autres traitements qu'ils ont testés (ajout de maghémite et de magnétite). Ettler et al. (2015) ont montré que l'ajout de ces OMA ne modifie pas la mobilité de Cd et Zn mais réduit celles de As, Cu, Pb et Sb de 20, 35, 7 et

11% respectivement. Ils ont également montré que l'immobilisation des ETM par leur rétention sur les OMA est plus efficace dans des sols à pH acide.

L'affinité de Pb pour ces oxydes ayant été démontrée dans cette étude, l'influence de l'ajout de quantités variables d'oxydes de manganèse dans la phase solide des sols sur la distribution de Pb a été testée. Afin de comparer l'efficacité de deux amendements de nature différente, l'ajout d'oxydes de fer a également été testé.

4.2. Modélisation de l'influence des oxydes sur l'immobilisation des ETM dans les sols étudiés

L'influence d'amendements d'OMA et de ferrihydrite dans les horizons de surface des 6 fosses sur les quantités d'ETM présents dans la solution du sol a été testée par modélisation. Les proportions testées sont : 0,001%, 0,01%, 0,1% et 1% massique d'OMA et 0,01%, 0,1% et 1% massique de ferrihydrite (Tableau VI-1). Les paramètres d'entrées du modèle sont (1) les caractéristiques physico-chimiques, (2) les concentrations en éléments majeurs et traces mesurées dans la solution du sol extraite par KNO_3 : Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Al, Ca, Fe, Mg, Na, SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , NO_3^- et (3) les concentrations en acides fulviques (les proportions de FA pour les échantillons des fosses moyennement contaminées n'ont pas été définies et sont donc estimées équivalentes à celles des fosses contaminées ; Tableau VI-1). Les paramètres génériques utilisés dans NICA-Donnan sont les mêmes que ceux utilisés dans la partie 1.2.6 du chapitre IV (Milne et al., 2003 ; Hiemstra et Van Riemsdijk, 2006 ; Xiong et al., 2013). Ceux utilisés pour décrire les interactions entre ETM et les OMA et la ferrihydrite sont les mêmes que ceux utilisés dans la partie 1.2.6 du Chapitre V (OMA : Tonkin et al., 2004 ; ferrihydrite : Dzombak et Morel, 1990).

Les pourcentages apparaissant dans le Tableau VI-1 reflètent la diminution des teneurs en ETM dans la solution du sol après amendement d'oxydes par rapport aux teneurs initialement mesurées. Un pourcentage faible correspond ainsi à un traitement efficace grâce à la rétention sur la phase solide des ETM initialement présents dans la solution du sol. Les amendements de ferrihydrite n'influent pas sur Cd, Cu, Ni et Zn. Seule la quantité de Pb dans la solution du sol diminue de 3%, 23% et 73% en moyenne avec les amendements de 0,01%, 0,1% et 1% de ferrihydrite. Les amendements en OMA sont beaucoup plus efficaces et confirment les résultats des travaux de Michalkova et al. (2014). Un amendement de 0,01% d'OMA massique semble suffisant pour diminuer de 92% en moyenne la quantité de Pb dans la solution du sol. Cependant, ce traitement n'influe pas sur les autres ETM. Les teneurs de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans la solution du sol diminuent respectivement de 0, 13, 13, 100 et

24% en moyenne avec un amendement de 0,1% d'OMA et diminuent de 31, 69, 96, 100 et 99% avec un amendement de 1% d'OMA.

4.3. Applicabilité à la zone d'étude

A partir de ces résultats, la quantité d'oxydes nécessaires pour traiter l'ensemble de la zone d'étude peut être estimée. La teneur seuil en Pb à utiliser pour appliquer le traitement pourrait être la valeur fournie par le Haut Conseil de Santé Publique (HCSP) qui recommande le dépistage de la plombémie lorsque les teneurs dans les sols dépassent les 300 mg.kg^{-1} . La Figure VI-3 présente le site d'étude avec une zone hachurée correspondant aux sols dans lesquels les teneurs en Pb dépassent 300 mg.kg^{-1} sur les 5 premiers centimètres.

La zone hachurée sur la Figure VI-3 représente une surface d'environ 95000 m^2 . Un amendement sur les 10 premiers centimètres de cette zone nécessiterait le traitement d'environ 9500 m^3 de sol. En estimant la densité apparente de ces sols à 1,3, la masse de sol serait d'environ 12000 tonnes. En considérant un amendement de 1% de ferrihydrite massique, il faudrait amender 10 grammes de ferrihydrite par kg de sol, ce qui représente un total de 120 tonnes de ferrihydrite pour l'ensemble de la zone. Si l'on considère que l'amendement de 0,01% d'OMA massique est suffisant pour diminuer très fortement (92%) les teneurs en Pb présentes dans la solution du sol, il faudrait 0,1 gramme d'OMA par kg de sol, soit un total de 1,2 tonne d'OMA.

Le traitement à base d'oxydes de manganèse, le plus efficace, est aussi le plus réaliste du fait de la quantité d'oxydes nécessaire pour amender les sols contaminés. Néanmoins, on peut s'interroger sur le devenir de ces oxydes de manganèse amendés en surface des sols de la zone hydromorphe. Leur migration en profondeur pourrait entraîner leur réduction. Le plomb retenu serait alors redistribué dans le sol et sa solution. Même si cet amendement n'est pas pleinement satisfaisant (les ETM restant *in fine* dans les sols), son coût est beaucoup moins élevé que celui d'une excavation totale de 12000 tonnes de sol (le prix hors traitement pouvant s'échelonner de 5 à 50 euros par tonne de sol excavé ; Colombano et al., 2010).

L'étude de Saratovsky et al. (2006) a montré la plus grande réactivité des oxydes de manganèse biotiques par rapport aux oxydes de manganèse abiotiques. Une remédiation du plomb couplant des phénomènes chimiques et microbiologiques pourrait donc être envisagée. Certaines bactéries sont en effet capables d'oxyder Mn(II) par des phénomènes enzymatiques et créer Mn(III, IV) insoluble (Miyata et al., 2007), ces oxydes biotiques étant extrêmement réactifs vis-à-vis de Pb (Nelson et al., 1999).

Tableau VI-1 : Influence de différents amendements : 0,01%, 0,1% et 1% massique de ferrihydrite et 0,001%, 0,01%, 0,1% et 1% massique d'OMA sur la quantité d'ETM présents dans la solution du sol pour les horizons 0-5 cm (T) et 5-10 cm (B) des 6 fosses. 100% représentent la quantité d'ETM extraite lorsqu'aucun amendement n'est considéré.

		Ferrihydrite			OMA			
		0,01%	0,1%	1%	0,001%	0,01%	0,1%	1%
Cd	S1 T	100%	100%	100%	100%	100%	100%	66%
	S1 B	100%	100%	100%	100%	100%	97%	39%
	S1 Bis T	100%	100%	100%	100%	100%	100%	84%
	S1 Bis B	100%	100%	100%	100%	100%	100%	74%
	S2 T	100%	100%	100%	100%	100%	100%	69%
	S2 B	100%	100%	100%	100%	100%	99%	41%
	S2 Bis T	100%	100%	100%	100%	100%	100%	66%
	S2 Bis B	100%	100%	100%	100%	100%	100%	57%
	S3 T	100%	100%	100%	100%	100%	100%	85%
	S3 B	100%	100%	100%	100%	100%	100%	83%
	S3 Bis T	100%	100%	100%	100%	100%	100%	85%
	S3 Bis B	100%	100%	100%	100%	100%	99%	78%
Cu	S1 T	100%	100%	99%	100%	100%	76%	8%
	S1 B	100%	100%	96%	100%	94%	13%	2%
	S1 Bis T	100%	100%	100%	100%	100%	100%	50%
	S1 Bis B	100%	100%	100%	100%	100%	99%	39%
	S2 T	100%	100%	100%	100%	100%	99%	25%
	S2 B	100%	100%	98%	100%	99%	71%	7%
	S2 Bis T	100%	100%	100%	100%	100%	99%	33%
	S2 Bis B	100%	100%	100%	100%	100%	99%	24%
	S3 T	100%	100%	100%	100%	100%	99%	47%
	S3 B	100%	100%	100%	100%	100%	99%	41%
	S3 Bis T	100%	100%	100%	100%	100%	99%	55%
	S3 Bis B	100%	100%	100%	100%	100%	92%	44%
Ni	S1 T	100%	100%	100%	100%	100%	90%	3%
	S1 B	100%	100%	100%	100%	100%	35%	1%
	S1 Bis T	100%	100%	100%	100%	100%	99%	7%
	S1 Bis B	100%	100%	100%	100%	100%	97%	3%
	S2 T	100%	100%	100%	100%	100%	99%	4%
	S2 B	100%	100%	100%	100%	100%	86%	1%
	S2 Bis T	100%	100%	100%	100%	100%	98%	2%
	S2 Bis B	100%	100%	100%	100%	100%	99%	2%
	S3 T	100%	100%	100%	100%	100%	99%	8%
	S3 B	100%	100%	100%	100%	100%	99%	7%
	S3 Bis T	100%	100%	100%	100%	100%	88%	6%
	S3 Bis B	100%	100%	100%	100%	100%	59%	4%
Pb	S1 T	99%	86%	33%	89%	20%	0%	0%
	S1 B	97%	75%	21%	78%	1%	0%	0%
	S1 Bis T	98%	83%	33%	43%	2%	0%	0%
	S1 Bis B	98%	83%	34%	42%	1%	0%	0%
	S2 T	99%	87%	35%	94%	45%	0%	0%
	S2 B	95%	64%	15%	71%	1%	0%	0%
	S2 Bis T	92%	53%	12%	32%	1%	0%	0%
	S2 Bis B	92%	52%	11%	33%	1%	0%	0%
	S3 T	98%	81%	25%	84%	6%	0%	0%
	S3 B	98%	79%	21%	87%	14%	0%	0%
	S3 Bis T	99%	90%	42%	68%	2%	0%	0%
	S3 Bis B	99%	87%	37%	60%	1%	0%	0%
Zn	S1 T	100%	100%	100%	100%	100%	74%	1%
	S1 B	100%	100%	100%	100%	99%	15%	0%
	S1 Bis T	100%	100%	100%	100%	100%	98%	2%
	S1 Bis B	100%	100%	100%	100%	100%	91%	1%
	S2 T	100%	100%	100%	100%	100%	95%	1%
	S2 B	100%	100%	100%	100%	100%	66%	0%
	S2 Bis T	100%	100%	99%	100%	100%	93%	0%
	S2 Bis B	100%	100%	100%	100%	100%	96%	0%
	S3 T	100%	100%	100%	100%	100%	96%	2%
	S3 B	100%	100%	100%	100%	100%	96%	2%
	S3 Bis T	100%	100%	100%	100%	99%	68%	2%
	S3 Bis B	100%	100%	100%	100%	98%	30%	1%

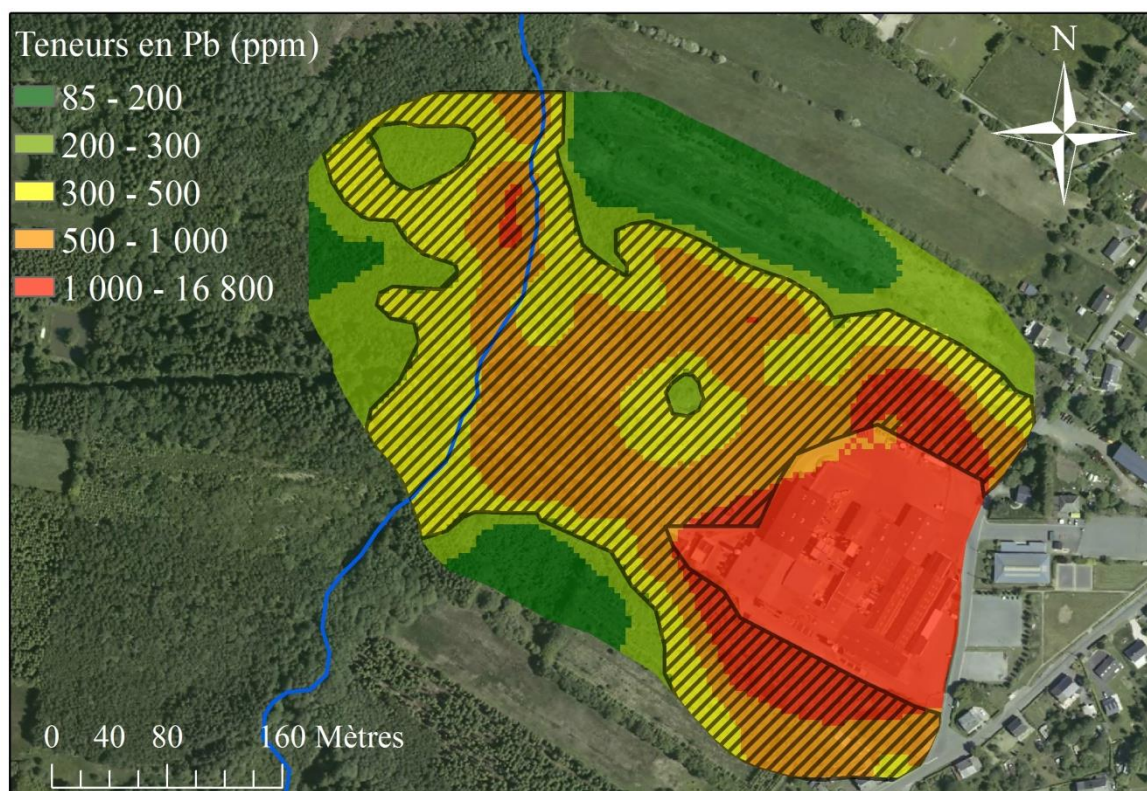


Figure VI-3 : Répartition de Pb sur la zone d'étude. La zone hachurée représente les sols dont la teneur en Pb en surface dépasse 300 mg.kg^{-1} .

