



Université François Rabelais de Tours
Ecole Doctorale : Santé, Sciences, Technologies
Année Universitaire : 2007 – 2008

**THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOURS**

Discipline : Sciences de la Terre
Spécialité : Géochimie

présentée et soutenue publiquement

par

Aurélie PELFRENE

Le 15 mai 2008

**Spéciation des métaux traces (Cd, Cu, Pb, Zn) dans les eaux d'un
Planosol non pollué (Massif Central, France)**

Directeur de thèse : Daniel GRIMAUD

JURY :

M. Marc BENEDETTI
Melle Nathalie GASSAMA
M. Daniel GRIMAUD
M. Gérard GRUAU
Mme Lydie LEFORESTIER
Mme Fabienne TROLARD

Professeur, rapporteur – Université de Paris VII
Maître de conférences, co-directrice de thèse – Université de Tours
Professeur, directeur de thèse – Université de Tours
Directeur de Recherche, rapporteur – Géosciences Rennes
Maître de conférences – Université d'Orléans
Directeur de Recherche – INRA d'Aix en Provence

Avant-propos

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury et rapporteurs :

M. Daniel Grimaud, Professeur à l'université de Tours au sein du laboratoire de Géologie des Environnements Aquatiques Continentaux (GéEAC), directeur de thèse qui a suivi mes travaux avec un grand intérêt et m'a fait profiter de ses conseils avisés.

Mme Nathalie Gassama, Maître de Conférences à l'université de Tours au sein du GéEAC, qui a co-dirigé cette thèse. Je tiens à vous exprimer en particulier ma profonde reconnaissance pour m'avoir accordé votre confiance tout au long de ce travail, pour m'avoir guidé et pour le temps que vous m'avez consacré.

M. Marc Benedetti, Professeur à l'université de Paris VII, qui a accepté d'être rapporteur de mes travaux suite à une rencontre chaleureuse au congrès Goldschmidt 2007.

M. Gérard Gruau, Directeur de Recherche du laboratoire Géosciences de Rennes, qui m'a accueillie au sein de son laboratoire où j'ai pu réaliser les analyses en métaux traces et qui a accepté d'être le rapporteur de ma thèse.

Mme Lydie Le Forestier, Maître de Conférences à l'université d'Orléans, qui a accepté de faire partie de mon jury. Je vous remercie pour l'intérêt porté à mon travail.

Mme Fabienne Trolard, Directeur de Recherche à l'INRA d'Aix en Provence, qui a accepté de faire partie du jury de ma thèse.

D'autres personnes ont également apporté leur contribution à l'aboutissement de ce travail, je vous adresse mes plus sincères remerciements :

M. Jean-Jacques Macaire, Directeur du GéEAC, qui m'a accueillie au sein du laboratoire.

Mme Martine Bouhnik-Le-Coz, Ingénieur à Géosciences Rennes, qui a réalisé toutes les analyses des métaux traces par ICP-MS de mes échantillons. Merci pour votre aide, votre disponibilité et votre gentillesse.

M. Pierre Dubois et M. Frédéric Montigny ont généreusement accepté de me recevoir à plusieurs reprises pour effectuer des analyses en Infra-rouge et Raman. Je vous adresse de vifs remerciements pour votre disponibilité et votre accueil chaleureux.

M. Eric Imbert, Mme Isabelle Pene-Galland et M. Jean-Paul Bakyono qui m'ont accompagnés « par tous les temps » sur le terrain. Je te remercie tout particulièrement, Eric, pour ton aide et l'optimisation parfaite des dernières campagnes de prélèvements !

Mme Narbone qui m'a permise de réaliser les premières analyses sur les cations majeurs au sein de son laboratoire.

M. Patrick Albéric qui m'a accueillie à plusieurs reprises à l'ISTO d'Orléans et fait découvrir de nouvelles techniques pour l'étude de la matière organique. Merci pour votre disponibilité.

Je tiens également à remercier Sarah, stagiaire que j'ai eu la chance de pouvoir encadrer et qui a contribué à l'avancement de mes travaux.

Nombreux sont ceux, au sein mais aussi à l'extérieur du laboratoire, qui ont contribué à ce travail de thèse par leur soutien et leur présence :

Au GÉEAC, je tiens à remercier mes compagnons thésards : Christophe, Mohamed, Khalid, Eymeric, Caroline, Sébastien et Audrey. Je ne saurais oublier l'ensemble des membres du laboratoire à qui j'exprime mes plus sincères remerciements, et tout particulièrement envers Stéphane Rodrigues et Sébastien Salvador. Un grand merci pour votre bonne humeur et tous ces moments et discussions partagés au cours de cette thèse.

Je tiens également à remercier Isabelle, Sophie, Maximilien, Hélène et Nicolas pour votre présence au cours de ces trois années. Votre amitié m'est très précieuse !

Je remercie tout spécialement mes parents et mon frère pour leur soutien pendant ces années. Merci de m'avoir permise d'en arriver là, sans jamais me contraindre dans mes choix et en faisant tout pour m'aider à y parvenir. Je vous exprime en ces quelques mots ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus sincères.

Enfin, ma dernière pensée va à celui qui a tout partagé durant cette thèse. Merci pour tous ces moments, pour ton soutien indéfectible et tes encouragements. Trouve en ces mots le témoignage de toute mon affection. Merci à Sébastien, pour tout !

Je remercie également tous ceux qui n'ont pas été cités et qui ont, de près ou de loin, contribué au bon déroulement de cette thèse.

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION.....	1
1. Spéciation des ETM dans les solutions du sol.....	1
2. Objectif de l'étude	2
3. Démarche	2
3.1. Choix des métaux	2
3.2. Choix du site.....	2
3.3. Approches analytique et expérimentale.....	4
3.4. Organisation générale du mémoire.....	5
 CHAPITRE I Eléments traces métalliques dans les solutions du sol	7
I.1. Les constituants du sol.....	7
I.1.1. La phase gazeuse.....	7
I.1.2. La matrice solide.....	7
<i>I.1.2.1. Minéraux primaires.....</i>	<i>8</i>
<i>I.1.2.2. Complexe d'altération.....</i>	<i>8</i>
<i>I.1.2.3. Composés organiques.....</i>	<i>9</i>
I.1.3. La solution du sol.....	10
<i>I.1.3.1. Infiltration des eaux de pluies</i>	<i>11</i>
<i>I.1.3.2. Ruissellement.....</i>	<i>11</i>
<i>I.1.3.3. Circulation des eaux.....</i>	<i>11</i>
I.2. La spéciation des métaux traces dans les solutions du sol	11
I.2.1. Notion de spéciation	12
I.2.2. Différentes fractions des solutions : dissous, colloïdes et particules	13
I.2.3. Mécanismes physico-chimiques responsables de la spéciation	14
<i>I.2.3.1. Adsorption</i>	<i>14</i>
<i>I.2.3.2. Complexation en solution.....</i>	<i>15</i>
<i>I.2.3.3. Précipitation / dissolution et co-précipitation.....</i>	<i>16</i>
<i>I.2.3.4. Conditions réactionnelles.....</i>	<i>16</i>
I.2.4. Rôle des colloïdes	17
<i>I.2.4.1. Origine et nature des colloïdes.....</i>	<i>17</i>
<i>I.2.4.2. Processus de mobilisation des colloïdes dans la solution du sol</i>	<i>17</i>
I.2.5. Interaction des éléments traces métalliques avec la matière organique.....	18
I.3. Evaluation de la spéciation des métaux traces.....	18
I.3.1. Techniques de séparation physique ou chimique.....	19
I.3.2. Techniques non séparatives	19
<i>I.3.2.1. Analyse des métaux traces par ASV</i>	<i>20</i>

I.3.2.2. Principe de fonctionnement de l'ASV	20
I.3.2.2.1. Cellule de mesure et électrodes	20
I.3.2.2.2. Etape de dépôt – préconcentration	21
I.3.2.2.3. Etape de repos et de redissolution	21
I.3.2.3. Capacité de complexation d'une solution	23
I.3.3. Codes de calcul thermodynamique	23
CHAPITRE II Présentation du site d'étude.....	25
II.1. Situation géographique	25
II.2. Contexte topographique	25
II.3. Contexte géologique	26
II.3.1. Géologie du plateau d'Aigurande	26
II.3.2. Géologie du secteur d'étude	28
II.4. Occupation du sol.....	28
II.5. Types de sols	29
II.5.1. Sols observés dans la zone d'étude.....	29
II.5.2. Sols observés dans la zone des gneiss	30
II.5.2.1. Morphologie des fosses P8, P9 et P10.....	31
II.5.2.2. Analyses physiques, chimiques et minéralogiques des sols étudiés	33
II.5.2.2.1. Composition chimique et minéralogique.....	33
II.5.2.2.2. Caractérisation des différents objets au sein de l'horizon concrétionné....	36
II.6. Caractéristiques climatiques	37
CHAPITRE III Méthodologie	41
III.1. Echantillonnage	41
III.2. Mesures de terrain.....	43
III.3. Méthodes analytiques	43
III.3.1. Dosage des anions	43
III.3.1.1. Alcalinité.....	43
III.3.1.2. Dosage de F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	43
III.3.2. Dosage de la silice dissoute et des orthophosphates	44
III.3.3. Dosage des cations : spectrométrie d'absorption atomique	44
III.3.3.1. Principe.....	44
III.3.3.2. Conditions analytiques	45
III.3.3.3. Préparations des gammes-étalons	46
III.3.4. Analyse des éléments traces et mineurs par ICP-MS.....	46
III.3.4.1. Principe de fonctionnement de l'ICP-MS.....	46
III.3.4.2. Préparation des échantillons, des standards et des blancs	47
III.3.4.3. Limites de détection et de quantification	48
III.3.5. Détermination de la complexation potentielle par DPASV	48

III.3.5.1. Appareillage utilisé.....	48
III.3.5.2. Principe de la redissolution anodique	49
III.3.5.3. Procédure analytique.....	49
III.3.5.4. Détermination de la capacité de complexation des eaux de sol	51
III.3.5.4.1. Modèle de Ruzic.....	51
III.3.5.4.2. Méthode graphique.....	51
III.3.6. Titration potentiométrique.....	52
III.3.6.1. Principe.....	52
III.3.6.2. Détermination de la concentration en sites adsorbants.....	52
III.3.7. Analyse de la matière organique : dosage du carbone organique total (COT) et dissous (COD)	53
III.3.8. Blancs de terrain.....	53
III.3.9. Limites de détection des éléments étudiés	54

CHAPITRE IV Caractéristiques des eaux du sol

Distribution des éléments majeurs, mineurs et traces 55

IV.1. Présentation des résultats.....	55
IV.1.1. Conductivité	55
IV.1.2. Température et pH	56
IV.1.3. Eléments majeurs	57
IV.1.3.1. Cations : Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+	57
IV.1.3.2. Anions : HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} et F^-	59
IV.1.3.2.1. Hydrogénocarbonate (HCO_3^-)	59
IV.1.3.2.2. Sulfate (SO_4^{2-})	60
IV.1.3.2.3. Chlorure (Cl^-)	60
IV.1.3.2.4. Fluorure (F^-)	62
IV.1.4. Nutriments : nitrate, phosphore et silicium.....	62
IV.1.4.1. Nitrate (NO_3^-)	62
IV.1.4.2. Phosphore (ΣPO_4).....	63
IV.1.4.3. Silicium (H_4SiO_4)	63
IV.1.5. Balance ionique.....	64
IV.1.6. Résultats de la campagne de prélèvements de février 2004.....	64
IV.1.7. Fer, manganèse et aluminium	65
IV.1.7.1. Fer et manganèse.....	65
IV.1.7.2. Aluminium.....	66
IV.1.8. Carbone organique	67
IV.1.9. Eléments traces	68
IV.2. Discussion	69
IV.2.1. Distribution des éléments majeurs et mineurs dans les solutions du sol	69
IV.2.1.1. Origine et devenir des éléments étudiés dans la solution du sol.....	70
IV.2.1.1.1. Les éléments majeurs et mineurs.....	70
IV.2.1.1.2. Les éléments traces.....	71
IV.2.1.2. Dynamique des éléments majeurs et mineurs dans la solution du sol	72

IV.2.1.2.1. Hypothèse de la présence d'une nappe de versant dans les altérites	73
IV.2.1.2.2. Dynamique du nitrate dans les solutions du sol	74
IV.2.1.2.3. Processus affectant la mobilité des éléments majeurs et mineurs	75
IV.2.2. Conditions redox des solutions du sol.....	77
IV.2.2.1. Cinétiques d'oxydation du fer et du manganèse	77
IV.2.2.2. Estimation de l'état redox du milieu	80
IV.2.3. Distribution des éléments traces dans les solutions du sol.....	82
IV.2.3.1. Alcalins et alcalino-terreux traces	82
IV.2.3.2. Métaux traces	84
IV.2.4. Composition des particules	88
IV.2.5. Synthèse des résultats sur le comportement des éléments présents dans les eaux du sol	90
 CHAPITRE V Etude de la spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn par DPASV.....	93
V.1. Mesure de la capacité de complexation d'une eau par DPASV	93
V.2. Résultats des mesures en DPASV obtenus sur les solutions du sol.....	94
V.3. Résumé des résultats sur l'étude de la spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn.....	121
 CHAPITRE VI Compétition entre la matière organique dissoute et les particules présentes dans les solutions du sol.....	125
VI.1. Spéciation théorique des métaux traces (Cd, Cu, Pb et Zn) dans les solutions du sol : approche expérimentale.....	125
VI.2. Comparaison approche expérimentale / approche analytique	130
VI.2.1. Résultats dans la solution du sol	131
VI.2.2. Discussion	134
VI.2.3. Conclusion	136
 CHAPITRE VII Synthèse et conclusions.....	137
VII.1. Liaisons potentielles entre ETM et particules minérales et/ou organiques	137
VII.2. Notion de système hors d'équilibre.....	138
VII.3. Impact de la nature des horizons sur la composition des solutions	138
VII.4. Conclusions et perspectives	139
 REFERENCES	141
LISTE DES FIGURES.....	157
LISTE DES TABLEAUX	161
ANNEXES.....	163

Liste des abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
AES	Atomic Emission Spectroscopy
ASV	Anodic Stripping Voltammetry (DP-: Differential Pulse)
CC	Capacité de Complexation d'une solution
COD	Carbone Organique Dissous
COP	Carbone Organique Particulaire
COT	Carbone Organique Total
CSV	Cathodic Stripping Volatmmetry
ETM	Eléments Traces Métalliques
HMDE	Hanging Mercury Drop Electrode
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer
K	Constante conditionnelle de stabilité d'une solution
K _b	Coefficient de liaison potentielle (Potential Binding Coefficient)
K _d	Constante de dissociation du (des) complexe(s)
K _f	Constante de formation du (des) complexe(s)
K _s	Produit de solubilité
L	Ligand
LD	Limite de Détection
LQ	Limite de Quantification
M	Métal
M'	Somme des espèces labiles du métal M
M _T	Concentration totale en métal (M ajouté + M initialement présent dans l'échantillon)
ML	Complexe métallique
MO	Matière Organique
MOD	Matière Organique Dissoute
MON	Matière Organique Naturelle

INTRODUCTION

Introduction

1. Spéciation des ETM dans les solutions du sol

Les éléments traces métalliques (ETM) présents dans l'environnement ont des origines variées, naturelles et/ou anthropiques. Leur devenir ainsi que leur impact potentiel sur les différents écosystèmes sont fortement dépendants de leurs interactions avec le milieu environnant. Naturellement présents en faible concentration, certains éléments traces (appelés oligo-éléments, e.g., Co, Cr, Cu, Ni, Zn) sont indispensables au déroulement des processus biologiques. La majorité d'entre eux sont toxiques lorsque la concentration dépasse un seuil de toxicité variant en fonction de l'état physico-chimique de l'élément considéré et de l'organisme considéré. D'autres ETM (Cd, Hg, Pb, Sn), dont le caractère indispensable aux processus biologiques n'est pas démontré, sont également toxiques au-delà d'une certaine concentration. Les cycles biogéochimiques ont été fortement perturbés au cours des dernières décennies par les activités industrielles, agricoles et minières : épandage de déchets, apports de fertilisants et de produits phytosanitaires, retombées atmosphériques, effluents miniers. Elles sont à l'origine d'une forte augmentation des émissions anthropiques d'ETM dans l'air, l'eau et les sols. Ainsi, l'essentiel des flux anthropiques d'ETM se concentre dans les formations superficielles (sols, sédiments, etc.), après transfert des éléments dans l'eau ou l'atmosphère (Alloway, 1995 ; Cornu et Clozel, 2000).

Dans les sols, l'origine des ETM est liée à leur présence dans la roche-mère. Ils proviennent d'apports et d'enrichissements liés à l'altération, à l'érosion, aux phénomènes d'éruptions ou de retombées volcaniques. La teneur en éléments traces dans les sols dépend de la nature de la roche-mère, de sa composition minéralogique et du type d'altération qu'elle subit (Pédro et Delmas, 1970). Ces teneurs naturelles constituent le fond pédogéochimique, défini par « la concentration naturelle d'une substance dans un sol ou horizon de sol résultant de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport d'origine anthropique » (Baize, 1997).

Dans les sols, les ETM ne se trouvent pas sous la même forme physico-chimique selon que leur origine soit naturelle (roche-mère) et/ou anthropique (apports atmosphériques, boues,...). Leur devenir dans l'environnement sera donc différent suivant leur spéciation (i.e. distribution des formes physico-chimiques des éléments et de leur association avec les constituants du sol). En effet, la concentration totale d'un élément n'est pas le seul facteur qui détermine le risque de contamination, notamment le risque de migration des métaux vers les nappes (mobilité) ou celui d'intégration dans les cycles biogéochimiques (biodisponibilité) (Florence, 1982). La toxicité, la mobilité et la biodisponibilité d'un métal dans les sols dépendent de sa forme physico-chimique et de son affinité pour les autres constituants du sol. La toxicité caractérise la mesure de la capacité du métal à provoquer des effets néfastes sur un organisme. La mobilité d'un élément correspond à son aptitude à migrer d'un compartiment du sol à l'autre (par exemple des phases solides minérales et/ou organiques dans la solution du sol). La biodisponibilité se définit comme étant le degré d'assimilation d'un élément métallique par un organisme (O'Donnel *et al.*, 1985). Elle se caractérise par trois étapes principales (Campbell, 1995) : (1) la diffusion depuis la solution vers la surface de la membrane cellulaire, (2) l'adsorption ou la complexation sur les sites de surface et (3) le transport éventuel à travers la membrane pour une assimilation dans l'organisme. La biodisponibilité est dépendante de la spéciation des métaux, ainsi que de tous les facteurs physico-chimiques qui la régissent.

La solution du sol est le vecteur des transferts au sein du sol et vers les végétaux. La connaissance de la spéciation des métaux en solution représente un intérêt considérable pour caractériser et éventuellement traiter un sol pollué.

La pollution anthropique par les ETM est un sujet d'actualité en raison de concentrations souvent croissantes dans les eaux, les sols et les sédiments. Afin de contribuer à l'évaluation du risque environnemental de sols pollués, les études portant sur la spéciation des métaux, ainsi que sur leur mobilité et leur transfert dans des sols non anthropisés, sont particulièrement intéressantes. Ainsi, la compréhension des processus contrôlant le cycle des métaux traces dans les eaux naturelles est indispensable pour qualifier, quantifier et anticiper les impacts d'origine anthropique sur l'environnement.

2. Objectif de l'étude

L'objectif général de ce travail est d'étudier, à l'échelle de l'horizon d'un sol, la distribution de certains métaux traces (Cd, Cu, Pb et Zn) dans des eaux de sols non anthropisés et de déterminer les propriétés de complexation et d'adsorption de la matière organique (MO) ainsi que des particules minérales (oxyhydroxydes de fer et manganèse, argiles) vis-à-vis de ces métaux. Ces mécanismes ont fait l'objet d'un suivi temporel sur une période de trois ans. Il s'agit en particulier :

- de déterminer les formes principales de mobilisation des métaux dans les sols étudiés ;
- d'étudier la relation entre la nature des particules et leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis des métaux ;
- de quantifier la capacité de complexation de la matière organique vis-à-vis des métaux.

Peu d'études de ce type ont été menées en milieu non anthropisé. En effet, un grand nombre de travaux ont été, et sont encore aujourd'hui, réalisés sur des sols pollués en raison de l'urgence de connaître (voire de traiter) la pollution, mais également de la relative simplicité à caractériser les polluants du point de vue analytique.

La finalité du présent travail est d'obtenir des données en milieu non anthropisé (constantes de complexation de Cd, Cu, Pb et Zn) intégrables dans des modèles de spéciation chimique afin (1) de prédire le rôle de la matière organique et des oxyhydroxydes (Fe, Mn) dans la mobilisation des métaux en solution, (2) de comparer ces résultats théoriques avec ceux obtenus sur le terrain.

3. Démarche

3.1. Choix des métaux

Les métaux étudiés dans ce travail (Cd, Cu, Pb, Zn) ont été choisis en raison de leur comportement différent dans les sols. En effet, le cadmium et le zinc sont des éléments relativement mobiles à l'inverse du cuivre et du plomb qui sont fortement fixés par les constituants du sol. Cu a une forte affinité pour la matière organique tandis que Zn ne présente a priori pas d'affinité particulière pour la MO. Dans certaines conditions, Cd peut être complexé de manière préférentielle par la MO, tandis que Pb peut être associé de manière spécifique aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse (Pédro et Delmas, 1970 ; Florence et Batley, 1980 ; Buffle, 1988). De plus, ces métaux présentent un caractère potentiellement toxique et peuvent participer majoritairement à la pollution des sols.