Conclusion et perspectives

Conclusion

Le but de ce travail était d'évaluer l'impact des activités d'une usine de pyroméallurgie du plomb (usine de seconde fusion du plomb) sur les sols environnants. Cet impact a été étudié à travers la compréhension du comportement des ETM (et surtout Pb) majoritairement émis sous forme d'aérosols et actuellement présents dans ces sols. L'approche novatrice proposée pour atteindre cet objectif a combiné l'analyse multiscalaire des sols et donc la mise en œuvre de techniques analytiques adaptées à chaque niveau d'observation (de la parcelle de plusieurs ha à l'échelle microscopique) et la modélisation géochimique. Cette démarche a permis de préciser et de prédire les mécanismes de rétention et/ou de mobilité des ETM dans les sols et leur solution.

À l'échelle de la parcelle, la cartographie de la contamination en ETM a été réalisée et les différentes sources anthropiques et lithogénique ont été discriminées. Ce travail, couplant l'analyse des teneurs en ETM dans les sols par FPXRF avec une méthode géostatistique (MULTISPATI-PCA), peut être transposé à d'autres sites contaminés. L'utilisation simple et rapide de ces techniques permet d'obtenir une information fiable sur la répartition latérale de la contamination à échelle du site d'étude. Dans cette étude, les éléments traces dont les teneurs dans le sol et dans la solution du sol sont élevées (notamment Cd et Pb) proviennent principalement de l'activité de seconde fusion du plomb de l'usine. Les teneurs totales en Pb dans certains sols autour de l'usine peuvent dépasser le pourcent à proximité de celle-ci ou le long de la rivière « La Murée » qui draine le site.

Afin d'évaluer la répartition verticale de cette contamination, six fosses ont été étudiées. Les paramètres physico-chimiques ont été déterminés le long des 6 profils pédologiques. La contamination en ETM (notamment en Pb) étant plus élevée en surface, une étude plus fine a été réalisée sur les 10 premiers centimètres des trois fosses contaminées.

Dans les sols environnant l'usine, le plomb semble être majoritairement associé à la matière organique et dans une moindre mesure aux oxydes de manganèse dans la phase solide. Malgré l'utilisation de la DRX et de la microspectroscopie Raman, aucune phase théoriquement émise par ce type d'usine n'a pu être observée dans le sol. Ce résultat laisse donc supposer que le plomb a été redistribué dans les sols à partir des phases émises par l'usine.

La combinaison de la SC-DMT et de la modélisation a mis en évidence la présence des ETM (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) sous forme majoritairement libre dans la solution du sol. Les concentrations élevées en ETM dans la solution du sol (notamment en Pb) et la forme libre majoritaire représentent un risque non négligeable de transfert vers les eaux superficielles

et/ou souterraines ainsi que vers le biote. Dans le but de limiter ce risque, la modélisation géochimique peut être utilisée de manière prédictive et permettre d'évaluer la répartition de ces 5 ETM entre la phase solide et la solution du sol après ajout de différents amendements. Le traitement à base d'oxydes de manganèse amorphes apparaît comme étant une solution plus efficace que celui à base de ferrihydrite.

Ce travail insiste sur l'importance de l'étude conjointe des sols et de leur solution et l'utilisation combinée de différentes méthodes pour mieux appréhender le comportement des ETM, évaluer les risques et proposer des solutions de remédiation pouvant être appliquées à l'échelle d'un site industriel contaminé.

Perspectives

Le principal contaminant des sols environnant l'usine de Métal-Blanc est le plomb. L'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX : EXAFS et XANES) pourrait apporter des informations complémentaires sur la distribution du plomb entre les différentes phases réactives du sol. En effet, cette technique chimiquement sélective permet une observation directe de l'environnement atomique du plomb. Elle permettrait de quantifier les associations de Pb avec la MO et les oxydes de manganèse et ainsi valider les résultats obtenus avec la méthode d'extractions séquentielles et la modélisation géochimique. De plus, elle permettrait de préciser la nature exacte et donc la réactivité des oxydes de manganèse présents dans les sols.

Comme abordé dans le chapitre IV, l'influence de la technique d'extraction sur la composition de la solution du sol extraite peut être très importante. Il serait intéressant d'étudier la composition de la MOD et la spéciation des ETM en comparant différents protocoles d'extraction (extractions à partir de sols frais ou secs, temps d'extraction, nature de l'extractant, etc.) afin de mettre en évidence les différences entre les protocoles utilisés dans la littérature et leur adéquation avec les objectifs fixés.

D'après les résultats des diverses modélisations, l'utilisation d'oxydes de manganèse amorphes permettrait de diminuer la mobilité des ETM présents dans les sols étudiés. L'impact de cet ajout dans les horizons de surface du site pourrait être testé en laboratoire puis *in situ*. Plusieurs types d'oxydes (biotiques ou abiotiques) pourraient être comparés afin de minimiser la quantité à apporter en utilisant les oxydes les plus réactifs. Un apport minime pourrait être suffisant pour fixer sur la phase solide une grande partie de Pb actuellement disponible, réduisant ainsi le risque qu'il représente pour l'environnement.

Enfin, il serait intéressant d'étudier la diversité microbienne (souvent étudiée par séquençage du gène ADNr 16S) et d'évaluer l'influence que peuvent avoir les bactéries sur les sols. En effet, les populations bactériennes oligotrophes ou copiotrophes peuvent avoir un accès plus ou moins facile à la matière organique labile ou réfractaire des sols. Il est également connu que certaines espèces réduisent Fe et/ou Mn afin de l'utiliser comme accepteur d'électrons. Deux questions peuvent alors se poser : (1) est-ce que les fortes teneurs en Pb peuvent influencer sur les communautés microbiennes au sein de ces sols (il est reconnu dans la littérature que certaines populations se montrent plus résilientes aux pollutions anthropiques que d'autres) ? ; (2) est-ce que l'activité des communautés microbiennes peut influencer sur la spéciation et/ou la mobilité des ETM ?

Bibliographie générale

----A----

- Abollino O, Giacomino A, Malandrino M, Mentasti E, Aceto M, Barberis R (2006) Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction. *Water, Air, and Soil Pollution* 137: 315-338.
- AFNOR (1982) Boues. Amendements organiques (définis dans la norme NF U 44-041, 1985). Supports de culture. Préparation des échantillons partiellement secs pour essai. Expression des résultats. NF U 44-110.
- AFNOR (1988) Détermination du pH dans l'eau. NFX 31-103.
- AFNOR (1995) Dosage de l'azote total. Méthode de Kjeldahl modifiée. NF ISO 11261.
- AFNOR (1998) Dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique. NF ISO 14235.
- AFNOR (1999) Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) et des cations extractibles. NF X 31-130.
- AFNOR (2003) Analyse granulométrique par sédimentation, Méthode de la pipette. NF X 31-107 standard.
- AFNOR (2014) Détermination de la teneur en carbonate. Méthode volumétrique. NF EN ISO 10693.
- Akbar Jan F, Ishaq M, Ihsanullah I, Asim SM (2010) Multivariate statistical analysis of heavy metals pollution in industrial area and its comparison with relatively less polluted area: A case study from the City of Peshawar and district Dir Lower. *Journal of Hazardous Materials* 176: 609-616.
- Alloway BJ (2013) Sources of heavy metals and metalloids in soils. *Environmental Pollution* 22: 11-50.
- Amery F, Degryse F, Degeling W, Smolders E, Merckx R (2007) The copper-mobilizing-potential of dissolved organic matter in soils varies 10-fold depending on soil incubation and extraction procedures. *Environmental Science and Technology* 41: 2277-2281.
- Amery F, Vanmoorlegheem C, Smolders E (2009) Adapted DAX-8 fractionation method for dissolved organic matter (DOM) from soils: development, calibration with test components and application to contrasting soil solutions. *European Journal of Soil Science* 60: 956-965.
- Anju M, Banerjee DK (2012) Multivariate statistical analysis of heavy metals in soils of a Pb-Zn mining area, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 184: 4191-4206.
- Antoniadis V, Alloway BJ (2002) The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution* 117: 515-521.
- Appelo CAJ, Postma D (1996) *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema Publishers. Rotterdam, The Netherlands.
- Arenas L, Ortega M, Garcia-Martinez M, Querol E, Llamas J (2011) Geochemical characterization of the mining district of Linares (Jaen, Spain) by means of XRF and ICP-AES. *Journal of Geochemical Exploration* 108: 21-26.
- Argyrazi A, Ramsey M, Potts P (1997) Evaluation of Portable X-ray Fluorescence Instrumentation for in situ Measurements of Lead on Contaminated Land. *Analyst* 122: 743-749.

Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique.

Arrouays D, Mench M, Amans V, Gomez A (1996) Short-range variability of fallout Pb in a contaminated soil. *Canadian Journal of Soil Science* 76: 73-81.

Arrouays D, Saby NPA, Thioulouse J, Jolivet C, Boulonne L, Ratié C (2011) Large trends in French topsoil characteristics are revealed by spatially constrained multivariate analysis. *Geoderma* 161: 107-114.

Atkinson NR, Bailey EH, Tye AM, Breward N, Young D (2011) Fractionation of lead in soil by isotopic dilution and sequential extraction. *Environmental Chemistry* 8(5): 493-500.

----B----

Baceva K, Stafilov T, Sajn R, Tanaselia C, Makreski P (2014) Distribution of chemical elements in soils and stream sediments in the area of abandoned Sb-As-Tl Allchar mine, Republic of Macedonia. *Environmental Research* 133: 77-89.

Baize D, Sterckeman T (2001) Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science of the Total Environment* 264: 127-139.

Baize D (2010) Concentrations of trace elements in soils: The three keys. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. 1-6th August, Brisbane, Australia.

Balistrieri LS, Murray JW (1982) The surface chemistry of δMnO_2 in major ion seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 1041-1052.

Bataillard P, Cambier P, Picot C (2003) Short-term transformations of lead and cadmium compounds in soil after contamination. *European Journal of Soil Science* 54: 365-376.

Bell PF, Chaney RL, Angle JS (1991) Free metal activity and total metal concentrations as indexes of micronutrient availability to barley [*Hordeum vulgare* (L.) 'Klages']. *Plant and Soil* 130: 51-62.

Benedetti MF, Van Riemsdijk WH, Koopal LK (1996) Humic Substances Considered as a Heterogeneous Donnan Gel Phase. *Environment Science and Technology* 30: 1805-1813.

Benedetti MF (2006) Metal ion binding to colloids from database to field systems. *Journal of Geochemical Exploration* 88: 81-85.

Bernick MB, Kalnicky D, Prince G, Singhvi R (1995a) Results of field-portable X-ray fluorescence analysis of metal contaminants in soil and sediment. *Journal of Hazardous Materials* 43: 101-110.

Bernick MB, Getty D, Prince G, Sprenger M (1995b) Statistical evaluation of field-portable X-ray fluorescence soil preparation methods. *Journal of Hazardous Materials* 43: 111-116.

Binstock DA, Gutknecht W, McWilliams A (2008) Lead in soil by Field Portable X-Ray Fluorescence spectrometry, an examination of paired in situ and laboratory ICPAES results. *Remediation Journal* 18: 55-61.

- Bisson M, Bureau J, Houeix N, Jolibois B, Gay G, Lefevre JP, Tack K (2012) Manganèse et ses dérivés - fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS.
- Bivand R, Anselin L, Assunção R, Berke O, Bernat A, Carvalho M, et al. (2008) spdep: Spatial dependence: weighting schemes, statistics and models. R package version 0.4-29. In: <http://cran.at.r-project.org/web/packages/spdep>.
- Blanchette RA (1984) Manganese accumulation in wood decayed by white rot fungi. *Phytopathology* 74(6): 725-730.
- Bonnard R, Mandin C, Bureau J (2008) Améliorer les méthodes d'estimation prospective de l'exposition aux polluants des populations autour d'une Installation Classée pour la Protection de l'Environnement. Rapport final BCRD03-DRC06. INERIS.
- Bonte A, Waterlot G, Beugnies A (1963) Notice explicative, carte géologique de Rocroi 1/50000. Service de la carte géologique de la France, Paris.
- Bonten LTC, Groenenberg JE, Weng L, Van Riemsdijk WH (2008) Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils. *Geoderma* 146: 303-310.
- Bourennane H, Salvador-Blanes S, Cornu S, King D (2003) Scale of spatial dependence between chemical properties of topsoil and subsoil over a geologically contrasted area (Massif central, France). *Geoderma* 112: 235-251.
- Bravin MN, Garnier C, Lenoble V, Gérard F, Dudal Y, Hinsinger P (2012) Root-induced changes in pH and dissolved organic matter binding capacity affect copper dynamic speciation in the rhizosphere. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 84: 256-268.
- Bruemmer GW, Gerth J, Herms U (2007) Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 149 (4): 382-398.
- Bunzl K, Trautmannsheimer M, Schramel P (1999) Partitioning of Heavy Metals in a Soil Contaminated by Slag: A Redistribution Study. *Journal of Environmental Quality* 28: 1168-1173.
- Burt R, Wilson MA, Keck TJ, Dougherty BD, Strom DE, Lindahl JA (2003) Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Advances in Environmental Research* 8: 51-67.
- Buzier R, Tusseau-Vuillemin MH, Meriadec CMD, Rousselot O, Mouchel JM (2006) Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: impact of the successive treatments stages. *Chemosphere* 65: 2419-2426.