D'autres métaux, comme le cobalt, le chrome, le nickel ou l'uranium, présentent des affinités plus ou moins fortes pour la MO, les oxyhydroxydes ou les argiles (Pédro et Delmas, 1970 ; Florence et Batley, 1980 ; Buffle, 1988). Ces métaux seront également pris en compte dans cette étude afin de mettre en avant ces affinités.

3.2. Choix du site

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche METALOE financé par la Région Centre et réalisé en collaboration avec l'ISTO (A. Bruand, J.L. Robert, L. Le Forestier et P. Albéric) et

l'INRA d'Orléans (S. Cornu). Ce programme regroupe des travaux portant sur la solution et sur les solides au sein du compartiment sol (e.g. Salvador-Blanes, 2001, 2002, 2006 ; Cornu *et al.*, 2005, 2006). Parallèlement, des études d'interactions avec des phases solides naturelles et des phases solides homologues ont été réalisées (Le Forestier *et al.*, en cours) afin de préciser les modalités de la distribution et du transfert des ETM dans les sols.

Le secteur d'étude présente un contexte géologique intéressant pour l'étude du fond pédogéochimique naturel. En effet, il se situe au contact entre les terrains sédimentaires du Bassin Parisien et ceux, métamorphiques, du Massif Central. Ce site a été choisi pour ses caractéristiques suivantes (Salvador-Blanes, 2002) :

- un substrat géologique contrasté avec des roches d'origines variées (amphibolites et gneiss) ;
- une topographie contrastée (une zone à topographie convexe et une zone à topographie concave avec la présence d'une zone de bas-fond) ;
- un impact anthropique négligeable ;
- des sols à la morphologie et au fonctionnement différents (Brunisols, Rankosols et Planosols).

L'étude des sols (Salvador-Blanes, 2002) a été menée sur deux toposéquences situées sur les deux grands types de modelés de terrain. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à un type de sols (sols complexes de la zone des gneiss) présentant un fonctionnement pédogéochimique particulier. Il s'agit des Planosols. Trois stations ont donc été choisies sur une toposéquence.

Les Planosols résultent de l'évolution pédogénétique de matériaux argileux peu perméables et sont caractérisés par l'entraînement latéral de particules d'argiles et d'oxydes de fer sous l'action de nappes temporaires plus ou moins profondes. Ce type de sol est caractérisé par l'existence de conditions d'hydromorphie marquées. D'après Duchaufour (1997), « les sols hydromorphes sont caractérisés par des phénomènes de réduction ou de ségrégation du fer, liés à une saturation temporaire ou permanente des pores par l'eau, provoquant un déficit prolongé en oxygène ». Les alternances aérobiose/anaérobiose induites par les modifications d'aération peuvent se traduire de deux manières différentes dans le profil pédologique (Cornell et Schwertmann, 1996) :

- dans le cas de sols à nappe peu profonde, réductrice, à faibles battements, des sols hydromorphes à gley ou gleysols se développent ;
- lorsque les battements de la nappe sont importants et les eaux peu réductrices (introduction éventuelle d'eaux oxygénées plus ou moins à l'équilibre avec l'oxygène atmosphérique), l'horizon de gley montre des taches de couleur rouille causées par l'oxydation du Fe(II) sous forme de lépidocrocite voire de ferrihydrite ou de goethite.

Ce type de sol est défini par différents horizons de textures variées (limoneux ou sableux en surface, argileux ou argilo-sableux plus en profondeur) (Baize, 1997).

Dans notre étude, les Planosols sont sédimorphes ; leur formation est liée à l'arrivée d'une couverture colluvionnaire argilo-limono-sableuse sur des altérites argileuses de micaschistes (Salvador-Blanes, 2002). Dans ces sols se forme, au contact de l'horizon imperméable, un horizon concrétionné riche en oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Les horizons perméables permettent à l'eau de s'infiltrer verticalement dans le sol. Ce transfert s'effectue jusqu'au niveau du toit des argiles sous-jacentes. L'eau s'écoule alors latéralement au sein de l'horizon concrétionné (Figure 1).

De nombreux travaux (Tessier *et al.*, 1985 ; Manceau et Combes, 1988 ; Alloway, 1995 ; McBride, 1994) ont montré que les oxyhydroxydes de fer et de manganèse sont des pièges à éléments traces. Ainsi, les ETM, d'origine naturelle, libérés en solution au cours de différents processus peuvent être immobilisés au niveau de l'horizon concrétionné. Dans ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à deux horizons : l'horizon éluvial appauvri et blanchi, et l'horizon concrétionné riche en oxyhydroxydes (Fe et Mn) et en graviers, dans le but d'étudier l'influence de la nature de ces horizons sur la composition des eaux.

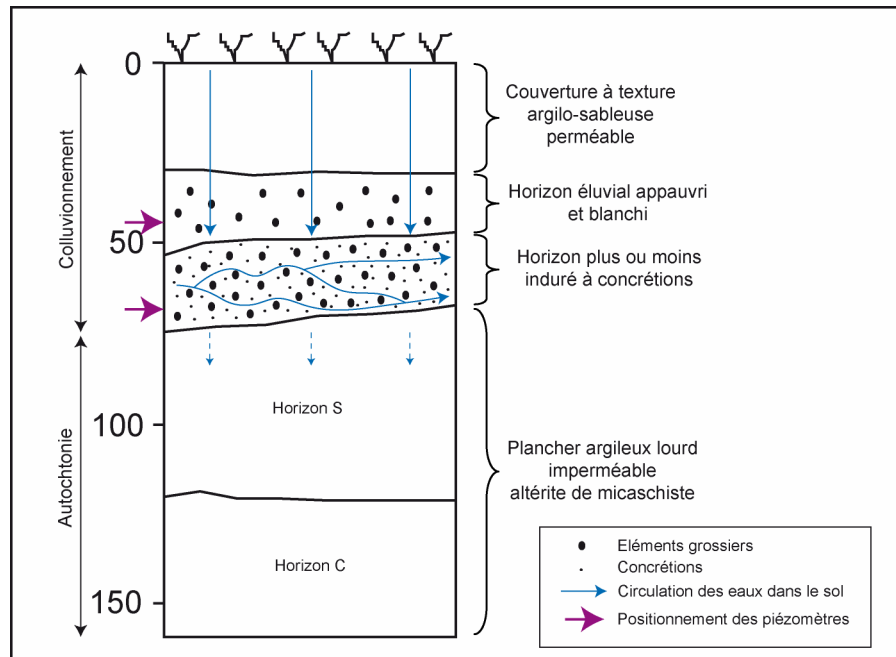


Figure 1 : Schéma simplifié d'un Planosol représentatif des sols étudiés (modifié d'après Deschatrettes, 2001).

3.3. Approches analytique et expérimentale

La figure 2 présente la démarche générale adoptée dans ce travail. Dans un premier temps, les eaux libres circulant dans les sols ont été collectées au moyen de piézomètres installés au-dessus (horizon éluvial blanchi) et au niveau de l'horizon concrétionné (Figure 1).

La spéciation des métaux (Cd, Cu, Pb, Zn) a été étudiée de deux manières :

- d'une part par l'exploitation des données acquises sur le terrain, c'est-à-dire l'analyse de leur concentration totale dans différentes fractions (dissoute et particulaire) de la solution obtenues par filtration, puis recherche de liens avec les autres composés présents dans la solution.
- d'autre part, nous avons déterminé expérimentalement leurs affinités potentielles avec la MO par voltamétrie et potentiométrie afin d'acquérir des grandeurs (constantes de complexation et concentration de sites) permettant de déterminer la spéciation potentielle de ces éléments par calcul thermodynamique.

Enfin, les résultats obtenus par ces deux approches sont confrontés afin (1) de mettre en évidence les facteurs responsables de la mobilisation des métaux dans les sols (2) de discuter le rôle de la matière organique et des particules minérales et/ou organiques dans cette mobilisation.

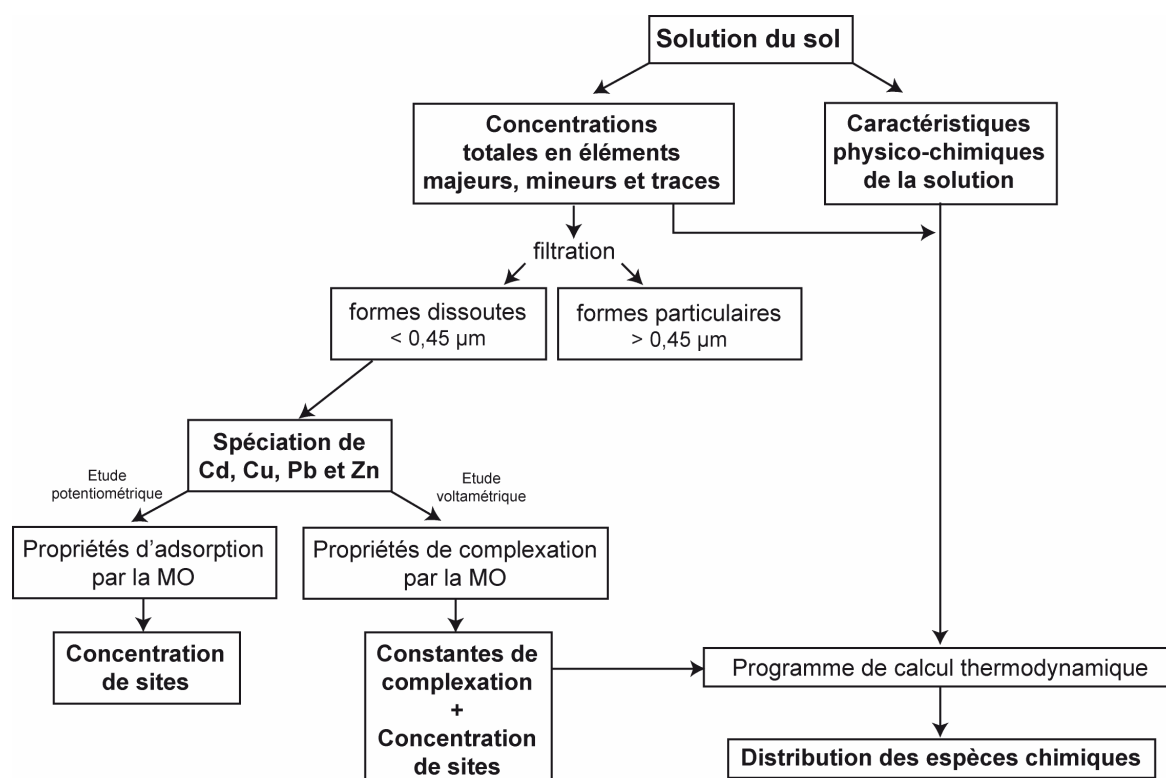


Figure 2 : Démarche adoptée pour étudier la distribution des espèces chimiques en solution.

3.4. Organisation générale du mémoire

Le premier chapitre présente une revue bibliographique des principales interactions physico-chimiques entre les différents composés du sol et les éléments traces ainsi que les méthodologies utilisées pour évaluer leur comportement.

Le second chapitre correspond à la description des caractéristiques géographiques, topographiques, géologiques, pédologiques et climatiques du site d'étude.

Le troisième chapitre présente la stratégie d'échantillonnage et les différentes méthodes d'analyse mises en oeuvre.

Le quatrième chapitre fait le bilan des données de terrain concernant les suivis de la composition physico-chimique des solutions du sol collectées dans les deux horizons considérés de mars 2004 à mai 2006 pendant la période de saturation des sols. Ces données ont servi à déterminer les formes principales de mobilisation des éléments majeurs, mineurs et traces, ainsi que les mécanismes contrôlant leur distribution dans la solution.

Le cinquième chapitre porte sur l'étude de la spéciation du cadmium, cuivre, plomb et zinc par une approche expérimentale (voltamétrie et potentiométrie) visant à déterminer leurs affinités potentielles pour la matière organique. Les grandeurs obtenues (capacité de complexation et constante de stabilité conditionnelle) sont introduites dans un code de calcul thermodynamique (PHREEQC) pour tenir compte de l'influence de la matière organique sur la spéciation chimique des métaux étudiés et font l'objet du sixième chapitre. Ces résultats expérimentaux sont comparés aux données de terrain.

Dans le septième et dernier chapitre, nous concluons sur l'ensemble des résultats qui ont permis de mieux appréhender le comportement des ETM dans les solutions du sol ainsi que sur les perspectives de ce travail concernant les directions à suivre pour améliorer la compréhension de certains mécanismes.

CHAPITRE I

Eléments traces métalliques dans les solutions du sol

CHAPITRE I

Eléments traces métalliques dans les solutions du sol

Dans la croûte terrestre, douze éléments (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P, Mn) constituent plus de 99% en poids du total de l'ensemble des éléments (Mitchell, 1964 ; Goni et Leleu, 1981) et sont présents à des teneurs moyennes supérieures ou égales à 1g/kg. Les autres éléments (68 éléments minéraux), dont les teneurs sont inférieures à 1g/kg, sont désignés sous le terme d'éléments traces.

Les éléments traces métalliques (ETM) présents dans les sols proviennent de différentes sources. La fraction d'origine endogène est héritée de l'altération de la roche-mère puis redistribuée dans les sols, entre les différents horizons, par des processus pédogénétiques. Lorsque cette fraction est seule présente, elle constitue le fond pédogéochimique (Baize, 1997). Une autre fraction exogène peut être soit d'origine naturelle (poussières, volcanisme), soit d'origine anthropique (épandages, industries, combustion). Dans les sols, les ETM peuvent être prélevés par les végétaux, ou bien être redistribués à la surface du sol par l'érosion et le ruissellement, ou en profondeur en migrant avec la solution du sol. Leur devenir dans l'environnement sera très variable selon l'élément considéré et selon les conditions physico-chimiques du milieu (Sposito, 1989 ; Baize, 1997).

En raison de sa position d'interface dans l'environnement entre l'atmosphère, la lithosphère et la biosphère, le sol joue un rôle déterminant dans le devenir des métaux.

I.1. Les constituants du sol

Le sol est un système structuré constitué de particules solides et de pores dont certains sont occupés par de l'eau, d'autres par de l'air. Dans ce milieu poreux se déroulent un certain nombre de processus physiques, chimiques et biologiques. Suivant le type de sol, mais aussi au cours du temps, les proportions des différentes phases varient (Chenu et Bruand, 1998).

I.1.1. La phase gazeuse

La phase gazeuse du sol est constituée des mêmes éléments que l'air atmosphérique avec des proportions différentes en raison de l'activité biologique et en fonction de la profondeur. A la surface, l'oxygène et le dioxyde de carbone jouent un rôle très important. En effet, le dioxyde de carbone a une influence sur l'acidité du sol ainsi que sur la chimie des carbonates. Les conditions aérobies sont assurées par l'oxygène et pourront avoir une influence sur la mobilité des métaux dans le sol. En conditions anaérobies (taux d'oxygène très faible, notamment en profondeur), les microorganismes produisent des gaz comme NO, N₂O, NH₃, CH₄ et H₂S (Sposito, 1989). Ces gaz sont présents dans les sols à l'état libre ou dissous dans la solution du sol.

I.1.2. La matrice solide

C'est un mélange hétérogène comprenant des minéraux primaires hérités de la roche-mère et des minéraux secondaires résultant de l'ensemble des transformations bio-géochimiques de certains minéraux primaires, ainsi que des constituants organiques formés à partir de résidus végétaux et animaux. L'ensemble des minéraux secondaires constitue le complexe d'altération (Brümmer, 1986 ; Sposito, 1989 ; Duchaufour, 1997).

I.1.2.1. Minéraux primaires

Les minéraux du sol sont issus de la dégradation des roches. Les minéraux silicatés sont les composés inorganiques les plus abondants dans les milieux naturels : quartz, feldspaths, silicates ferromagnésiens, micas. D'autres minéraux tels que les carbonates sont particuliers à certains type de roches, notamment aux roches sédimentaires (Duchaufour, 1997).

Les carbonates présents dans les sols sont la calcite (CaCO_3), la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), la sidérite (FeCO_3) et la magnésite (MgCO_3). Ils jouent également un rôle dans la rétention des éléments métalliques qui peuvent entrer dans le réseau, soit en substitution du Ca^{2+} , soit dans des lacunes (Sposito, 1989).

I.1.2.2. Complexe d'altération

Les mécanismes fondamentaux de l'altération font intervenir à la fois des processus physiques (notamment des microdivisions de particules), et des processus chimiques tels que : hydrolyse, oxydation, hydratation, dissolution (Duchaufour, 1997). Le processus de formation du complexe d'altération est représenté figure I.1.

L'altération chimique (biochimique et/ou géochimique) de la roche produit des ions solubles (cations alcalins et alcalino-terreux,...), des gels colloïdaux, des argiles et d'autres constituants cristallins ou amorphes (oxyhydroxydes de fer, de manganèse, d'aluminium et de silicium) (Duchaufour, 1997).

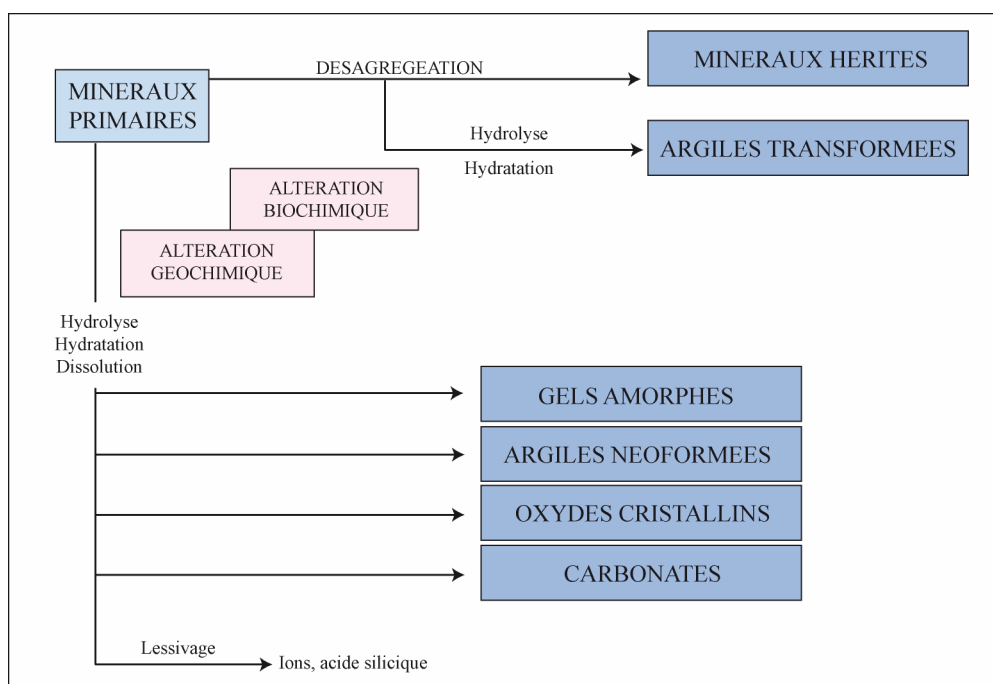


Figure I.1 : Processus de formation du complexe d'altération.

a) Les argiles

Issus de l'altération des roches, les minéraux argileux sont des phyllosilicates riches en aluminium et plus ou moins hydratés. Ce sont des polymères bidimensionnels arrangés en feuillets, superpositions de couches de tétraèdres de silicium entourés d'oxygène ou d'octaèdres d'aluminium. Les feuillets sont empilés parallèlement et séparés par des espaces interfoliaires (Figure I.2) (Tessier, 1984 ; Duchaufour, 1997 ; Chenu et Bruand, 1998 ; Schulze, 2002). Les argiles sont différenciées selon le nombre de couches de tétraèdres et/ou d'octaèdres constituant les feuillets.

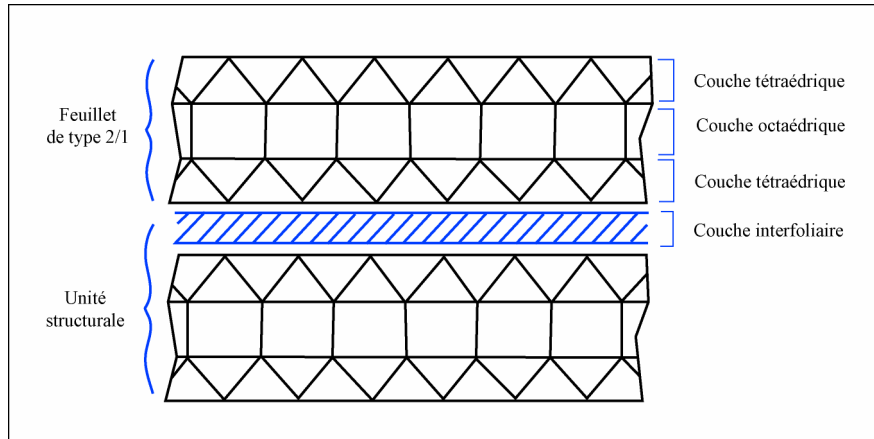


Figure I.2 : Niveau d'organisation d'un minéral argileux (d'après Chenu et Bruand, 1998).