----C----

- Cai L, Xu Z, Bao P, He M, Dou L, Chen L, et al. (2014) Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and source of arsenic and heavy metals in the agricultural soils in Shunde, Southeast China. *Journal of Geochemical Exploration* 148: 189-195.
- Calvet R (2003) Le sol: propriétés et fonctions, Volumes 1 et 2. Editions France Agricole, Dunod. Paris, France.
- Cancès B, Ponthieu M, Castrec-Rouelle M, Aubry E, Benedetti MF (2003) Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. *Geoderma* 113: 341-355.

- Carlson C, Critto A, Marcomini A, Nathanail P (2001) Risk based characterisation of contaminated industrial site using multivariate and geostatistical tools. *Environmental Pollution* 111: 417-427.
- Cecchi M, Dumat C, Alric A, Felix-Faure B, Pradere P, Guiresse M (2008) Multi-metal contamination of a calcic cambisol by fallout from a lead-recycling plant. *Geoderma* 144: 287-98.
- Chazé L, Sanz R (1998) Fusion de la fonte au cubilot : principes, technologie, aspects technico-économiques. ETIF, Éditions techniques des industries de la fonderie. Paris, France.
- Chefetz B, Hatcher PG, Hadar Y, Chen Y (1998) Characterization of Dissolved Organic Matter Extracted from Composted Municipal Solid Waste. *Soil Science Society of America Journal* 62: 326-332.
- Chen H, Lu X, Li LY, Gao T, Chang Y (2014) Metal contamination in campus dust of Xi'an, China: A study based on multivariate statistics and spatial distribution. *Science of the Total Environment* 484: 27-35.
- Chen SSH (1994) Volatilization of lead compounds during contaminated soil pyrolysis. Dissertation, Civil & Environmental Engineering, Thèse de l'Université de Houston.
- Chen X, Lu X, Yang G (2012) Sources identification of heavy metals in urban topsoil from inside the Xi'an Second Ringroad, NW China using multivariate statistical methods. *Catena* 98: 73-78.
- Cheng BY, Fang WT, Shyu GS, Chang TK (2013) Distribution of heavy metals in the sediments of agricultural fields adjacent to urban areas in Central Taiwan. *Paddy and Water Environment* 11: 343-351.
- Chessel D, Dufour AB, Thioulouse J (2004) The ade4 package-I: one-table methods. *R news* 4:5-10.
- Chester R, Nimmo M, Preston MR (1999) The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean. *Marine Chemistry* 68: 15-30.
- Chito D, Weng LP, Galceran J, Companys E, Puy J, Van Riemsdijk WH, van Leeuwen HP (2012) Determination of free Zn^{2+} concentration in synthetic and natural samples with AGNES (Absence of Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping) and DMT (Donnan Membrane Technique). *Science of the Total Environment* 421: 238-244.
- Chodak M, Golebiewski M, Marawska-Ploskonka J, Kuduk K, Niklinska M (2013) Diversity of microorganisms from forest soils differently polluted with heavy metals. *Applied Soil Ecology* 64: 7-14.
- Christensen JB, Jensen DL, Christensen TH (1996) Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate groundwater. *Water Research* 30 (12): 3037-3049.
- Cicchella D, Giaccio L, Dinelli E, Albanese S, Lima A, Zuzolo D, Valera P, De Vivo B (2015) GEMAS: Spatial distribution of chemical elements in agricultural and grazing land soil of Italy. *Journal of Geochemical Exploration* 154:129-142.
- Clark S, Menrath W, Chen M, Roda S, Succop P (1999) Use of a field portable X-Ray fluorescence analyzer to determine the concentration of lead and other metals in soil samples. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 6: 27-32.

- Clevenger TE (1990) Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water, Air, and Soil Pollution* 50: 241-254.
- Cloutier-Hurteau B, Sauvé S, Courchesne F (2007) Comparing WHAM 6 and MINEQL+4.5 for the chemical speciation of Cu^{2+} in the rhizosphere of forest soils. *Environmental Science and Technology* 41: 8104-8110.
- Colombano S, Saada A, Guerin V, Bataillard P, Bellenfant G, Beranger S, Hube D, Blanc C, Zornig C, Girardeau I (2010) Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices. Rapport final BRGM-RP-58609-FR. http://www.developpement-durable.gouv.fr/spip.php?page=article&id_article=20116
- Cornu JY, Schneider A, Jezequel K, Denaix L (2011) Modelling the complexation of Cd in soil solution at different temperatures using the UV-absorbance of dissolved organic matter. *Geoderma* 162: 65-70.
- Cornu JY, Denaix L, Lacoste J, Sappin-Didier V, Nguyen C, Schneider A (2016) Impact of temperature on the dynamics of organic matter and on the soil-to-plant transfer of Cd, Zn and Pb in a contaminated agricultural soil. *Environmental Science and Pollution Research* 23 (4): 2997-3007.
- Coya B, Maranon E, Sastre H (2000) Ecotoxicity assessment of slag generated in the process of recycling lead from waste batteries. *Resources Conservation and Recycling* 29: 291-300.
- Cressie N (1985) Fitting Variogram Models by Weighted Least-Squares. *Mathematical Geology* 17: 563-586.

----D----

- Davidson CM, Duncan AL, Littlejohn D, Ure AM, Garden LM (1998) A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta* 363 (1): 45-55.
- Davison W, Zhang H (1994) In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367: 546-548.
- Dayani M, Mohammadi J (2010) Geostatistical assessment of Pb, Zn, and Cd contamination in near surface soils of the urban mining transitional region of Isfahan, Iran. *Pedosphere* 20: 568-577.
- De Caritat P, Reimann C, NGSA Project Team, GEMAS Project Team (2012) Comparing results from two continental geochemical surveys to world soil composition and deriving Predicted Empirical Global Soil (PEGS2) reference values. *Earth and Planetary Science Letters* 319-320: 269-276.
- Degryse F, Smolders E, Parker DR (2009) Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications – a review. *European Journal of Soil Science* 60: 590-612.
- Delmas-Gadras C (2000) Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

- Deschamps T, Benzaazoua M, Bussière B, Belem T, Mbonimpa M (2006) Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo* 7 (2).
- Dijkstra JJ, Meeussen JCL, Comans RNJ (2004) Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study. *Environmental Science and Technology* 38: 4390-4395.
- Douay F, Pruvot C, Roussel H, Ciesielski H, Fourrier H, Proix N, et al. (2008) Contamination of Urban Soils in an Area of Northern France Polluted by Dust Emissions of Two Smelters. *Water Air and Soil Pollution* 188: 247-260.
- Dowd PA (1984) The variogram and kriging: Robust and resistant estimators 91-106. In: Verly G, David M, Journel AG, Marechal A (2013) *Geostatistics for natural resources characterization*. Springer Netherlands.
- Dray S, Saïd S, Débias F (2008) Spatial ordination of vegetation data using a generalization of Wartenberg's multivariate spatial correlation. *Journal of Vegetation Science* 19: 45-56.
- Duchaufour P, Souchier B (1977) *Pédologie. 1. Pédogenèse et classification*. Masson. Paris, France.
- Duchaufour P, Bonneau M, Souchier B (1994) *Constituants et propriétés du sol*. Masson. Paris, France.
- Dudal Y, Gérard F (2004) Accounting for natural organic matter in aqueous chemical equilibrium models: a review of the theories and applications. *Earth-Science Reviews* 66: 199-216.
- Dumat C, Chiquet A, Gooddy D, Aubry E, Morin G, Juillot F, Benedetti MF (2001) Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions. *Bulletin de la Société Géologique de France* 172: 539-548.
- Dzombak DA, Morel FMM (1990) *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxides*. John Wiley & Sons. New-York, Etats-Unis.

----E----

- Echeverria JC, Morera MT, Mazkieran C, Garrido JJ (1998) Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution* 101: 275-284.
- Einax JW, Soldt U (1999) Geostatistical and multivariate statistical methods for the assessment of polluted soils-merits and limitations. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 46: 79-91.
- Environmental Protection Agency (1995) *Definition and Procedure for the Determination of the Method of Detection Limit*, 40 CFR, Part 136, Appendix B. Revision 1.11. U.S. Government Printing Office, Washington, DC.
- Epelde L, Lanzen A, Blanco F, Urich T, Garbisu C (2015) Adaptation of soil microbial community structure and function to chronic metal contamination at an abandoned Pb-Zn mine. *FEMS Microbiology Ecology* 91(1): 1-11.
- Ettler V, Johan Z, Baronnet A, Jankovsky F, Gilles C, Mihaljevic M, Sebek O, Strnad L, Bezdzicka P (2005a) Mineralogy of air-pollution-control residues from a secondary lead

- smelter: environmental implications. *Environmental Science and Technology* 39 (23): 9309-9316.
- Ettler V, Mihaljevic M, Sebek O, Strnad L (2005b) Leaching of APC residues from secondary Pb metallurgy using single extraction tests: the mineralogical and the geochemical approach. *Journal of Hazardous Materials* 121 (1-3): 149-157.
- Ettler V, Vanek A, Mihaljevic M, Bezdicka P (2005c) Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere* 58: 1449-1459.
- Ettler V, Sebek O, Grygar T, Klementova M, Bezdicka P, Slavikova H (2008) Controls on metal leaching from secondary Pb smelter air-pollution-control residues. *Environmental Science and Technology* 42: 7878-7884.
- Ettler V, Vrtiskova R, Mihaljevic M, Sebek O, Grygar T, Drahota P (2009) Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids-Simulators of rhizospheric soil solutions. *Journal of Hazardous Materials* 170: 1264-1268.
- Ettler V, Mihaljevic M, Sebek O, Grygar T, Klementova M. (2012) Experimental in Situ Transformation of Pb Smelter Fly Ash in Acidic Soils. *Environmental Science and Technology* 46 (19): 10539-10548.
- Ettler V, Tomasova Z, Komarek M, Mihaljevic M, Sebek O, Michalkova Z (2015) The pH-dependent long-term stability of an amorphous manganese oxide in smelter-polluted soils: Implication for chemical stabilization of metals and metalloids. *Journal of Hazardous Materials* 286: 386-394.
- Ettler V (2016) Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review. *Applied Geochemistry* 64: 56-74.

----F----

- Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L (2001) Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution* 114: 313-324.
- Fan M, Boonfueng T, Xu Y, Axe L, Tyson TA (2005) Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings. *Journal of Colloid and Interface Science* 281: 39-48.
- Feng J (1996) Concentrated chloride extraction of lead from lead carbonate contaminated soil. Thèse de l'Université de Houston.
- Fernandez-Cornudet C (2006) Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux. Thèse de l'INAPG (AgroParisTech).
- Fernandez-Turiel JL, Aceñolaza P, Medina ME, Llorens JF, Sardi F (2001) Assessment of a smelter impact area using surface soils and plants. *Environmental Geochemistry and Health* 23: 65-78.
- Fest EPMJ, Temminghoff EJM, Comans RNJ, Van Riemsdijk WH (2008) Partitioning of organic matter and heavy metals in a sandy soil: effects of extracting solution, solid to liquid ratio and pH. *Geoderma* 146: 66-74.
- Filgueiras AV, Lavilla I, Bendicho C (2002) Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 4: 823-857.

- Foreau B, Mauboussin T (2009) Métal Blanc - Bourg-Fidèle (08) Interprétation de l'état des milieux. ArcaGée.
- Fotovat A, Naidu R (1998) Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline sodic and acidic soils. *Geoderma* 84: 213-234.
- Fouassier C, Péreyre M, Rabinovitch M, Vignes JL (consulté en 2016) Plomb, Encyclopædia Universalis [en ligne], URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/plomb>.
- Frahm E (2013) Validity of “off the shelf” handheld portable XRF for sourcing Near Eastern obsidian chip debris. *Journal of Archaeological Science* 40: 1080-1092.
- Franco-Uria A, Lopez-Mateo C, Roca E, Fernandez-Marcos ML (2009) Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain. *Journal of Hazardous Materials* 165: 1008-1015.
- Fritsch C, Giraudoux P, Coeurdassier M, Douay F, Raoul F, Pruvot C, et al. (2010) Spatial distribution of metals in smelter-impacted soils of woody habitats: Influence of landscape and soil properties, and risk for wildlife, *Chemosphere* 81: 141-155.

----G----

- Gadde RR, Laitinen HA (1974). Heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Analytical Chemistry* 46 (13): 2022-2026.
- Garcia G, Zanuzzi AL, Faz A (2005) Evaluation of heavy metal availability prior to an *in situ* soil phytoremediation program. *Biodegradation* 16: 187-194.
- Garnier C (2004) Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Applications aux eaux naturelles. Thèse de l'Université du Sud Toulon Var.
- Gauss RK, Batora J, Nowaczinski E, Rassmann K, Schukraft G (2013) The Early Bronze Age settlement of Fidvar, Vráble (Slovakia): reconstructing prehistoric settlement patterns using portable XRF. *Journal of Archaeological Science* 40: 2942-2960.
- Ge L, Zhang Y, Cheng YS, Zhou SC, Xie TZ, Hou SL (1997) Proposed correction and influence of drilling fluids in x-ray fluorescence logging. *X-ray Spectrometry* 26: 303-308.
- Ge L, Lai W, Lin Y (2005a) Influence of and correction for moisture in rocks, soils and sediments on *in situ* XRF analysis. *X-Ray Spectrometry* 34: 28-34.
- Ge Y, Murray P, Hendershot WH (2000) Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environmental Pollution* 107: 137-144.
- Ge Y, MacDonald D, Sauvé S, Hendershot W (2005b) Modeling of Cd and Pb speciation in soil solutions by WinHumicV and NICA-Donnan model. *Environmental Modelling and Software* 20: 353-359.
- Genaidy AM, Sequeira R, Tolaymat T, Kohler J, Rinder M (2009) Evidence-based integrated environmental solutions for secondary lead smelters: Pollution prevention and waste minimization technologies and practices. *Science of the Total Environment* 407: 3239-3268.
- Girard MC, Walter C, Rémy JC, Berthelin J, Morel JL (2011) Sols et environnement - 2e édition. Dunod. Paris, France.