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface portant des charges électriques. Il existe deux types de charges : une charge permanente ou structurale, de signe négatif, liée aux substitutions ioniques, par exemple substitution du silicium par de l'aluminium, et une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de tensio-actifs, de signe positif ou négatif.

Leur petite taille (particules très fines d'environ 2 μm de diamètre), leur structure en feuillets, ainsi que leur charge négative, confèrent aux argiles des propriétés de complexation de surface importantes, une capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et une capacité d'échange cationique (Duchaufour, 1997 ; Chenu et Bruand, 1998 ; Schulze, 2002).

La nature des minéraux argileux présents dans un sol va dépendre du type de sol et de la profondeur. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, les argiles jouent un rôle important dans les processus intervenant dans les sols.

b) Les oxydes et hydroxydes

Avec les argiles, les oxydes et hydroxydes (de fer, de manganèse, d'aluminium et de silicium) représentent une fraction importante du complexe d'altération. Au cours de l'altération, Fe, Mn, Al et Si, sont libérés sous forme libre ou complexée et peuvent évoluer vers des formes insolubles, amorphes ou cristallines (Duchaufour, 1997). Le fer provient de l'altération des silicates ferromagnésiens (biotites, amphiboles, pyroxènes) et peut se présenter sous forme : ionique échangeable ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), complexée (ions hydroxylés complexes de type $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, non échangeables), amorphe (hydrates ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$) ou cristalline avec deux formes principales : la goéthite $\alpha\text{-FeO.OH}$ et l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ suivant les caractéristiques des sols (Duchaufour, 1997 ; Bigam *et al.*, 2002).

Les ions Al^{3+} échangeables libérés par altération évoluent en grande majorité vers les ions hydroxylés complexes (cela dépend du pH et dès pH 6, la forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prédomine) de moins en moins échangeables et également, dans certains sols ou horizons, vers des oxyhydroxydes insolubles (amorphes ou cristallins) (Duchaufour, 1997).

Le manganèse est libéré par altération des silicates ferromagnésiens et de certaines smectites sous forme Mn^{2+} échangeable et peut évoluer par oxydation sous forme insoluble MnO_2 au sein de concrétions ferromanganiques (Duchaufour, 1997 ; Dixon et White, 2002).

1.1.2.3. Composés organiques

Les composés organiques du sol proviennent essentiellement de la dégradation des débris végétaux et animaux dans l'horizon de surface. Ils se composent de la biomasse (organismes vivants, microflore, microfaune), des débris d'origine animale et végétale (matière organique fraîche), de composés organiques intermédiaires (matière organique transitoire résultant de l'évolution de la matière organique fraîche) et de composés organiques stabilisés (matières humiques provenant de l'évolution

des matières précédentes) (Duchaufour, 1997). La dégradation de la biomasse produit d'abord des matériaux facilement dégradables, utilisés par les microorganismes du sol comme substrat. La décomposition des molécules complexes de la matière organique fraîche entraîne la libération de composés simples (solubles le plus souvent) dont une partie subira le processus de minéralisation (produisant des composés minéraux tels que CO_2 , NH_3 , nitrate, carbonates,...), l'autre celui d'humification (polymérisation en composés organiques amorphes se liant aux argiles) (Duchaufour, 1997) (Figure I.3).

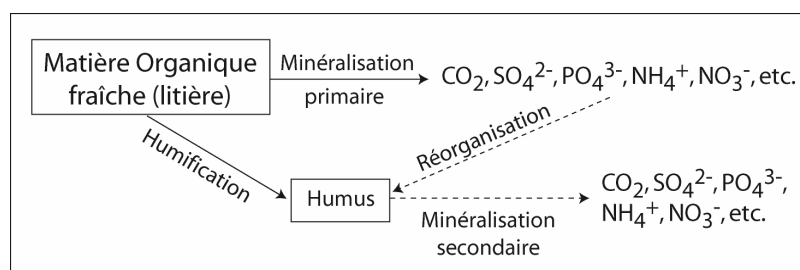


Figure I.3 : Décomposition de la matière organique fraîche : humification et minéralisation (Duchaufour, 1997).

Suivant la nature des constituants organiques et de leur stade de décomposition, la matière organique a une composition très variable. Elle est composée d'éléments principaux (C, H, O, N) et d'éléments secondaires (S, P, K, Ca, Mg). Les composés varient selon la diversité de la biomasse et la composition du sol. De plus, la dégradation des débris organiques est influencée par les conditions du milieu (pH, pO_2 , pCO_2 , température, humidité, ...) et la variabilité de la flore microbienne.

I.1.3. La solution du sol

La solution du sol contient diverses substances (minérales et organiques) dissoutes et particulières qui proviennent en partie d'apports externes (activités humaines, notamment agricoles), mais surtout d'échanges internes avec la matrice solide du sol (Musy et Soutter, 1991). Sa composition dépend essentiellement du contexte géologique, de la composition de l'eau de pluie et de l'eau de surface qui percole dans le sol, ainsi que de la matière organique présente.

Les eaux du sol sont principalement alimentées par les précipitations et les écoulements souterrains. Les transferts d'eau dans un sol en milieu saturé sont liés au potentiel hydrique et à la conductivité hydraulique à saturation. Le potentiel hydrique correspond à la somme du potentiel gravitaire (qui préside à l'infiltration des eaux de pluie par gravité), du potentiel matriciel (qui définit la force de rétention de l'eau par le sol) et, éventuellement, du potentiel osmotique (uniquement dans les sols salins) (Hillel, 1988 ; Duchaufour, 1997). Il est lié à la charge en solutés de l'eau du sol. La conductivité hydraulique à saturation correspond à une vitesse caractérisant la capacité du sol à conduire l'eau.

L'eau du sol n'est pas totalement disponible pour les végétaux ou pour alimenter les aquifères. En effet, des relations particulières existent entre l'eau et les différents composés du sol qui la rendent plus ou moins durablement indisponible. Différentes fractions peuvent être distinguées. Une partie, correspondant à l'eau de constitution des minéraux hydratés, entre dans la composition chimique des roches. Elle est totalement indisponible, au moins jusqu'à altération des minéraux. Une deuxième correspond à l'eau fortement adsorbée à la surface des colloïdes minéraux et organiques (argiles, humus). Elle n'est pas utilisée par les végétaux mais peut intervenir dans les phénomènes d'évaporation. Une troisième fraction correspond à l'eau de rétention capillaire constituant des films sur les microporosités du sol. Elle est utilisée par les végétaux, peut s'évaporer mais ne participe pas à l'approvisionnement des nappes. La dernière fraction est constituée par l'eau gravitaire. Elle s'infiltre et percole jusqu'à rencontrer un horizon imperméable. Cette fraction correspond à la réserve hydrologique du sol.

I.1.3.1. Infiltration des eaux de pluie

Les précipitations s'infiltrant dans le sol sous l'effet de la gravité et, si le sol n'est pas saturé en eau, sous l'effet du gradient du potentiel matriciel. L'infiltration des pluies (tant que le sol n'est pas saturé en surface) dépend de l'intensité des pluies efficaces et de la capacité d'infiltration de l'eau dans le sol. Si l'intensité des pluies est inférieure à la capacité d'infiltration du sol, elle est alors le facteur limitant et les eaux de pluie s'infiltrant. Par contre, si les précipitations sont très abondantes, la capacité d'infiltration du sol est alors le facteur limitant et l'excès d'eau ruissellera (Chow *et al.*, 1988 ; Hillel, 1988 ; Musy et Soutter, 1991).

En s'infiltrant dans le sol, l'eau entraîne avec elle des substances, modifiant ainsi la chimie de la solution du sol, notamment par des phénomènes de dilution (par exemple dans le cas de mélange avec des eaux venant de la nappe).

I.1.3.2. Ruissellement

Le ruissellement constitue la part de pluie non absorbée par le sol et ne s'accumulant pas à la surface mais qui s'écoule dans le sens de la pente. Il se produit seulement quand l'intensité de la pluie dépasse le régime d'infiltration (Hillel, 1988).

I.1.3.3. Circulation des eaux

Dans un sol non saturé, les transferts d'eau sont le plus souvent verticaux, soit par infiltration des eaux de pluie (mouvements descendants de l'eau par gravité liés à la perméabilité du profil), soit par remontée capillaire (mouvements ascendants, en saison sèche, qui compensent les pertes par évaporation ou évapotranspiration). Ces transferts d'eau dans le sol sont liés aux propriétés physiques du sol, ainsi qu'aux conditions météorologiques (Duchaufour, 1997). En milieu saturé, les pores du sol sont remplis d'eau et la conductivité hydraulique est alors maximale. Les écoulements sont donc principalement latéraux sous l'effet du gradient de potentiel hydrique total.

Le terme d'écoulement de subsurface est souvent utilisé pour désigner l'ensemble des écoulements latéraux dans un sol partiellement ou totalement saturé. Cet écoulement peut avoir des origines différentes. En effet, il peut être lié à la présence de macropores ou fissures dans le sol et se produire lorsque le sol est saturé. Il peut également correspondre à un écoulement latéral saturé au-dessus d'un niveau moins perméable (horizon, substrat). Il peut aussi provenir d'une augmentation de flux de nappe provoquée par la variation rapide des gradients hydrauliques (Kirkby, 1988).

I.2. La spéciation des métaux traces dans les solutions du sol

Le comportement des éléments traces dans les sols sera différent selon leurs propriétés physico-chimiques. En milieu non anthropisé, les éléments traces proviennent de l'altération de la roche-mère ainsi que des retombées atmosphériques naturelles (Pickering, 1986 ; Juste, 1988). La disponibilité des éléments hérités du fond géochimique dépend de leur spéciation et des conditions du milieu (acidité, degré d'aération). La disponibilité liée à la spéciation des éléments traces relève essentiellement de leur localisation au sein de la matrice solide. Elle sera très différente selon que les éléments se trouvent dans des minéraux primaires peu altérables, dans des sulfures altérables par oxydation, ou encore adsorbés sur les constituants secondaires des sols. Suivant les propriétés physico-chimiques des éléments traces, leur état et leur dynamique dans les sols seront différents (Pédro et Delmas, 1970 ; Florence et Batley, 1980 ; Buffle, 1988 ; Cambier, 1994, Stumm et Morgan, 1996).

I.2.1. Notion de spéciation

Dans le cadre de l'évaluation du risque environnemental, les notions de biodisponibilité et de spéciation chimique sont importantes pour comprendre et interpréter la toxicité des ETM (Benson *et al.*, 1994). Il est clair que biodisponibilité et toxicité sont fortement dépendantes de la forme chimique d'un élément. Les chimistes, biochimistes et biologistes portent un intérêt particulier à la spéciation chimique des métaux traces. Les travaux de Allen (1993) ont montré notamment comment la spéciation pouvait être utilisée dans le développement des critères de qualité de l'eau. L'étude de la toxicité des métaux à l'état de traces dans les eaux naturelles passe donc par la connaissance de leur spéciation car leur degré de nuisance n'est pas le même selon la forme physico-chimique sous laquelle ils sont présents (Florence, 1982 ; Cambier, 1994 ; Ge *et al.*, 2000).