- Gleyzes C, Tellier S, Astruc M (2002) Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry* 21 (6-7): 451-467.
- Golebiewski M, Deja-Sikora E, Cichosz M, Tretyn A, Wrobel B (2014) 16S rDNA pyrosequencing analysis of bacterial community in heavy metals polluted soils. *Microbial Ecology* 67: 635-647.
- Gommy C (1997) Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd et Cu : Application à des sols pollués du Nord de la France. Thèse de l'Université de Compiègne.
- Gonzalez-Corrochano B, Esbri JM, Alonso-Azcarate J, Martinez-Coronado A, Jurado V, Higuera P (2014) Environmental geochemistry of a highly polluted area: The La Union Pb-Zn mine (Castilla-La Mancha region, Spain). *Journal of Geochemical Exploration* 144: 345-354.
- Goody DC, Shand P, Kinniburgh DG, Van Riemsdijk WH (1995) Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions. *European Journal of Soil Science* 46: 265-285.
- Goovaerts P (1992) Factorial kriging analysis: a useful tool for exploring the structure of multivariate spatial soil information. *Journal of Soil Science* 43: 597-619.
- Goovaerts P, Sonnet P, Navarre A (1993) Factorial kriging analysis of springwater contents in the Dyle River Basin, Belgium. *Water Resources Research* 29(7): 2115-2125.
- Goovaerts P (1997) *Geostatistics for Natural resources Evaluation*. Oxford University Press. Oxford, Royaume-Uni.
- Groenenberg JE, Koopmans GF, Comans RNJ (2010) Uncertainty Analysis of the Nonideal Competitive Adsorption-Donnan Model: Effects of Dissolved Organic Matter Variability on Predicted Metal Speciation in Soil Solution. *Environment Science and Technology* 44: 1340-1346.
- Groenenberg JE, Lofts S (2014) The use of assemblage models to describe trace element partitioning, speciation and fate: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 33 (10): 2181-2196.
- Gu YG, Li QS, Fang JH, He BY, Fu HB, Tong ZJ (2014) Identification of heavy metal sources in the reclaimed farmland soils of the pearl river estuary in China using multivariate geostatistical approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 105: 7-12.
- Gustafsson JP (2011) Visual Minteq, A free equilibrium speciation model. <http://www2.lwr.kth.se/English/ourSoftware/Vminteq>.
- H----
- Hall GEM, Bonham-Carter GF, Buchar A (2014) Evaluation of portable X-ray fluorescence (pXRF) in exploration and mining: Phase 1, control reference materials. *Geochemistry Exploration Environment Analysis* 14: 99-123.
- Harter RD, Naidu R (1995) Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Advances in Agronomy* 55: 219-263.
- Hiemstra T, Van Riemsdijk WH (1996) A surface structural approach to ion adsorption: the Charge Distribution (CD) Model. *Journal of Colloid and Interface Science* 179: 488-508.

- Hiemstra T, Van Riemsdijk WH (2006) Biogeochemical speciation of Fe in ocean water. *Marine Chemistry* 102: 181-197.
- Higuera P, Oyarzun R, Iraizoz J, Lorenzo S, Esbri J, Martinez-Coronado A (2012) Low-cost geochemical surveys for environmental studies in developing countries: Testing a field portable XRF instrument under quasi-realistic conditions. *Journal of Geochemical Exploration* 113: 3-12.
- Hlaváčková P (2005) Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse de l'INSA de Lyon.
- Hobman J, Yamamoto K, Oshima T (2007) Transcriptomic responses of bacterial cells to sublethal metal ion stress. *Molecular Microbiology of Heavy Metals* 6: 73-115.
- Hodson ME (2010) The need for sustainable soil remediation. *Elements* 6, 363-368.
- Hooda PS (2010) Trace Elements in Soils, Wiley-Blackwell. New-York, Etats-Unis.
- Huerta-Diaz MA, Tessier A, Carignan R (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry* 13: 213-233.
- Hürkamp K, Raab T, Volkel J (2009) Two and three-dimensional quantification of lead contamination in alluvial soils of a historic mining area using field portable X-ray fluorescence (FPXRF) analysis. *Geomorphology* 110: 28-36.
- Husson O (2013) Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant and Soil* 362: 389-417.

----I----

- ICDD (2003) JCPDS PDF-2 database. Philadelphie, Etats-Unis.
- IGN (2010) Ortho-photographies 08-2010-0805-6980 et 08-2010-0810-6980.
- Impellitteri CA, Lu Y, Saxe JK, Allen HE, Peijnenburg WJGM (2002) Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils. *Environment International* 28: 401-410.
- Imrie CE, Korre A, Munoz-Melendez G, Thornton I, Durucan S (2008) Application of factorial kriging analysis to the FOREGS European topsoil geochemistry database. *Science of the Total Environment* 393: 96-110.
- InVS (2002) Nouvelle enquête sur l'imprégnation saturnine des enfants à Bourg Fidèle - Juin 2002. http://www.invs.sante.fr/publications/2003/saturnisme_2002/saturnisme_bourg_fidele_2002.pdf. Dernier accès le 24 Février 2016.
- Isaure MP (2001) Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé : évolution le long du profil pédologique. Thèse de l'Université de Grenoble I.
- IUSS Working Group WRB (2007). World reference base for soil resources 2006, World Soil Resources Reports 103, FAO, Rome, <http://www.fao.org/ag/agl/agll/wrb/> Electronic update 2007.
- IUSS Working Group WRB (2014). World reference base for soil resources, International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps, FAO, Rome, <http://www.fao.org/3/a-i3794e.pdf>.

----J----

Jolly R, Rhin C (1994) The recycling of lead-acid batteries: production of lead and polypropylene. *Resources, Conservation and Recycling* 10 (1-2): 137-143.

----K----

Kabata-Pendias A (2004) Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. *Geoderma* 122: 143-149.

Kalbitz K, Wennrich R (1998) Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Science of the Total Environment* 209: 27-39.

Kalbitz K, Schmerwitz J, Schwesig D, Matzner E (2003) Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma* 113: 273-291.

Kalis EJJ, Weng Dousma F, Temminghoff EJM, Van Riemsdijk WH (2006) Measuring free metal ion concentrations in situ in natural waters using the Donnan Membrane Technique. *Environmental Science and Technology* 40: 955-961.

Kalis EJJ, Temminghoff EJM, Town RM, Unsworth ER, Van Riemsdijk WH (2008) Relationship between metal speciation in soil solution and metal adsorption at the root surface of ryegrass. *Journal of Environmental Quality* 37: 2221-2231.

Kalnicky DJ, Singhvi R (2001) Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* 83: 93-122.

Karim Z, Qureshi BA, Mumtaz M, Qureshi S (2014) Heavy metal content in urban soils as an indicator of anthropogenic and natural influences on landscape of Karachi - A multivariate spatio-temporal analysis. *Ecological Indicators* 42: 20-31.

Kartal S, Aydın Z, Tokaloğlu S (2006) Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *Journal of Hazardous Materials* 132: 80-89.

Keiluweit M, Nico P, Harmon ME, Mao J, Pett-Ridge J, Kleber M (2015) Long-term litter decomposition controlled by manganese redox cycling. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112(38): E5253-E5260.

Keizer MG, Van Riemsdijk WH (1999) ECOSAT: Equilibrium Calculation of Speciation and Transport, User Manual, Version 4.7. Wageningen Agricultural University, The Netherlands.

Kido Y, Koshikawa T, Tada R (2006) Rapid and quantitative major element analysis method for wet fine-grained sediments using an XRF microscanner. *Marine Geology* 229: 209-225.

Kilbride C, Poole J, Hutchings T (2006) A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. *Environmental Pollution* 143: 16-23.

Kim HS, Pasten PA, Gaillard JF, Stair PC (2003) Nanocrystalline Todorokite-Like Manganese Oxide Produced by Bacterial Catalysis. *Journal of American Chemical Society* 125: 14284-14285.

- Kinniburgh DG, Van Riemsdijk WH, Koopal LK, Borkovec M, Benedetti MF, Avena MJ (1999) Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 151 (1-2): 147-166.
- Koopal LK, Saito T, Pinheiro JP, Van Riemsdijk WH (2005) Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA-Donnan model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 265: 40-54.
- Koopmans GF, Groenenberg JE (2011) Effects of soil oven-drying on concentrations and speciation of trace metals and dissolved organic matter in soil solution extracts of sandy soils. *Geoderma* 161: 147-158.

----L----

- Laiho JVP, Perämäki P (2005) Evaluation of portable X-Ray fluorescence (PXRF) sample preparation methods. *Geological Survey of Finland, Special Paper* 38: 73-82.
- Laperche V (2005) Evaluation des performances du spectromètre portable de fluorescence X Niton XL723S (au laboratoire et sur le terrain), BRGM Report 53377-FR. Orléans, France.
- Laperche V, Billaud P (2008) The use of portable fluorescence X for the environmental hazard assessment of mining sites: example on the lead mining site at Pont-Péant France, in *Post-Mining Symposium*, Nancy, France.
- Lark RM (2002) Modelling complex soil properties as contaminated regionalized variables. *Geoderma* 106: 173-190.
- Laveuf C (2009) Les terres rares et le zinc comme traceurs des processus pédogénétiques : application à une séquence de sols issue de calcaires minéralisés. Thèse de l'Université d'Orléans.
- Laveuf C, Cornu S, Baize D, Hardy M, Josiere O, Drouin S, Bruand A, Juillot F (2009) Zinc Redistribution in a Soil Developed from Limestone During Pedogenesis. *Pedosphere* 19(3): 292-304.
- Le Coze J (2008) Histoires de fontes. Entre le phlogistique et la plombagine : où situer la « fonte à l'oxygène » ? *Comptes Rendus Chimie* 11: 772-787.
- Leenheer JA (1981) Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Science and Technology* 15: 578-587.
- Li X, Feng L (2010) Spatial distribution of hazardous elements in urban topsoils surrounding Xi'an industrial areas, (NW, China): Controlling factors and contamination assessments. *Journal of Hazardous Materials* 174: 662-669.
- Li X, Feng L (2012) Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China. *Atmospheric Environment* 47: 58-65.
- Liénard A, Brostaux Y, Colinet G (2014) Soil contamination near a former Zn-Pb ore-treatment plant: Evaluation of deterministic factors and spatial structures at the landscape scale. *Journal of Geochemical Exploration* 147: 107-116.

- Liu G, Yu Y, Hou J, Xue W, Liu X, Liu Y, et al. (2014) An ecological risk assessment of heavy metal pollution of the agricultural ecosystem near a lead-acid battery factory. *Ecological Indicators* 47: 210-218.
- Lofts S, Tipping E (1998) An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 62: 2609-2625.
- Lofts S, Tipping E (2011) Assessing WHAM/Model VII against field measurements of free metal ion concentrations: model performance and the role of uncertainty in parameters and inputs. *Environmental Chemistry* 8: 501-516.
- Loska K, Cebula J, Pelczar J, Wiechula D, Kwapulinski J (1997) Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indices to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland. *Water, Air, and Soil Pollution* 93: 347-365.
- Lu A, Wang J, Qin X, Wang K, Han P, Zhang S (2012) Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. *Science of the Total Environment* 425: 66-74.
- Lu X, Li LY, Wang L, Lei K, Huang J, Zhai Y (2009) Contamination assessment of mercury and arsenic in roadway dust from Baoji, China. *Atmospheric Environment* 43: 2489-2496.
- Lu X, Wang L, Li LY, Lei K, Huang L, Kang D (2010) Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China. *Journal of Hazardous Materials* 173: 744-749.
- Lv J, Liu Y, Zhang Z, Dai J (2013) Factorial kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils. *Journal of Hazardous Materials* 261: 387-397.
- Lv J, Liu Y, Zhang Z, Dai B (2014) Multivariate geostatistical analyses of heavy metals in soils : Spatial multi-scale variations in Wulian, Eastern China. *Ecotoxicology and Environment Safety* 107: 140-147.

----M----

- Ma H, Kim SD, Cha DK, Allen HE (1999) Effect of kinetics of complexation by humic acid on toxicity of copper to *Ceriodaphnia dubia*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18: 828-837.
- Mackey EA, Christopher SJ, Lindstrom RM, Long SE, Marlow AF, Murphy KE et al. (2010) Certification of Three NIST Renewal Soil Standard Reference Materials for Element Content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II, in: NIST Spec. Publ. 260-172, US Department of Commerce and National Institute of Standards and Technology.
- Manceau A, Marcus MA, Tamura N (2002) Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 49: 429-483.
- Marzouk ER, Chenery SR, Young SD (2013) Measuring reactive metal in soil: a comparison of multi-element isotopic dilution and chemical extraction. *European Journal of Soil Science* 64: 526-536.