D'un point de vue environnemental, la spéciation correspond à la distribution des espèces chimiques d'un élément dans un système (Bernhard *et al.*, 1986). La spéciation englobe l'identification, la séparation et la détermination de toutes les formes physico-chimiques d'un élément dans un échantillon qui, réunies, forment la concentration totale de l'élément (Florence, 1982). La spéciation chimique a été utilisée dans différents contextes pour décrire : les analyses des espèces pour leur identification et leur quantification ; les processus responsables de la distribution des espèces, la réactivité des espèces (Bernhard *et al.*, 1986 ; Jenne *et al.*, 1986). Chaque espèce possède ses propres caractéristiques chimiques et réagira différemment selon l'environnement. La spéciation chimique d'un métal dépend de son état d'oxydation, de son interaction avec les autres composés du système (argiles, matière organique, oxyhydroxydes) et des conditions du milieu (pH, pe) (Alloway, 1995 ; Allen et Hansen, 1996 ; Tipping *et al.*, 1998).

La détermination de la concentration totale en élément, bien qu'insuffisante pour décrire les processus environnementaux, est réalisée dans le but d'estimer l'importance des éléments présents d'un point de vue quantitatif (Bernhard *et al.*, 1986). Les ETM existent sous plusieurs formes chimiques (particulaires, colloïdales, dissoutes) au sein des formations pédologiques et peuvent être mobilisés dans la solution du sol selon différents mécanismes. Leur passage dans la solution est contrôlée par la forme sous laquelle ils se trouvent dans la phase solide, à savoir : échangeables, complexés à la surface des constituants du sol, ou co-précipités (Stumm et Morgan, 1970, 1996 ; Florence, 1982 ; Brümmer, 1986 ; McBride, 1989 ; Hering et Morel, 1990 ; Alloway, 1995 ; Baize, 1997) (Figure I.4).

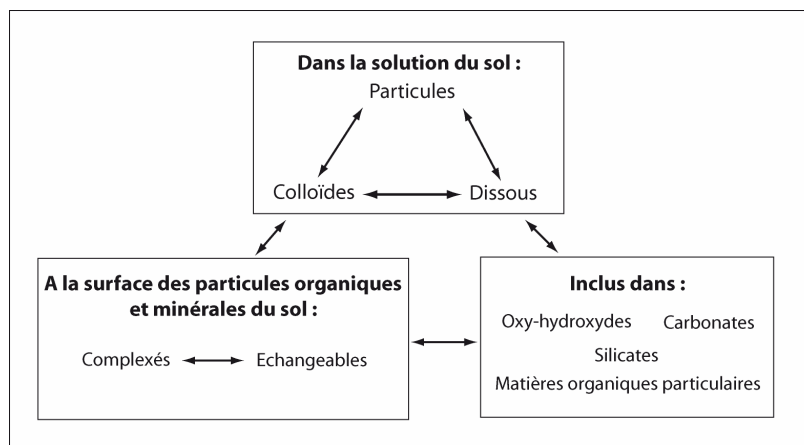


Figure I.4 : Les éléments traces dans les sols, répartition et interactions (modifié d'après Dère, 2006)

Les ions métalliques libres et les espèces neutres, sont les formes les plus réactives, car plus facilement assimilables par les organismes vivants (Hart, 1981). Les métaux fortement complexés, ou bien les métaux associés à des particules colloïdales sont moins biodisponibles (Florence et Batley, 1977). Des études sur la toxicité de certains métaux, et notamment le cuivre sur les poissons, ont montré que la toxicité n'était pas liée à la concentration totale, mais à la concentration de l'ion libre (Pagenkopf *et al.*, 1974 ; Brown *et al.*, 1974). La mesure de la concentration totale n'apporte que peu d'informations pour la prédiction du comportement de l'élément métallique dans l'environnement, d'où l'intérêt d'en connaître la spéciation (Florence et Batley, 1980 ; Salomons et Förstner, 1984 ; Bernhard *et al.*, 1986 ; Filella *et al.*, 1995).

Les principaux constituants impliqués dans la rétention des métaux traces sont la matière organique, les argiles, les carbonates et les oxyhydroxydes de fer ou manganèse (Alloway, 1995 ; Pickering, 1986 ; Ge *et al.*, 2000 ; Cancès *et al.*, 2003). En raison de leurs capacités de complexation vis-à-vis des métaux, les molécules organiques ont une importance primordiale (Sposito, 1989 ; Christensen *et al.*, 1999 ; Jansen *et al.*, 2003).

Ces études mettent en évidence la nécessité de prendre en compte la spéciation des métaux dans la caractérisation des relations entre concentrations métalliques, biodisponibilité et mobilité.

I.2.2. Différentes fractions des solutions : dissous, colloïdes et particules

Dans la solution du sol, les composés organiques et inorganiques, ainsi que les éléments traces, sont partagés entre la solution et les particules. La séparation entre ces deux fractions a été arbitrairement fixée à 0,45 μm (Stumm et Morgan, 1970 ; Florence et Batley, 1977 ; Florence, 1982). En réalité, la frontière entre le dissous et le particulaire est plus compliquée car la matière solide présente un continuum en taille depuis des particules micrométriques jusqu'à des particules submicrométriques. L'existence de ce continuum a conduit à définir opérationnellement la fraction « colloïdale » (1 nm – 1 μm) et la fraction « dissoute vraie » (< 1 nm) (Kaplan *et al.*, 1997 ; Kretzschmar *et al.*, 1999) (Figure I.5).

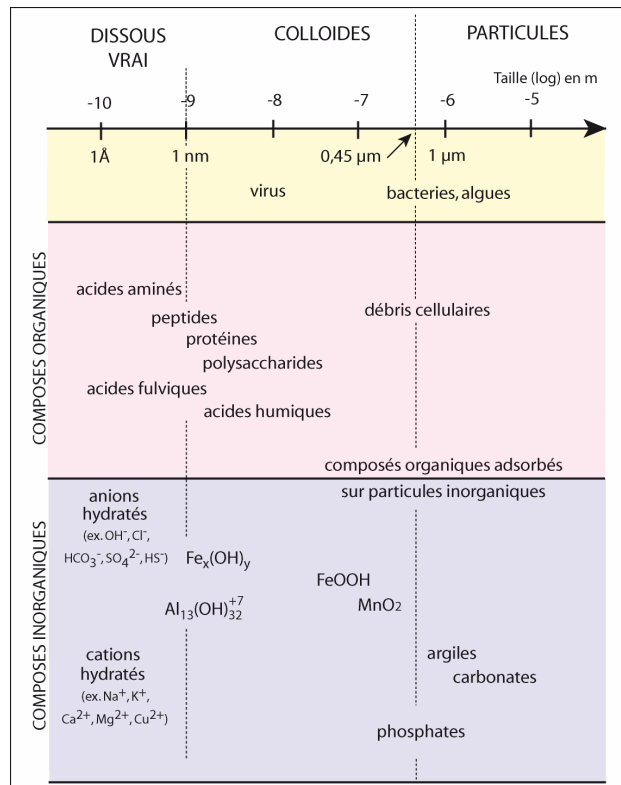


Figure I.5 : Nature et classification par taille des composés organiques et inorganiques présents en solution (modifié d'après Buffle *et al.*, 1992).

Des études de spéciation dans différents systèmes aquatiques ont montré des quantités non négligeables de métaux traces associés à la fraction colloïdale avec un comportement différent de celui des métaux présents en solution (Salbu *et al.*, 1985 ; Karlsson *et al.*, 1994 ; Kimball *et al.*, 1995 ; Santschi *et al.*, 1997). Dans notre étude, nous avons choisi d'autres seuils de coupure pour distinguer les différentes fractions (dissous, colloïdes et particules). Le protocole et les résultats seront discutés ultérieurement (Chapitres III et IV).

I.2.3. Mécanismes physico-chimiques responsables de la spéciation

La fraction solide du sol, en raison de ses propriétés physico-chimiques, est une matrice d'échange constituée de nombreuses espèces capables, soit de fixer les ions présents dans la solution du sol, soit de lui en fournir. Les principaux mécanismes physico-chimiques de fixation des métaux à la surface des constituants du sol sont l'adsorption sur des surfaces minérales ou organiques et la précipitation entraînant la formation d'une nouvelle phase minérale (Evans, 1989 ; Singh et Steinnes, 1994). Les différentes réactions à l'interface solide-solution jouent un rôle important dans la répartition des métaux entre le dissous et la fraction particulaire. En effet, les particules présentes dans la solution portent une charge de surface qui tend à attirer des ions de charge opposée pour atteindre un équilibre. Ces réactions à la surface des particules dépendent (Warren et Haack, 2001) : de l'existence de molécules ou de groupements fonctionnels chargés à la surface (par exemple, hydroxyle $-OH$, carboxyle $-COOH$, phosphoryle $-PO_4^{3-}$) ; des propriétés polaires de la molécule d'eau et de la présence d'ions de charges opposées dans la solution. En solution, des réactions de complexation avec des ligands organiques et/ou inorganiques peuvent également se produire.

I.2.3.1. Adsorption

L'adsorption est à la base de la plupart des processus aux interfaces affectant ainsi le comportement des métaux et leur biodisponibilité (Sposito, 1989 ; Sigg *et al.*, 1992 ; Alloway, 1995). C'est une accumulation d'espèces chimiques (molécules ou ions) à l'interface solide-solution selon un arrangement moléculaire en deux dimensions (Honeyman et Santschi, 1988 ; Sposito, 1989). Elle peut se produire sur la matière organique, les argiles (illite, smectite, ...), les carbonates (calcite, dolomite), les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, les phosphates (apatite), les sulfures (pyrite) ainsi que sur les silicates non-argileux (silice amorphe ou opale, quartz, feldspaths). Selon les énergies de liaisons mises en jeu, on distingue (Sigg *et al.*, 1992 ; Herbillon, 1994 ; Bourrelrier et Berthelin, 1998) (Figure I.6) :

- des phénomènes d'adsorption non spécifique : formation de complexes de sphère externe lorsque une ou plusieurs molécules d'eau sont interposées entre le métal et le ligand ; il s'agit alors d'un échange d'ions de nature purement électrostatique (on parle de paires d'ions) ;
- des phénomènes d'adsorption spécifique : formation de complexes de sphère interne lorsque le ligand est en contact direct avec le métal impliquant ainsi une réaction chimique par échange de ligands ; les liaisons mises en jeu étant généralement des liaisons covalentes.