- Massoura ST, Echevarria G, Becquer T, Ghanbaja J, Leclerc-Cessac E, Morel JL (2006) Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic soils. *Geoderma* 136: 28-37.
- McKenzie RM (1981) The surface charge on manganese dioxides. *Australian Journal of Soil Research* 19: 41-50.
- McKenzie RM (1989) Manganese oxides and hydroxides. In Dixon JB, Weed SB (Eds) *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America. Madison, Etats-Unis.
- Merckx R, Brans K, Smolders E (2001) Decomposition of dissolved organic carbon after soil drying and rewetting as an indicator of metal toxicity in soils. *Soil Biology and Biochemistry* 33: 235-240.
- Meza-Figueroa D, De la O-Villanueva M, De la Parra ML (2007) Heavy metal distribution in dust from elementary schools in Hermosillo, Sonora, Mexico. *Atmospheric Environment* 41: 276-288.
- Michalkova Z, Komarek M, Sillerova H, Della Puppa L, Joussein E, Bordas F, Vanek A, Vanek O, Ettler V (2014) Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management* 146: 226-234.
- Milne CJ, Kinniburgh DG, Tipping E (2001) Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environmental Science and Technology* 35: 2049-2059.
- Milne CJ, Kinniburgh DG, Van Riemsdijk WH, Tipping E (2003) Generic NICA-Donnan model parameters for metal ion binding by humic substances. *Environmental Science and Technology* 37: 958-971.
- Minasny B, McBratney AB (2005) The Matern function as a general model for soil variograms. *Geoderma* 128: 192-207.
- Miyata N, Tani Y, Sakata M, Iwahori K (2007) Microbial Manganese Oxide Formation and Interaction with Toxic Metal Ions. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 104: 1-8.
- Monier V, Deprouw A, Berthoux B, Lhomme KL (2014) Rapport annuel du registre, Piles et accumulateurs, Données 2013, ADEME.
- Morel R (1996) *Les sols cultivés*. Lavoisier. Paris, France.
- Morin G, Ostergren JD, Juillot F, Ildefonse P, Calas G, Brown GE Jr (1999) XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings : Importance of adsorption processes. *American Mineralogist* 84: 420-434.
- Morvan X, Saby NPA, Arrouays D, Le Bas C, Jones RJA, Verheijen FGA, et al. (2008) Soil monitoring in Europe: a review of existing systems and requirements for harmonisation. *Science of the Total Environment* 391: 1-12.
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF (2001) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60: 193-207.

----N----

- Naik MM, Dubey SK (2013) Lead resistant bacteria: lead resistance mechanisms, their applications in lead bioremediation and biomonitoring. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 98: 1-7.

- Nanos N, Rodriguez Martin JA (2012) Multiscale analysis of heavy metal contents in soils: Spatial variability in the Duero river basin (Spain). *Geoderma* 189-190: 554-562.
- Nedwed T (1996) Extraction and recovery of lead from lead battery recycling site soil using concentrated chloride solutions. Thèse de l'Université de Houston.
- Nedwed T, Clifford DA (1998) A survey of lead battery recycling sites and soil remediation processes. *Waste Management* 17 (4): 257-269.
- Nelson YM, Lion LW, Ghiorse WC, Shuler ML (1999) Production of Biogenic Mn Oxides by *Leptothrix discophora* SS-1 in a Chemically Defined Growth Medium and Evaluation of Their Pb Adsorption Characteristics. *Applied and Environmental Microbiology* 65: 175-180.
- Nickel S, Hertel A, Pesch R, Schroder W, Steinnes E, Uggerud HT (2014) Modelling and mapping spatio-temporal trends of heavy metal accumulation in moss and natural surface soil monitored 1990-2010 throughout Norway by multivariate generalized linear models and geostatistics. *Atmospheric Environment* 99:85-93.
- Nies DH (2003) Efflux-mediated heavy metal resistance in prokaryotes. *FEMS Microbiology Reviews* 27: 313-339.

----O----

- O'Day PA, Vlassopoulos D (2010) Mineral-based amendments for remediation. *Elements* 6, 375-381.
- Otto M, Thomas JDR (1985) Model studies on multiple channel analysis of free magnesium, calcium, sodium, and potassium at physiological concentration levels with ion selective electrodes. *Analytical Chemistry* 57 (13), 2647-2651.

----P----

- Papadopoulou D, Zachariadis G, Anthemidis A, Tsirliganis N, Stratis J (2004) Comparison of a portable micro-X-ray fluorescence spectrometry with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the ancient ceramics analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59: 1877-1884.
- Parker DR, Pedler JF (1997) Reevaluating the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants. *Plant and Soil* 196 (2): 223-228.
- Parsons C, Margui Grabulosa E, Pili E, Floor GH, Roman-Ross G, Charlet L (2013) Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: Considerations for sample preparation and measurement conditions. *Journal of Hazardous Materials* 262: 1213-1222.
- Parthasarathy N, Pelletier M, Buffle J (1997) Hollow fiber based supported liquid membrane: a novel analytical system for trace metal analysis. *Analytica Chimica Acta* 350 (1-2): 183-195.
- Pebesma EJ (2004) Multivariable geostatistics in S: the gstat package. *Computers and Geosciences* 30: 683-691.
- Pernet-Coudrier B, Clouzot L, Varrault G, Tusseau-Vuillemin MH, Verger A, Mouchel JM (2008) Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere* 73: 593-599.

- Pernet-Coudrier B, Companys E, Galceran J, Morey M, Mouchel JM, Puy J, Ruiz N, Varrault G (2011) Pb-binding to various dissolved organic matter in urban aquatic systems: Key role of the most hydrophilic fraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 4005-4019.
- Plassard F, Winiarski T, Petit-Ramel M (2000) Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology* 42: 99-111.
- Ponthieu M (2003) Spéciation des éléments traces métalliques dans les sols et les solutions des sols : du modèle au terrain. Thèse de l'Université d'Aix-Marseille III.
- Ponthieu M, Juillot F, Hiemstra T, Van Riemsdijk WH, Benedetti MF (2006) Metal ion binding to iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 2679-2698.
- Ponthieu M, Pourret O, Marin B, Schneider AR, Morvan X, Conreux A, Cancès B (2016) Evaluation of the impact of organic matter composition on metal speciation in calcareous soil solution: comparison of Model VI and NICA-Donnan. *Journal of Geochemical Exploration* 165: 1-7.
- Post JE (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96: 3447-3454.
- Potts PJ, Webb PC, Williams-Thorpe O, Kilworth R (1995) Analysis of silicate rocks using field-portable X-ray fluorescence instrumentation incorporating a mercury(II) iodide detector: a preliminary assessment of analytical performance. *Analyst* 120: 1273-1278.
- Pourret O, Lange B, Houben D, Colinet G, Shutcha M, Faucon MP (2015) Modeling of cobalt and copper speciation in metalliferous soils from Katanga (Democratic Republic of Congo). *Journal of Geochemical Exploration* 149: 87-96.
- Pretorius PJ, Linder PW (2001) The adsorption characteristics of d-manganese dioxide: a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of H^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} . *Applied Geochemistry* 16: 1067-1082.

----Q----

- Qin F, Shan XQ, Wei B (2004) Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd and Pb from soils. *Chemosphere* 57: 253-263.
- Queveauviller P, Rauret G, Muntau H, Ure AM, Rubio R, Lopez-Sanchez JF, Fiedler HD, Griepink B (1994) Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Journal of Analytical Chemistry* 349: 808-814.

----R----

- R Development Core Team (2008) R: a language and environment for statistical computing <http://www.R-project.org>, R Foundation for Statistical Computing.
- Raber B, Kögel-Knabner I, Stein C, Klem D (1998) Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils. *Chemosphere* 36: 79-97.
- Radu T, Diamond D (2009) Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. *Journal of Hazardous Materials* 171: 1168-1171.

- Ramsey MH, Potts PJ, Webb PC, Watkins P, Watson JS, Coles BJ (1995) An objective assessment of analytical method precision: comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks. *Chemical Geology* 124: 1-19.
- Rao CRM, Sahuquillo A, Lopez Sanchez JF (2008) A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water, Air, and Soil pollution* 189 (1): 291-333.
- Reddy KJ, Wang L, Gloss SP (1995) Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. *Plant and Soil* 171: 53-58.
- Reimann C, De Caritat P (2005) Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment* 337: 91-107.
- Reimann C, De Caritat P, GEMAS Project Team, NGSa Project Team (2012) New soil composition data for Europe and Australia: Demonstrating comparability, identifying continental-scale processes and learning lessons for global geochemical mapping. *Science of the Total Environment* 416: 239-252.
- Reimann C, Birke M, Demetriades A, Filzmoser P, O'Connor P (2014) Chemistry of Europe's agricultural soils - Part B: General background information and further analysis of the GEMAS data set. *Geologisches Jahrbuch (Reihe B)*. Schweizerbarth, Hannover.
- Remon E, Bouchardon JL, Cornier B, Guy B, Leclerc JC, Faure O (2005) Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: Implications in risk assessment and site restoration. *Environmental Pollution* 137: 316-323.
- Ren ZL (2014) Assessing speciation and availability of heavy metals in soils and soil solutions: An experimental and modeling study. Thèse de l'Université de Paris Diderot.
- Ren ZL, Tella M, Bravin MN, Comans RNJ, Dai J, Garnier JM, Sivry Y, Doelsch E, Straathof A, Benedetti MF (2015a) Effect of dissolved organic matter composition on metal speciation in soil solutions. *Chemical Geology* 398: 61-69.
- Ren ZL, Sivry Y, Dai J, Tharaud M, Cordier L, Benedetti MF (2015b) Multi-element stable isotopic dilution and multi-surface modelling to assess the speciation and reactivity of cadmium and copper in soil. *European Journal of Soil Science* 66 (6): 973-982.
- Rhoades JD (1982) *Agronomy Monograph, Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, 9.2:149-157
- Ribeiro PJ, Diggle, PJ (2001) geoR: A package for geostatistical analysis. *R-NEWS* 1: 15-18.
- Ritchie JD, Perdue EM (2003) Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 85-96.
- Romic D, Romic M, Zovko M, Bakic H (2012) Trace metals in the coastal soils developed from estuarine floodplain sediments in the Croatian Mediterranean region. *Environmental Geochemistry and Health* 34: 399-416.
- Römkens PF, Bril J, Salomons W (1996) Interaction between Ca^{2+} and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization. *Applied Geochemistry* 11: 109-115.

----S----

- Saby NPA, Arrouays D, Boulonne L, Jolivet C, Pochot A (2006) Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France. *Science of the Total Environment* 367: 212-221.
- Saby NPA, Thioulouse J, Jolivet CC, Ratié C, Boulonne L, Bispo A et al. (2009) Multivariate analysis of the spatial patterns of 8 trace elements using the French soil monitoring network data. *Science of the Total Environment* 407: 5644-5652.
- Saby NPA, Marchant BP, Lark RM, Jolivet CC, Arrouays D (2011) Robust geostatistical prediction of trace elements across France. *Geoderma* 162: 303-311.
- Salazar MJ, Rodriguez JH, Nieto GL, Pignata ML (2012) Effects of heavy metal concentrations (Cd, Zn and Pb) in agricultural soils near different emission sources on quality, accumulation and food safety in soybean [*Glycine max* (L.) Merrill]. *Journal of Hazardous Materials* 233-234: 244-253.
- Salazar MJ, Pignata ML (2014) Lead accumulation in plants grown in polluted soils. Screening of native species for phytoremediation. *Journal of Geochemical Exploration* 137: 29-36.
- Sarathy V, Allen HE (2005) Copper complexation by dissolved organic matter from surface water and wastewater effluent. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 61: 337-344.
- Saratovsky I, Wightman PG, Pasten PA, Gaillard JF, Poepelmeier KR (2006) Manganese Oxides: Parallels between Abiotic and Biotic Structures. *Journal of American Chemical Society* 128: 11188-11198.
- Sauvé S, Hendershot W, Allen HE (2000) Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter. *Environmental Science and Technology* 34 (7): 1125-1131.
- Scheid N, Becker S, Ducking M, Hampel G, Volker Kratz J, Watzke P, Weis P, Zauner S (2009) Forensic investigation of brick stones using instrumental neutron activation analysis (INAA), laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) and X-ray fluorescence analysis (XRF). *Applied Radiation and Isotopes* 67: 2128-2132.
- Schmidt WB (1989) Assessment of treatment techniques at superfund battery sites. In *Proceedings of International Symposium on Hazardous Waste Treatment, Treatment of Contaminated Soils*, Cincinnati, Etats-Unis.
- Schneider AR, Cancès B, Breton C, Ponthieu M, Morvan X, Conreux A, Marin B (2016a) Comparison of field portable XRF and aqua regia/ICPAES soil analysis and evaluation of soil moisture influence on FPXRF results. *Journal of Soils and Sediments* 16: 438-448.
- Schneider AR, Morvan X, Saby NPA, Cancès B, Ponthieu M, Gommeaux M, Marin B (2016b) Multivariate spatial analyses of the distribution and origin of trace and major elements in soils surrounding a secondary lead smelter. *Environmental Science and Pollution Research* (In review).
- Schneider AR, Ponthieu M, Cancès B, Conreux A, Morvan X, Gommeaux M, Marin B, Benedetti MF (2016c) Influence of dissolved organic matter and manganese oxides on metal speciation in soil solution: A modelling approach. *Environmental Pollution* 213: 618-627.