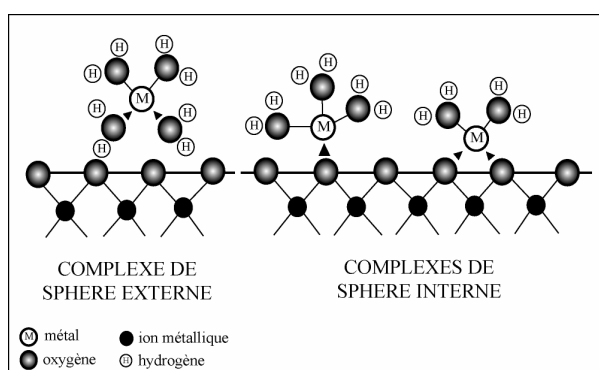


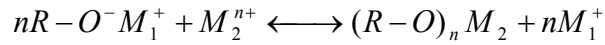
Figure I.6 : Formation de complexes de sphère externe et de sphère interne (modifié d'après Stumm, 1992)

a) Echange ionique

L'échange ionique correspond à un processus d'attraction électrostatique dans la couche diffuse autour des surfaces adsorbantes chargées des minéraux ou colloïdes. Les cations ainsi adsorbés sont alors dans la couche diffuse où ils neutralisent les charges électriques de surface du minéral. L'adsorption physique se fait essentiellement par des forces de type Van der Waals, on parle alors d'adsorption non

spécifique (Mattigod *et al.*, 1981 ; Sigg *et al.*, 1992). La structure moléculaire de l'adsorbant ne se trouve pas modifiée.

Le mécanisme d'échange d'un cation métallique M_2 avec un cation M_1 fixé sur la surface du solide est représenté par l'équation suivante :



avec R correspondant à -Si, -Al dans les argiles, -C dans les groupes carboxyliques et phénoliques de la matière organique. Les argiles et la matière organique sont les principaux constituants du sol représentant des échangeurs d'ions (Alloway, 1995).

b) Complexation de surface

La complexation de surface est le résultat de l'établissement de liaisons datives entre les atomes donneurs d'électrons de la surface et les solutés accepteurs d'électrons. Des liaisons covalentes de coordination peuvent également s'établir entre les atomes d'oxygène et des métaux de transition, ou bien des liaisons hydrogène faisant intervenir les groupements hydroxylés de la surface et ceux des ions complexes de la solution. Les liaisons établies ont des énergies élevées, on parle alors d'adsorption spécifique de haute affinité.

La stabilité des complexes formés dépend du pH, de la température et est également soumise à des variations suivant l'hydratation des groupements fonctionnels (Yong *et al.*, 1992).

La complexation de surface des cations dans les sols se fait principalement par les oxydes hydratés (oxydes de fer, de manganèse, d'aluminium, ...) et par la matière organique qui possède un grand nombre de groupements fonctionnels (groupes carboxyliques, phénoliques, hydroxyliques, ...) avec une forte affinité pour les métaux (Leckie, 1986 ; Buckley, 1989 ; Evans, 1989 ; Sigg *et al.*, 1992). Les oxydes (fer et manganèse) ont une affinité particulière pour les cations métalliques (Turner, 1995) en raison de leur surface spécifique élevée et de leurs sites de surface chargés généralement négativement. Ils peuvent être présents dans les solutions du sol soit sous forme de fines particules en suspension, soit sous forme de films recouvrant d'autres minéraux tels que les argiles, les carbonates ou les particules organiques (Warren et Zimmerman, 1994 ; Coston *et al.*, 1995). Des études ont montré que les oxydes de manganèse sont des pièges efficaces pour un certain nombre de métaux (Fuller et Harvey, 2000) et sont potentiellement plus réactifs que les oxydes de fer (Bendell-Young et Harvey, 1992).

La différence entre les modèles d'échange d'ions et de complexation de surface réside dans la nature des liaisons mises en jeu. L'échange ionique, dans les milieux naturels, fait intervenir des liaisons faibles, tandis que les complexes de surface constituent des entités chimiques à part entière avec la formation de liaisons covalentes (Sigg *et al.*, 1992).

Plus généralement, l'adsorption se distingue bien de la précipitation, correspondant à la croissance d'une structure tridimensionnelle se répétant dans l'espace, et de l'absorption, processus impliquant la diffusion d'une espèce à l'intérieur d'un solide (Honeyman et Santschi, 1988 ; Bourrelrier et Berthelin, 1998).

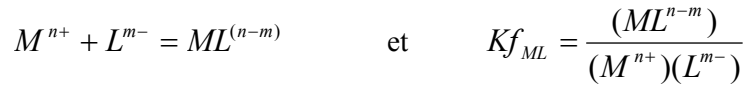
1.2.3.2. Complexation en solution

La **complexation en solution**, qui favorise la mobilité du métal, se distingue de la **complexation de surface**, qui a pour conséquence l'adsorption du métal sur la matrice solide (§ 1.2.3.1.). Ces deux réactions sont en compétition directe.

Les complexes sont des entités chimiques qui possèdent une liaison de coordination entre un atome « donneur » (ligand avec au moins une paire d'électrons libres) et un atome ou un ion métallique « accepteur » (avec au moins une orbitale vide) (Stumm et Morgan, 1996). Les cations métalliques peuvent former des complexes avec différents ligands organiques et inorganiques présents dans la phase aqueuse du milieu. Ces ligands peuvent être notamment H_2O , OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- , etc.

La plupart des ligands inorganiques sont monodentés, c'est-à-dire qu'ils ne forment qu'une seule liaison de complexation. Au contraire, un ligand est multidenté lorsqu'il peut fournir plusieurs doublets d'électrons (cas des ligands organiques) (Evans, 1989). Dans le cas de complexation par coordination avec des ligands multidentés, on parle alors de chélation. Cette réaction intervient essentiellement dans la fraction organique du sol principalement par les groupements carboxyliques des substances humiques (Alloway, 1995).

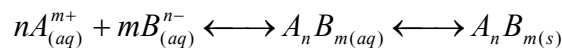
Les réactions de complexation entre un métal (M) et un ligand (L) sont décrites par l'équation suivante :



avec K_f , la constante de formation définie par rapport aux activités des ions en solution. Cette constante correspond à la mesure de la force de la liaison entre le métal et le ligand.

I.2.3.3. Précipitation / dissolution et co-précipitation

La précipitation ou la dissolution font partie des principaux mécanismes de régulation des éléments majeurs (comme le calcium, les carbonates et les silicates) et également des processus de rétention des ETM dans les sols (Sposito, 1989). La précipitation est définie soit par un accroissement de la surface solide, soit par la formation d'une nouvelle phase solide à l'interface solide-solution selon un arrangement tridimensionnel (Sposito, 1989), selon l'équilibre :



où A et B sont des espèces présentes dans la phase aqueuse, et n, m leur stoechiométrie respective.

Cette réaction peut avoir lieu dans l'eau des pores ou bien à la surface des particules du sol. Elle est contrôlée à la fois par le pH et par la concentration en soluté (Evans, 1989 ; Yong *et al.*, 1992).

La co-précipitation correspond à la précipitation simultanée d'une espèce chimique avec d'autres éléments (Jenne *et al.*, 1986). Elle correspond à une substitution ou à une incorporation dans le réseau.

Dans le milieu naturel, les métaux précipitent le plus souvent sous forme d'oxydes, d'hydroxydes et de carbonates, et dans une moindre mesure sous forme de sulfures, de phosphates et de silicates (Evans, 1989). Ces phénomènes de précipitation/dissolution peuvent également entraîner la libération (et éventuellement une précipitation sous une nouvelle forme) des ETM initialement liés à ces différents constituants. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité K_s , avec :

$$K_s = (A)^n \cdot (B)^m$$

où (A) , (B) sont les activités des espèces présentes dans la solution.

Cette constante détermine pour une réaction donnée, les concentrations en cations et anions pouvant être présentes dans la solution à l'équilibre. Lorsque la solution est sursaturée, le produit de solubilité est dépassé et la précipitation peut avoir lieu.

I.2.3.4. Conditions réactionnelles

La mobilité d'un élément est sa capacité à circuler dans le compartiment du sol où il est de moins en moins énergiquement retenu, le compartiment final étant représenté par la phase liquide (Juste, 1988). La mobilisation des métaux associés à la matière en suspension est basée sur plusieurs mécanismes de rétention (cf. § I.2.2.) qui contrôlent le devenir des éléments traces. Elle peut être le résultat de

changements physico-chimiques de la solution (Flemming et Trevors, 1989 ; Flores-Rodriguez *et al.*, 1994) :

- diminution du pH : elle permet la dissolution des carbonates et des hydroxydes et la désorption de métaux de par la compétition avec les ions H^+ ;
- modifications des conditions redox : en l'absence d'oxygène, le fer et le manganèse jouent le rôle d'accepteurs d'électrons. Cette réaction s'accompagne d'un relargage des ETM incorporés ou adsorbés dans les oxyhydroxydes de fer et manganèse ;
- augmentation de la force ionique : elle a pour effet d'accroître la solubilité des métaux (Gerritse et Van Driel, 1984 ; Alloway, 1995).

De plus, la température et l'humidité du sol jouent un rôle indirect en favorisant l'activité biologique du sol et donc la production de composés acides ou complexants par biodégradation de matières organiques et l'activité des plantes.

I.2.4. Rôle des colloïdes

Les colloïdes ont des surfaces d'adsorption importantes et peuvent être des formes de transport importantes dans les sols pour les métaux. Leur origine, leur composition et leurs propriétés physico-chimiques permettent de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, notamment lors de leur mobilisation dans la solution du sol.

I.2.4.1. Origine et nature des colloïdes

Du fait de leur petite taille, les colloïdes ont des surfaces spécifiques importantes et peuvent donc représenter des phases réactives importantes pour les métaux (Kretzschmar *et al.*, 1999).

Plusieurs mécanismes contribuent à la présence de colloïdes dans les solutions du sol, (Mills *et al.*, 1991 ; McCarthy et Degueldre, 1993 ; Kretzschmar *et al.*, 1999) :

- l'altération de la roche-mère ;
- la dissolution de la matrice du sol due à des changements de pH, de potentiel redox ou à tout changement physico-chimique du milieu (Kaplan *et al.*, 1996) ;
- la précipitation en milieu saturé de nouvelles phases colloïdales tels que les oxyhydroxydes de fer ;
- la dispersion et la libération de particules du sol dans la solution ;
- la mobilisation ou l'introduction de biocolloïdes (bactéries, virus) ;
- la mobilisation ou l'introduction de colloïdes exogènes provenant d'apports anthropiques (épandages, déchets).

Dans les solutions du sol, les colloïdes les plus abondants sont ceux hérités du sol, et notamment les oxyhydroxydes de fer, de manganèse et/ou d'aluminium ainsi que les aluminosilicates (Kretzschmar *et al.*, 1999). Les matières organiques de haut poids moléculaire possèdent également des propriétés colloïdales ; elles ont aussi un rôle important dans la complexation des métaux (Salbu *et al.*, 1985).