- Schreck E, Foucault Y, Geret F, Pradere P, Dumat C (2011) Influence of soil ageing on bioavailability and ecotoxicity of lead carried by process waste metallic ultrafine particles. *Chemosphere* 85: 1555-1562.
- Schreck E, Foucault Y, Sarret G, Sobanska S, Cecillon L, Castrec-Rouelle M, Uzu G, Dumat C (2012) Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: Mechanisms involved for lead. *Science of the Total Environment* 427-428: 253-262.
- Schulin R, Curchod F, Mondeshka M, Daskalova A, Keller A (2007) Heavy metal contamination along a soil transect in the vicinity of the iron smelter of Kremikovtzi (Bulgaria). *Geoderma* 140: 52-61.
- Schwertmann U, Cornell RM (2000) Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization, 2nd ed. John Wiley & Sons. New-York, Etats-Unis.
- Scott K, Pain C (2009) *Regolith Science*. Springer Netherlands.
- Siddique R, Kaur G, Rajor A (2010) Waste foundry sand and its leachate characteristics, *Resources. Conservation and Recycling* 54: 1027-1036.
- Sigg L, Behra P, Stumm W (2006) *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod. Paris, France.
- Sjöstedt CS, Gustafsson JP, Köhler SJ (2010) Chemical equilibrium modeling of organic acids, pH, aluminum, and iron in Swedish surface waters. *Environmental Science and Technology* 44: 8587-8593.
- Smaniotto A, Antunes A, Filho IN, Venquiaruto LD, Oliveira D, Mossi A, Di Luccio M, Treichel H, Dallago R (2009) Qualitative lead extraction from recycled lead-acid batteries slag. *Journal of Hazardous Materials* 172: 1677-1680.
- Smith KS (1999) Metal sorption on mineral surfaces an overview with examples relating to mineral deposits. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits Part A: Processes, Techniques, and Health Issues. Part B: Case Studies and Research Topics. Volume 7*.
- Sobanska S, Ricq N, Laboudigue A, Guillermo R, Brémard C, Laureyns J, Merlin JC, Wignancourt JP (1999) Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter. *Environmental Science and Technology* 33: 1334-1339.
- Sollitto D, Romic M, Castrignano A, Romic D, Bakic H (2010) Assessing heavy metal contamination in soils of the Zagreb region (Northwest Croatia) using multivariate geostatistics. *Catena* 80: 182-194.
- Somogyi A, Braun M, Posta J (1997) Comparison between X-ray fluorescence and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the analysis of sediment samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 52: 2011-2017.
- Sparks DL (2003) *Environmental Soil Chemistry*, 2nd ed. Academic Press. San Diego, Etats-Unis.
- Speakman RJ, Steven Shackley M (2013) Silo science and portable XRF in archaeology: a response to Frahm. *Journal of Archaeological Science* 40: 1435-1443.
- Stafilov T, Sajin R, Panceski Z, Boev B, Frontasyeva MV, Strelkova LP (2010) Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. *Journal of Hazardous Materials* 175: 896-914.

- Staley C, Johnson D, Gould TJ, Wang P, Phillips J, Cotner JB, Sadowsky MJ (2015) Frequencies of heavy metal resistance are associated with land cover type in the Upper Mississippi River. *Science of the Total Environment* 511: 461-468.
- Sterckeman T, Douay F, Proix N, Fourrier H (2000) Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution* 107: 377-389.
- Sterckeman T, Douay F, Baize D, Fourrier H, Proix N, Schvartz C, Carignan J (2006) Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France. *European Journal of Soil Science* 57: 392-410.
- Stipp SL, Michael F, Hochella Jr (1991) Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (6): 1723-1736.
- Strobel BW (2001) Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solutions, a review. *Geoderma* 99: 169-198.
- Stumm W, Morgan JJ (1996) *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd ed. John Wiley & Sons. New-York, France.
- Sugimura Y, Suzuki Y (1988) A high temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Marine Chemistry* 24: 105-131.
- Sun C, Liu J, Wang Y, Sun L, Yu H (2013) Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, Northeast China. *Chemosphere* 92: 517-523.
- Sutherland RA (2000) Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39: 611-27.
- T----
- Tack FM, Callewaert OWJJ, Verloo MG (1996) Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environmental Pollution* 91 (2): 199-208.
- Tack FMG, Meers E (2010) Assisted phytoextraction: helping plants to help us. *Elements* 6: 383-388.
- Tadmor J (1971) Consideration of deposition of pollutants in the design of a stack height. *Atmospheric Environment* 5: 473-482.
- Tani M, Higashi T, Nagatsuka S (1993) Dynamics of low-molecular-weight aliphatic carboxylic acids (LACAs) in forest soils. I. Amount and composition of LACAs in different types of forest soil in Japan. *Soil Science and Plant Nutrition* 39: 485-495.
- Tani M, Higashi T (1999) Vertical distribution of low molecular weight aliphatic carboxylic acids in some forest soils of Japan. *European Journal of Soil Science* 50: 217-226.
- Taylor SR (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28: 1273-1285.
- Temminghoff EJM, Plette ACC, Van Eck R, Van Riemsdijk WH (2000) Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Analytica Chimica Acta* 417 (2): 149-157.

- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51 (7): 845-851.
- Thavamani P, Megharaj M, Naidu R (2012) Multivariate analysis of mixed contaminants (PAHs and heavy metals) at manufactured gas plant site soils. *Environmental Monitoring and Assessment* 184: 3875-3885.
- Thioulouse J, Chessel D, Champely S (1995) Multivariate analysis of spatial patterns: a unified approach to local and global structures. *Environmental and Ecological Statistics* 2: 1-14.
- Tipping E (1994) WHAMC - A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers and Geosciences* 20: 973-1023.
- Tipping E (1998) Humic Ion-Binding Model VI : an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry* 4: 3-48.
- Tipping E, Woof C, Rigg E, Harrison AF, Ineson P, Taylor K et al. (1999) Climatic influences on the leaching of dissolved organic matter from upland UK moorland soils, investigated by a field manipulation experiment. *Environment International* 25: 83-95.
- Tipping E, Rieuwerts J, Pan G, Ashmore MR, Lofts S, Hill MTR, Farago ME, Thorntorn I (2003) The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution* 125: 213-225.
- Tipping E, Lawlor AJ, Shotbolt L (2006) Simulating the long-term chemistry of an upland UK catchment: Heavy metals. *Environmental Pollution* 141 (1): 139-150.
- Tipping E, Lofts S, Sonke JE (2011) Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environmental Chemistry* 8: 225-235.
- Tjallingii R, Röhl U, Kölling M, Bickert T (2007) Influence of the water content on X-ray fluorescence coresampling measurements in soft marine sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems Tech Brief* 8: 1-12.
- Tonkin JW, Balistrieri LS, Murray JW (2004) Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Applied Geochemistry* 19: 29-53.
- Tremel-Schaub A, Feix I (2005) Contamination des sols: transferts des sols vers les plantes. EDP Sciences. Les Ulis, France.
- Tusseau-Vuillemin MH, Gilbin R, Taillefert M (2003) A Dynamic Numerical Model To Characterize Labile Metal Complexes Collected with Diffusion Gradient in Thin Films Devices. *Environmental Science and Technology* 37(8): 1645-1652.
- U----
- Unsworth ER, Warnken KW, Zhang H, Davison W, Black F, Buffle J, Cao J, Cleven R, Galceran J, Gunkel P, Kalis E, Kistler D, Van Leeuwen HP, Martin M, Noël S, Nur Y, Odzak N, Puy J, Van Riemsdijk W, Sigg L, Temminghoff E, Tercier-Waeber ML, Toepperwien S, Town RM, Weng L, Xue H (2006) Model predictions of metal speciation in freshwaters compared to measurements by in situ techniques. *Environmental Science and Technology* 40: 1942-1949.

- USDA (1951). Soil survey manual, U.S. Dept. Agriculture handbook 18. Washington, Etats-Unis.
- Uzu G, Sobanska S, Aliouane Y, Pradere P, Dumat C (2009) Study of lead phytoavailability for atmospheric industrial micronic and sub-micronic particles in relation with lead speciation. *Environmental Pollution* 157: 1178-1185.
- Uzu G, Sobanska S, Sarret G, Munoz M, Dumat C (2010) Foliar lead uptake by lettuce exposed to atmospheric fallouts. *Environment Science and Technology* 44: 1036-1042.
- Uzu G, Sobanska S, Sarret G, Sauvain JJ, Pradere P, Dumat C (2011a) Characterization of lead-recycling facility emissions at various workplaces: Major insights for sanitary risks assessment. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2-3): 1018-1027.
- Uzu G, Sauvain JJ, Baeza-Squiban A, Riediker M, Sanchez M, Hohl S, Val S, Tack K, Denys S, Pradere P, Dumat C (2011b) In vitro assessment of the pulmonary toxicity and gastric availability of lead-rich particles from a lead recycling plant. *Environmental Science and Technology* 45 (18): 7888-7895.

----V----

- Van Riemsdijk WH, Koopal LK, Kinniburgh DG, Benedetti MF, Weng L (2006) Modelling the interactions between humics, ions, and mineral surfaces. *Environmental Science and Technology* 40: 7473-7480.
- Van Zomeren A, Comans RNJ (2007) Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environmental Science and Technology* 41: 6755-6761.
- Vega FA, Weng L (2013) Speciation of heavy metals in River Rhine. *Water Research* 47: 363-372.
- Vítková M; Ettler V; Sebek O; Mihaljevic M; Grygar T; Rohovec J (2009) The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 167: 427-433.
- de Vries W, McLaughlin MJ, Groenenberg JE (2011) Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium for Australian soils. *Environmental Pollution* 159: 3583-3594.

----W----

- Wackernagel H (2003) *Multivariate Geostatistics An Introduction with Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Berlin, Allemagne.
- Wang M, Markert B, Chen W, Peng C, Ouyang Z (2012) Identification of heavy metal pollutants using multivariate analysis and effects of land uses on their accumulation in urban soils in Beijing, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 184: 5889-5897.
- Webster R, Oliver M (2007) *Geostatistics for environmental scientists*, 2nd Edition. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, Angleterre.
- Weindorf DC, Bakr N, Zhu Y, Mcwhirt A, Ping CL, Michaelson G, Nelson C, Shook K, Nuss S (2014) Influence of Ice on Soil Elemental Characterization *via* Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Pedosphere* 24: 1-12.

- Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA, Fram MS, Fujii R, Mopper K (2003) Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology* 37: 4702-4708.
- Weng L, Temminghoff EJM, Van Riemsdijk WH (2001a) Contribution of Individual Sorbents to the Control of Heavy Metal Activity in Sandy Soil. *Environmental Science and Technology* 35: 4436-4443.
- Weng L, Temminghoff EJM, Van Riemsdijk WH (2001b) Determination of the free ion concentration of trace metals in soil solution using a soil column Donnan membrane technique. *European Journal of Soil Science* 52: 629-637.
- Weng L, Temminghoff EJM, Lofts S, Tipping E, Van Riemsdijk WH (2002) Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environmental Science and Technology* 36: 4804-4810.
- Woodside G, Kocurek D (1997) *Environmental, Safety, and Health Engineering*. John Wiley & Sons, New-York, Etats-Unis.
- Wu Q, Wang S, Wang L, Fang L, Lin CJ, Zhang L, et al. (2014) Spatial distribution and accumulation of Hg in soil surrounding a Zn/Pb smelter. *Science of the Total Environment* 496: 668-677.

----X----

- Xie Y, Chen T, Lei M, Yang J, Guo Q, Song B, et al. (2011) Spatial distribution of soil heavy metal pollution estimated by different interpolation methods: Accuracy and uncertainty analysis. *Chemosphere* 82: 468-476.
- Xiong J, Koopal LK, Tan W, Fang L, Wang M, Zhao W, Liu F, Zhang J, Weng L (2013) Lead binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and XAFS spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 47: 11634-11642.
- Xu Y, Bonnfung T, Axe L, Maeng S, Tyson T (2006) Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide; Spectroscopic and time studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 299: 28-40.
- Xue HB, Sunda WG (1997) Comparison of $[Cu^{2+}]$ measurements in lake water determined by ligand exchange and cathodic stripping voltammetry and by ion-selective electrode. *Environmental Science and Technology* 31 (7): 1902-1909.

----Y----

- Yamashita Y, Jaffé R (2008) Characterizing the Interactions between Trace Metals and Dissolved Organic Matter Using Excitation-Emission Matrix and Parallel Factor Analysis. *Environmental Science and Technology* 42: 7374-7379.
- Yongming H, Peixuan D, Junji C, Posmentier ES (2006) Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of the Total Environment* 355: 176-186.
- Young SD, Zhang H, Tye AM, Maxted A, Thums C, Thornton I (2006) Characterizing the availability of metals in contaminated soils. I. The solid phase: sequential extraction and isotopic dilution. *Soil Use and Management* 21: 450-458.

Yuan GL, Sun TH, Han P, Li J (2013) Environmental geochemical mapping and multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils of a closed steel smelter: Capital Iron & Steel Factory, Beijing, China. *Journal of Geochemical Exploration* 130: 15-21.

Yuan F, Li X, Zhou T, Deng Y, Zhang D, Xu C, et al. (2015) Multifractal modelling-based mapping and identification of geochemical anomalies associated with Cu and Au mineralisation in the NW Junggar area of northern Xinjiang Province, China. *Journal of Geochemical Exploration* 154: 252-264.

----Z----

Zhang H, Young SD (2006) Characterizing the availability of metals in contaminated soils. II. *Soil Use and Management* 21: 459-467.

Zhang WH, Huang Z, He LY, Sheng WF (2012) Assessment of bacterial communities and characterization of lead-resistant bacteria in the rhizosphere soils of metal-tolerant *Chenopodium ambrosioides* grown on lead–zinc mine tailings. *Chemosphere* 87: 1171-1178.

Annexes

Sols	Profondeur	pH eau	Argile g.kg ⁻¹	Limons	Sables	C org g.kg ⁻¹	N Tot g.kg ⁻¹	CEC cmol.kg ⁻¹	Cd mg.kg ⁻¹	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn	Al %	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S %
S1 0-5	2,5	4,3	219	633	148	89,1	5,2	22,5	3,9	84,9	246,7	13,2	3555,4	80,7	230,5	82,0	3,40	0,16	1,83	1,06	0,19	0,35	0,09	0,06
S1 5-10	7,5	4,6	206	665	139	52,1	3,2	14,7	2,1	47,1	260,0	12,0	1034,0	30,4	115,9	57,0	3,92	0,15	1,98	1,16	0,18	0,34	0,07	0,05
S1 10-15	12,5	4,6	195	663	142	34,9	2,5	10,7	1,3	24,7	305,0	10,6	197,8	4,8	8,4	49,0	4,01	0,12	2,03	1,17	0,19	0,38	0,06	0,04
S1 15-20	17,5	4,6	195	671	134	29,8	2,1	9,4	0,7	17,0	283,0	10,9	101,1	2,3	3,2	43,0	4,30	0,12	2,09	1,25	0,21	0,39	0,05	0,04
S1 20-25	22,5	4,6	197	670	133	26,3	2,1	9,2	1,2	13,5	295,0	10,1	90,9	2,2	2,9	37,0	4,34	0,11	2,26	1,24	0,21	0,44	0,06	0,03
S1 25-35	30	4,7	193	683	124	17,2	1,4	7,7	0,8	11,9	245,0	11,0	53,0	1,3	2,2	39,0	4,45	0,13	2,23	1,41	0,20	0,42	0,04	0,03
S1 35-45	40	4,9	191	667	142	6,0	0,6	6,3	0,5	10,4	382,0	16,8	30,9	0,9	1,7	52,0	4,77	0,11	2,15	1,44	0,25	0,48	0,03	nd
S1 45-60	52,5	5,1	227	658	115	7,6	0,5	7,4	0,4	11,7	492,0	19,2	21,7	0,7	1,8	50,0	5,44	0,13	2,56	1,65	0,29	0,43	0,02	nd
S1 Bbs 0-5	2,5	4,3	260	610	130	75,3	5,3	21,4	2,5	19,8	772,3	13,3	476,7	11,5	22,6	75,3	3,37	0,18	1,53	1,02	0,19	0,37	0,08	0,07
S1 Bbs 5-10	7,5	4,4	218	648	134	15,7	3,8	15,7	1,2	20,1	575,0	11,8	373,7	9,2	20,3	55,3	3,52	0,13	1,69	1,16	0,20	0,41	0,07	0,05
S1 Bbs 10-15	12,5	4,6	224	645	131	48,8	3,3	14,6	0,7	16,8	570,0	11,9	256,1	6,3	14,9	53,0	3,74	0,13	1,64	1,06	0,18	0,36	0,06	0,04
S1 Bbs 15-20	17,5	4,8	219	659	122	39,2	2,8	11,0	0,6	15,1	226,0	11,8	113,9	2,9	6,4	51,0	4,21	0,14	1,88	1,22	0,19	0,39	0,06	0,03
S1 Bbs 20-25	22,5	4,9	221	637	142	21,3	1,7	11,0	0,6	10,9	294,0	16,9	49,0	1,3	3,3	51,0	4,81	0,13	2,91	1,37	0,26	0,43	0,04	0,02
S1 Bbs 25-30	27,5	5,0	230	623	147	12,3	1,1	10,0	0,3	10,1	459,0	19,1	23,2	0,5	1,8	52,0	4,81	0,15	2,77	1,63	0,36	0,50	0,03	nd
S1 Bbs 30-40	35	5,0	231	633	136	7,9	0,8	9,5	0,2	10,3	447,0	21,0	22,4	0,6	2,3	51,0	5,42	0,14	3,19	1,47	0,37	0,46	0,03	nd
S1 Bbs 40-50	45	5,0	223	638	119	5,9	0,6	9,8	0,2	11,2	432,0	22,5	21,9	0,6	2,2	51,0	5,78	0,16	3,43	1,57	0,41	0,50	0,02	nd
S1 Bbs 50-60	55	5,2	213	684	103	3,8	0,4	9,4	nd	14,5	492,0	21,0	18,3	0,6	2,3	43,0	5,62	0,16	3,25	1,64	0,42	0,52	0,03	nd
S2 0-5	2,5	4,4	261	576	163	102,8	8,6	26,6	22,5	89,9	1163,0	20,0	9033,7	163,1	235,8	115,3	3,62	0,23	1,97	1,09	0,19	0,36	0,13	0,06
S2 5-10	7,5	4,5	221	623	156	47,0	3,7	15,4	5,8	43,6	646,7	11,4	880,7	22,7	17,8	56,7	4,39	0,13	1,90	1,24	0,18	0,39	0,08	0,04
S2 10-15	12,5	4,6	206	644	150	11,7	1,7	11,7	1,4	29,0	654,0	12,3	183,8	5,3	9,1	51,0	4,15	0,11	1,95	1,30	0,21	0,45	0,07	0,04
S2 15-20	17,5	4,6	208	643	149	32,0	2,6	10,5	0,5	22,2	846,0	13,0	94,8	2,6	5,3	50,0	4,35	0,13	2,02	1,46	0,19	0,39	0,06	0,03
S2 20-25	22,5	4,6	212	635	153	28,3	2,3	10,4	0,6	15,6	885,0	12,5	53,5	1,6	3,2	47,0	4,68	0,11	2,04	1,28	0,18	0,41	0,06	0,02
S2 25-30	27,5	4,7	223	650	127	24,1	1,9	9,1	0,4	13,0	905,0	12,3	36,3	0,9	2,1	47,0	4,69	0,12	2,04	1,51	0,19	0,43	0,05	0,03
S2 30-40	35	4,8	206	677	117	14,7	1,4	7,8	0,3	11,1	651,0	15,2	26,8	0,6	2,1	48,0	4,81	0,10	2,10	1,48	0,23	0,47	0,04	0,02
S2 40-50	45	4,8	195	712	93	6,9	0,7	6,9	nd	13,0	290,0	19,4	19,1	0,6	2,1	43,0	5,53	0,12	2,40	1,81	0,34	0,55	0,03	nd
S2 50-60	55	4,8	192	706	102	5,8	0,5	6,4	0,2	12,3	171,0	19,9	16,2	0,6	2,2	37,0	5,80	0,12	2,31	1,66	0,27	0,46	0,02	nd
S2 60-70	65	5,0	195	686	119	3,5	0,5	6,6	0,2	13,8	142,0	20,2	18,2	0,8	2,3	40,0	5,74	0,10	2,23	1,67	0,29	0,49	0,02	nd
S2 70	70	5,0	191	681	128	3,3	0,4	6,3	nd	13,9	132,0	18,0	18,1	0,9	2,1	35,0	5,72	0,12	2,26	1,90	0,32	0,58	0,02	nd
S2 Bbs 0-5	2,5	4,6	279	549	172	78,1	5,1	20,3	2,3	25,4	1650,7	13,5	656,0	10,2	16,0	81,7	4,06	0,18	1,97	1,14	0,18	0,35	0,09	0,05
S2 Bbs 5-10	7,5	4,6	255	587	158	54,4	3,7	15,7	1,7	28,4	1800,0	14,4	554,6	9,8	14,3	74,3	4,28	0,13	2,24	1,20	0,20	0,40	0,09	0,05
S2 Bbs 10-15	12,5	4,8	243	573	184	47,9	3,3	13,8	1,0	31,3	1805,0	15,4	404,7	7,7	11,5	76,0	4,11	0,13	2,14	1,10	0,15	0,31	0,07	0,04
S2 Bbs 15-20	17,5	4,8	221	609	170	37,4	2,8	12,3	1,6	21,3	2006,0	16,7	181,4	3,9	6,4	73,0	4,41	0,13	2,37	1,43	0,22	0,47	0,08	0,04
S2 Bbs 20-25	22,5	4,8	219	617	164	34,3	2,5	11,1	0,7	19,0	2149,0	14,8	122,4	2,6	4,3	67,0	4,53	0,12	2,39	1,22	0,17	0,36	0,06	0,04
S2 Bbs 25-30	27,5	4,8	187	671	142	24,8	2,1	9,4	0,6	14,1	2039,0	14,5	68,0	1,6	3,2	62,0	5,11	0,14	2,32	1,49	0,20	0,48	0,06	0,02
S2 Bbs 30-40	35	4,9	152	708	140	14,5	1,3	7,5	0,3	14,4	1372,0	19,9	36,6	0,9	2,5	61,0	5,32	0,13	2,18	1,46	0,26	0,52	0,04	nd
S2 Bbs 40-50	45	5,0	215	677	108	8,4	0,9	7,3	0,4	13,6	500,0	20,2	24,1	0,8	2,2	53,0	6,00	0,13	2,56	1,55	0,28	0,49	0,03	nd
S2 Bbs 50-60	55	4,9	198	708	94	6,3	0,7	7,3	0,1	14,6	386,0	20,4	22,9	1,1	2,4	46,0	6,21	0,12	2,78	1,72	0,33	0,56	0,03	nd
S2 Bbs 60-70	65	5,0	185	707	108	4,8	0,6	7,2	0,3	14,5	241,0	20,0	19,0	1,0	2,1	38,0	6,25	0,14	2,63	1,80	0,35	0,62	0,02	nd
S2 Bbs 70	70	5,0	172	708	120	3,2	0,5	7,8	0,3	17,0	323,0	21,1	18,3	0,8	2,0	37,0	6,97	0,12	2,71	1,80	0,33	0,56	0,02	nd
S3 0-5	2,5	4,4	499	420	81	248,8	18,2	61,9	24,7	78,2	678,3	29,3	6166,7	150,9	283,0	231,0	3,04	0,38	2,60	0,75	0,19	0,17	0,15	0,16
S3 5-10	7,5	4,6	451	438	111	239,5	16,2	60,4	24,6	105,7	267,3	30,0	7944,8	169,5	284,8	198,3	3,00	0,31	2,77	0,68	0,17	0,18	0,17	0,24
S3 10-15	12,5	4,4	326	484	190	168,0	12,2	37,0	14,3	46,7	129,0	17,5	1574,1	45,0	54,9	90,0	3,36	0,20	1,46	0,91	0,15	0,31	0,12	0,17
S3 15-20	17,5	4,5	203	532	265	79,1	4,8	17,7	4,7	19,2	79,0	13,3	178,4	7,3	6,4	48,0	3,91	0,14	0,80	1,12	0,14	0,33	0,07	0,07
S3 20-25	22,5	4,6	181	514	305	59,2	3,6	13,5	1,2	16,8	62,0	11,0	76,3	1,7	3,2	40,0	4,06	0,10	0,67	1,01	0,13	0,33	0,06	0,07
S3 25-30	27,5	4,9	155	488	357	40,3	2,4	9,4	0,5	11,2	48,0	10,6	45,8	0,7	2,3	24,0	3,55	0,09	0,61	1,07	0,12	0,32	0,04	0,04
S3 30-40	35	5,2	147	394	459	9,9	0,8	1,7	nd	9,4	15,0	4,0	16,5	0,2	0,9	10,0	2,53	0,03	0,27	0,79	0,05	0,19	0,01	nd
S3 40-50	45	5,2	152	451	397	8,7	0,7	1,6	0,4	21,4	30,0	10,3	18,8	0,8	1,6	23,0	5,71	0,05	1,63	1,47	0,12	0,43	0,02	nd
S3 50-60	55	5,2	221	445	334	7,2	0,6	2,4	nd	33,4	39,0	14,9	23,4	1,2	2,5	37,0	7,52	0,07	2,85	1,18	0,28	0,68	0,03	nd
S3 Bbs 0-5	2,5	3,9	408	373	219	272,1	18,7	62,7	4,1	34,3	123,7	15,8	1474,3	25,1	45,0	61,7	2,24	0,23	1,68	0,58	0,13	0,14	0,14	0,20
S3 Bbs 5-10	7,5	4,0	328	405	267	210,5	15,7	42,7	3,5	35,1	80,3	16,2	979,3	16,7	35,3	53,0	2,59	0,15	1,39	0,62	0,13	0,15	0,14	0,18
S3 Bbs 10-15	12,5	4,2	231	341	428	141,3	10,6	27,7	2,4	24,2	106,0	16,1	246,7	5,1	9,5	55,0	3,00	0,11	1,41	0,69	0,13	0,17	0,12	0,13
S3 Bbs 15-20	17,5	4,3	269	501	230	132,6	8,1	26,2	1,0	17,0	80,0	14,9	69,7	1,1	3,7	38,0	4,07	0,10	0,92	0,90	0,15	0,28	0,08	0,08
S3 Bbs 20-25	22,5	4,5	257	563	180	128,8	7,8	24,4	0,3	15,6	64,0	17,1	37,9	0,6	2,8	30,0	4,63	0,10	0,83	1,05	0,17	0,33	0,07	0,07
S3 Bbs 25-30	27,5	4,7	266	540	194	117,4	7,2	21,5	0,3	16,9	55,0	17,6	36,7	0,7	4,3	25,0	4,59	0,12	0,73					

Sols	Profondeur cm	pH	COD mg.L ⁻¹	Cd µg.L ⁻¹	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn	Al µg.L ⁻¹	Ca	Fe	Mg	Na	P	S
S1 0-5	2,5	3,98	164,3	48,3	92,4	2607	33,4	1996	46,6	494,4	4006	2445	1116	6788	1806	671,9	7205
S1 5-10	7,5	4,04	22,7	41,7	30,1	969,2	34,0	933,5	7,1	341,6	1968	1743	162,9	3038	1307	nd	2833
S1 10-15	12,5	4,00	37,4	44,0	13,1	1451	41,7	212,8	9,4	302,4	2380	1647	145,7	3474	1239	85,7	2266
S1 15-20	17,5	3,96	35,6	33,2	8,3	1486	43,7	62,0	3,9	281,6	2907	1537	80,1	3409	1353	94,8	1955
S1 20-25	22,5	3,99	50,8	26,4	6,5	1413	36,4	44,6	0,1	242,7	2511	1412	202,1	3484	1448	210,9	2185
S1 25-35	30	4,04	36,9	29,6	5,6	1198	34,1	39,0	0,7	238,4	2668	1557	214,0	2105	1680	138,2	1789
S1 35-45	40	4,02	12,5	28,8	7,5	3624	36,9	47,9	nd	326,7	2640	1793	19,9	2724	1420	14,2	1212
S1 45-60	52,5	4,16	7,9	26,4	5,9	3321	36,9	47,9	nd	402,9	1730	2444	8,1	3592	1321	0,2	749,6
S1 60-70	55	4,08	241,7	43,3	12,0	10196	53,4	159,1	7,8	975,8	2484	4857	449,0	9284	2499	11,56	5964
S1 70-85	7,5	4,08	201,9	25,5	9,8	4590	43,3	175,9	4,8	513,3	2131	382,5	382,5	7480	2270	867,2	4384
S1 85-105	12,5	4,13	192,9	13,0	8,9	2486	39,8	155,1	4,8	422,9	2046	2763	334,4	6554	1841	787,4	4122
S1 105-125	17,5	4,30	39,0	13,0	1,6	780,7	26,7	32,6	0,4	328,5	1876	2071	34,9	4461	1827	108,8	1868
S1 125-150	22,5	4,39	32,9	11,9	0,8	790,9	30,7	0,0	2,0	238,5	1876	2296	31,0	4320	1166	74,9	1269
S1 150-175	27,5	4,36	13,3	7,7	0,3	790,1	26,7	7,7	2,4	236,4	2223	2223	11,6	3455	968,8	26,6	726,5
S1 175-200	32,5	4,35	13,3	6,6	nd	1291	28,7	12,3	2,0	215,7	2137	2439	8,9	3846	990,0	20,9	541,7
S1 200-225	37,5	4,35	12,3	5,5	0,7	1002	20,6	nd	2,3	210,0	811,5	334,7	2,2	4705	988,0	16,7	311,4
S1 225-250	42,5	4,46	5,6	0,9	1,7	5751	757,4	322,7	1,3	83,1	811,5	334,7	2,2	4705	988,0	5,6	294,7
S1 250-275	47,5	4,22	337,1	175,6	65,0	2799	35,2	642,3	65,9	757,4	811,5	334,7	2,2	4705	988,0	5,6	294,7
S1 275-300	52,5	4,20	76,5	137,4	20,4	2799	35,2	642,3	65,9	757,4	811,5	334,7	2,2	4705	988,0	5,6	294,7
S2 0-5	2,5	4,20	76,5	137,4	20,4	2799	35,2	642,3	65,9	757,4	811,5	334,7	2,2	4705	988,0	5,6	294,7
S2 5-10	7,5	4,20	76,5	137,4	20,4	2799	35,2	642,3	65,9	757,4	811,5	334,7	2,2	4705	988,0	5,6	294,7
S2 10-15	12,5	4,20	76,5	137,4	20,4	2799	35,2	642,3	65,9	757,4	811,5	334,7	2,2	4705	988,0	5,6	294,7
S2 15-20	17,5	4,22	62,4	16,6	3,0	5133	38,8	159,3	0,4	383,2	2612	956,2	46,5	3728	1205	293,6	1279
S2 20-25	22,5	4,23	51,0	7,0	0,9	4555	30,0	4,3	3,4	231,0	2713	874,0	18,3	2469	1240	222,4	1375
S2 25-30	27,5	4,33	22,9	3,1	nd	3019	18,5	nd	nd	174,9	2480	1045	7,3	2488	942,2	62,6	1378
S2 30-40	35	4,28	19,8	1,3	nd	3237	13,1	nd	nd	102,9	2779	1141	6,0	2359	1087	47,9	935,3
S2 40-50	45	4,28	10,7	0,6	0,0	1510	10,6	nd	2,1	68,4	2732	1786	7,8	1948	821,3	25,3	657,3
S2 50-60	55	4,33	6,5	0,6	nd	971,3	5,9	nd	nd	39,9	2003	1968	3,2	1979	1142	12,5	659,8
S2 60-70	65	4,36	5,1	0,9	0,5	670,0	6,2	nd	2,2	36,7	1935	1663	2,5	2372	869,8	10,6	451,0
S2 70-80	70	4,38	5,4	0,1	1,0	529,7	6,7	nd	nd	39,4	1786	2040	2,0	2757	944,8	2,8	410,5
S2 80-90	75	4,46	204,5	14,5	12,0	5834	18,9	156,0	3,7	5834	1972	2130	231,0	6533	1503	1293	6513
S2 90-105	82,5	4,35	127,3	20,7	7,4	7287	34,1	164,9	6,0	364,7	1878	2474	427,8	5926	1451	2489	8540
S2 105-125	125	4,41	105,8	16,3	4,5	5231	29,8	71,6	nd	280,2	1400	2136	34,5	5785	1800	1546	3226
S2 125-150	175	4,39	64,2	9,9	1,9	4111	26,7	10,4	nd	247,2	1329	2039	16,4	4189	1676	273,0	2029
S2 150-175	225	4,39	44,0	7,5	1,1	3953	24,9	0,1	3,4	233,2	1359	2004	9,6	3987	1445	148,8	2020
S2 175-200	275	4,52	24,6	4,7	nd	3554	15,6	nd	nd	140,7	1117	1788	2,9	3200	2903	64,1	1520
S2 200-225	325	4,47	2,6	2,0	nd	742,9	10,4	nd	nd	90,7	1254	1859	0,7	2517	991,7	16,8	1011
S2 225-250	375	4,44	6,7	1,9	nd	643,1	9,7	nd	nd	68,4	1434	2239	0,8	2973	770,6	13,0	681,4
S2 250-275	425	4,43	6,2	1,6	nd	534,9	9,3	nd	nd	51,0	1461	2380	0,8	3138	1348	14,4	686,7
S2 275-300	475	4,38	7,0	2,6	nd	393,4	12,3	nd	nd	67,3	1407	2426	2,9	3138	772,2	12,7	504,6
S2 300-325	525	4,38	3,3	1,0	3,5	605,3	13,2	nd	1,9	49,8	1758	2586	1,0	3771	745,2	nd	509,7
S2 325-350	575	4,27	3,3	1,9	3,5	605,3	13,2	nd	1,9	49,8	1758	2586	1,0	3771	745,2	nd	509,7
S3 0-5	2,5	4,24	437,1	180,1	33,4	6465	82,8	974,8	53,4	1895	2260	7674	1973	16134	7777	1789	27550
S3 5-10	7,5	4,24	310,9	194,5	19,6	6543	90,5	1475	43,4	1909	1638	7938	1983	15025	7725	1239	33418
S3 10-15	12,5	4,22	323,8	172,1	10,7	4013	67,7	432,9	19,3	1336	1025	6705	1048	13993	6523	1708	21949
S3 15-20	17,5	4,32	188,0	63,7	4,3	1476	35,5	42,6	9,5	608,4	630,4	4628	296,4	9551	3972	1246	10708
S3 20-25	22,5	4,21	131,6	17,8	2,9	528,5	25,2	12,8	1,5	398,1	774,4	3620	254,0	8933	2873	791,1	8211
S3 25-30	27,5	4,39	67,4	3,0	1,2	224,3	28,9	nd	2,4	56,6	496,5	2473	172,8	7119	1998	352,1	4801
S3 30-40	35	4,54	13,9	0,1	2,2	93,1	21,9	nd	nd	56,6	235,8	861,3	67,5	2406	689	44,7	1376
S3 40-50	45	4,14	6,7	0,9	74,4	170,7	55,2	3,1	1,3	162,2	438,4	1347	57,7	4430	964	nd	180,1
S3 50-60	55	4,05	6,2	0,3	188,9	183,6	60,7	8,8	3,3	230,8	397,8	1589	75,4	5096	1530	nd	374,1
S3 60-70	65	4,03	594,8	60,2	16,5	2441	61,5	417,6	13,8	706,5	4007	6157	3182	16084	8139	2264	17693
S3 70-85	75	4,03	427,8	54,3	11,6	1029	58,8	355,7	9,0	572,8	3170	4142	1666	15026	6641	2301	13984
S3 85-105	125	4,03	254,7	35,0	4,3	589,2	46,9	71,5	2,7	450,3	2304	2338	444,5	9369	4445	1510	6598
S3 105-125	175	4,10	142,1	8,9	1,7	539,3	24,6	372,6	1,2	372,6	1890	2426	458,8	7352	3668	590,4	4084
S3 125-150	225	4,19	74,1	1,4	1,2	468,3	44,9	nd	1,2	171,5	1378	2389	428,9	6674	4319	189,6	3929
S3 150-175	275	4,27	77,4	0,7	1,4	394,8	25,3	nd	2,0	95,7	1127	2190	438,8	7297	3681	203,7	6164
S3 175-200	325	4,41	39,7	nd	0,5	216,3	45,3	nd	nd	66,6	430,4	1381	348,7	5532	2769	120,4	4189
S3 200-225	375	4,41	12,0	nd	1,5	152,4	22,8	nd	2,5	35,6	408,5	922,2	467,8	6309	1032	23,2	2523
S3 225-250	425	4,32	7,8	nd	221,5	240,1	58,1	27,7	1,7	67,9	1257	1257	1555	6309	1636	164,1	574
S3 250-275	475	4,32	6,2	1,0	949,0	253,7	74,4	66,2	1,7	159,2	755,2	1143	1200	6467	1627	nd	574

Annexe 2 : Résultats obtenus avec l'extraction de la solution du sol à l'aide d'une solution de KNO_3 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

COMPORTEMENT ET MOBILITÉ DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DANS DES SOLS ENVIRONNANT UNE USINE DE SECONDE FUSION DU PLOMB : APPROCHES EXPÉRIMENTALES ET MODÉLISATION

La contamination en éléments traces métalliques (ETM) des sols constitue un problème environnemental majeur qui réside principalement dans le risque de leur transfert vers les eaux superficielles et souterraines et/ou vers la chaîne alimentaire.

L'objectif principal de ce travail était de comprendre le comportement des ETM dans des sols impactés par une usine de recyclage de batteries au plomb localisée dans les Ardennes. La zone d'étude de 17 ha environnant l'usine était impactée majoritairement par Pb et dans une moindre mesure par Cd, Cu, Ni, Sb, Sn et Zn. Une méthode géostatistique a permis de cartographier la contamination et de déterminer l'origine naturelle ou anthropique de certains de ces ETM. A partir de cette cartographie et de la nature des sols, six profils pédologiques ont été choisis pour étudier le comportement des ETM. Une mobilité importante de ceux-ci a pu être mise en évidence en lien avec le caractère acide des sols. Le couplage de méthodes expérimentales et de modélisation géochimique a permis de préciser que Cd, Ni et Zn étaient sous forme libre alors que Cu et Pb étaient en partie associés aux acides fulviques dans la solution du sol. Dans la phase solide des horizons de surface, Pb est majoritairement associé à la matière organique et, dans une moindre mesure, aux oxydes de manganèse. L'ensemble de ces résultats suggère une redistribution de Pb dans les sols à partir des phases potentiellement émises par l'usine. Ce travail insiste sur l'importance de l'étude conjointe des sols et de leur solution pour mieux comprendre le comportement des ETM, évaluer les risques et proposer d'éventuelles solutions de remédiation.

Seconde fusion du plomb, ETM, sol, solution du sol, mobilité, spéciation, modélisation.

BEHAVIOUR AND POTENTIAL MOBILITY OF TRACE ELEMENTS IN CONTAMINATED SOILS SURROUNDING A SECONDARY LEAD SMELTER: EXPERIMENTAL AND MODELLING APPROACHES

The soil contamination by trace elements (TE) is a major environmental issue mainly lying in their potential transfer from soils to surface and ground waters and/or to food chain.

The main objective of this study was to understand the behaviour of TE in impacted soils located in the vicinity of a lead-acid battery recycling plant (Ardennes, France). The 17 ha surrounding area was mainly contaminated by Pb and, to a lesser degree, by Cd, Cu, Ni, Sb, Sn and Zn. A geostatistical approach enabled to map the contamination and to discriminate the natural or anthropogenic sources of most of these TE. Based on the TE mapping and the soil type, the behaviour of the TE was studied along six soil profiles. A high mobility of these TE was evidenced and related to the acidic soil conditions. A combined experimental and modelling approach helped to specify that Cd, Ni and Zn occurred as free ions while Cu and Pb were also associated to fulvic acids in the soil solutions. In upper soil horizons, Pb was mainly associated with soil organic matter and to a lesser extent with manganese oxides. These results suggest a remobilization of Pb in the studied soils from particles potentially emitted by the secondary lead smelter. This work emphasizes the importance of studying the soil and its solution to better understand the behaviour of TE, to assess the environmental risks, and to suggest remediation strategies.

Secondary lead smelter, TE, soil, soil solution, mobility, speciation, modelling.

Discipline : SCIENCES DE L'UNIVERS

Spécialité : Géochimie de l'environnement



Université de Reims Champagne-Ardenne

EA 3795-GEGENAA

2 esplanade Roland Garros – 51100 REIMS