I.2.4.2. Processus de mobilisation des colloïdes dans la solution du sol

La libération de particules à partir de la matrice du sol, suite à des changements physico-chimiques de la solution, correspond à un des processus de mobilisation des colloïdes. En effet, des études ont montré que la dispersion et la libération des colloïdes sont favorisées par un pH élevé, et une concentration importante en Na^+ (Frenkel *et al.*, 1978 ; Suarez *et al.*, 1984 ; Chiang *et al.*, 1987 ; McBride, 1989 ; Miller *et al.*, 1990 ; Kaplan *et al.*, 1996 ; Kretzschmar *et al.*, 1999). Les conditions physico-chimiques favorables à ce processus peuvent avoir lieu notamment durant de fortes pluies

(Kaplan *et al.*, 1996). En effet, un écoulement rapide des eaux entraînera un arrachement mécanique des particules colloïdales (Kaplan *et al.*, 1993).

La mobilité des colloïdes peut également être limitée par des phénomènes de piégeage physique ou par attraction physico-chimique par les surfaces des constituants du sol (Mills *et al.*, 1991).

Les mécanismes de liaison entre les métaux et les colloïdes sont généralement les mêmes que ceux entre les constituants du sol et les métaux (adsorption, précipitation) (Mills *et al.*, 1991). Néanmoins, en considérant leur petite taille et leur surface spécifique importante, les colloïdes mobiles du sol, minéraux et organiques, peuvent potentiellement avoir une affinité plus grande pour les métaux que les autres composés du sol (composés immobiles de la matrice du sol) (McCarthy et Degueldre, 1993).

I.2.5. Interaction des éléments traces métalliques avec la matière organique

L'étude de l'affinité des métaux pour la matière organique et pour les produits de sa dégradation est nécessaire à la compréhension de la distribution et de la mobilité de ces métaux en solution. Par exemple, la matière organique dissoute est capable de (1) complexer les métaux et d'augmenter leur solubilité (2) modifier leur distribution entre les formes oxydées et réduites et (3) modifier leur capacité d'adsorption sur la matière en suspension (Singer, 1977).

Les composés organiques les plus courants, les acides humiques, fulviques et aminés ainsi que les lipides, glucides, polysaccharides, peptides et les exsudats des organismes vivants, constituent les complexants actifs principaux (Pickering, 1986 ; Fillion-Guigues, 1998). Les substances humiques sont les produits les plus importants de la MO des eaux naturelles et sont les principales responsables du transport des ETM (Fish et Morel, 1985).

Les sites de la matière organique (groupements fonctionnels tels que les carboxyles $-\text{COOH}$, les hydroxyles $-\text{OH}$ et les amines $-\text{NH}_2$) possèdent un fort potentiel d'interaction (échange ionique, complexation de surface ou chélation) vis-à-vis des métaux, augmentant ainsi leur solubilité (Perdue, 1989). Ils ont également des affinités pour les protons et autres cations tels que le calcium ou le magnésium. Ces constituants vont donc entrer en compétition avec le métal considéré. Par exemple, lorsque le pH diminue, une décomplexation des métaux traces est observée, caractérisée par une augmentation de la concentration en ions libres et complexés avec les oxyhydroxydes et les ligands inorganiques du milieu (van den Hoop *et al.*, 1995 ; Lu et Allen, 2002).

Les groupements fonctionnels hydroxyles présents à la surface des oxydes ont une capacité d'adsorption pour une gamme de pH comprise généralement entre 6 et 8 (Dzombak et Morel, 1990), tandis que les groupements fonctionnels de surface de la matière organique ont des capacités d'adsorption pour des valeurs de pH faibles à élevées (pH = 3-5, carboxyle ; pH = 9, amine ; pH = 10, hydroxyle) (Warren et Haack, 2001). Aussi la matière organique, du fait de la diversité de ces sites, aura potentiellement de fortes capacités d'adsorption sur un plus vaste domaine de pH que les oxydes de fer et manganèse.

La matière organique joue donc un rôle important dans le comportement et le transport des ETM entraînant ainsi un contrôle sur leur spéciation (Gardiner, 1976 ; Mantoura *et al.*, 1978 ; Tipping, 1994), leur biodisponibilité et toxicité (McKnight, 1981 ; Jones *et al.*, 1993).

I.3. Evaluation de la spéciation des métaux traces

La spéciation chimique d'un élément est définie comme l'ensemble de ses espèces chimiques présentes dans un milieu donné. Pour les métaux traces, sa détermination est délicate en raison des faibles concentrations des espèces impliquées. Quelle que soit la méthode utilisée, il s'agit de minimiser les éventuelles contaminations ainsi que la modification des équilibres générée par des étapes de séparation et/ou de préconcentration des espèces.

Différentes techniques analytiques ont été développées. Certaines reposent principalement sur la mesure de la concentration en métal libre ou complexé par un certain ensemble de ligands directement dans l'échantillon, d'autres sont basées sur la séparation physique ou chimique de certaines espèces avant une analyse du total.

Des codes de calcul thermodynamique permettent de déterminer une spéciation de façon indirecte en connaissant les conditions chimiques de la solution et les constantes d'équilibre des réactions pouvant s'y produire.

I.3.1. Techniques de séparation physique ou chimique

Les espèces chimiques sont partagées entre solution et phases solides. Le choix du seuil de coupure dissous / particulaire reste arbitraire (cf. § I.2.1.) et dépend plus des possibilités techniques de séparation que d'une réalité physique. La méthode la plus fréquemment utilisée est la filtration sur des filtres de 0,45 µm de porosité (Steinnes, 1983). Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé cette méthode facilement applicable sur le terrain, tout en connaissant ses limites. En effet, cette technique comporte quelques désavantages (Horowitz, 1995) :

- le temps de manipulation est important ;
- lorsque la concentration en matière en suspension est importante, l'obtention d'une quantité suffisante de particules peut prendre un certain temps entraînant un colmatage rapide des filtres ;
- une faible quantité d'échantillon solide collecté sur le filtre peut poser des difficultés analytiques (échantillon non homogène et sensibilité insuffisante de l'appareil de mesure) ;
- le colmatage peut entraîner une variation progressive de la porosité des membranes.

D'autres artefacts peuvent altérer les résultats de filtration. En effet, la fraction colloïdale est instable et sa structure peut être perturbée lors des phases d'échantillonnage, de stockage ou de fractionnement (Horowitz *et al.*, 1992 ; Buffle et Lepard, 1995a,b ; Stumm et Morgan, 1996).

L'étape de filtration peut également être la source d'une contamination et de processus de ré-oxydation et précipitation (Fe et Mn en particulier). Pour limiter le risque de contamination, des lavages à l'acide doivent être effectués au préalable. Cependant, l'utilisation d'un acide trop concentré peut entraîner une activation de la membrane qui devient alors adsorbante vis-à-vis des métaux dissous. Dans ce travail, un lavage abondant à l'eau ultrapure a été effectué pour chaque filtre sur le terrain.

D'autres techniques existent, telles que la dialyse, la centrifugation, l'ultrafiltration, les résines échangeuses qui permettent également de séparer plusieurs fractions en fonction de leur poids moléculaire (Salbu *et al.*, 1985 ; Bufflap et Allen, 1995 ; Ingri *et al.*, 2004).

I.3.2. Techniques non séparatives

Certaines techniques électrochimiques et notamment les techniques voltamétriques sont souvent utilisées pour estimer la complexation en solution des métaux (par exemple, Ag, As, Au, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Ti, et Zn) par la matière organique (Buffle, 1988). Elles permettent de différencier les espèces labiles, modérément labiles, peu labiles, stables ou inertes (Mota et Correia Dos Santos, 1995). La labilité traduit la facilité avec laquelle le complexe va se dissocier lorsqu'il est soumis à une perturbation. Le terme « labilité » est basé sur l'hypothèse d'équilibre entre les métaux libres et les complexes. Le dosage des espèces labiles d'un ion métallique correspond à la quantification de la fraction constituée de l'ion libre et des complexes qui peuvent se dissocier rapidement pour conduire au métal libre (Bard et Faulkner, 1983). La notion de labilité est une notion relative. Elle est dépendante des conditions de la mesure. La fraction de métal, qui dans les mêmes conditions expérimentales, n'est pas mesurée est constituée de complexes métalliques « inertes » et de la fraction de métal adsorbé à la surface de colloïdes (principalement de nature organique) (Campbell, 1995).

D'un point de vue expérimental (dans les conditions de mesure), la labilité d'une espèce est une compétition entre la vitesse de dissociation du complexe, la durée de la perturbation imposée et la vitesse à laquelle la mesure est effectuée (Peynot, 1989).

La labilité observée dépend de la technique électrochimique utilisée. Elle dépend de plusieurs facteurs tels que les propriétés cinétiques et thermodynamiques, le pouvoir de complexation du métal, les propriétés intrinsèques des ligands présents et les conditions expérimentales.

Parmi les méthodes électrochimiques, les techniques voltampérométriques (ou voltamétriques) basées sur l'interprétation des courbes intensité de courant – différence de potentiel obtenues pour une concentration donnée (Neubecker et Allen, 1983) se distinguent des techniques potentiométriques (électrodes spécifiques par exemple). A la différence des techniques voltamétriques, les électrodes spécifiques sont utilisées pour la mesure de la concentration en espèce libre uniquement. Elles sont nettement moins sensibles et ne permettent pas d'atteindre les concentrations naturelles en métaux traces.

Parmi les techniques voltamétriques, les analyses par redissolution anodique (ASV : Anodic Stripping Voltammetry) ou cathodique (CSV : Cathodic Stripping Voltammetry) permettent d'analyser simultanément différents métaux et ce à des concentrations très basses (10^{-9} - 10^{-10} M). Elles permettent également de caractériser la spéciation chimique du métal étudié dans des conditions expérimentales bien établies (Bard et Faulkner, 1983). Comme toutes techniques analytiques spécifiques, un certain nombre d'interférences et/ou contaminations doivent être minimisées, comme la formation de composés intermétalliques ou l'adsorption de substances organiques (Raspor et Valenta, 1988). Pour ce travail, une procédure de voltamétrie par redissolution anodique (ASV) a été utilisée, pour l'étude des capacités de complexation.

I.3.2.1. Analyse des métaux traces par ASV

Le principe des techniques voltamétriques est d'imposer un potentiel qui varie au cours du temps (balayage) et de mesurer en continu le courant induit. Le tracé d'une courbe intensité-potentiel ($i=f(E)$), appelée voltamogramme, permet d'identifier les espèces et de les quantifier. Plusieurs techniques existent. Ici, nous travaillerons par redissolution.

La méthode d'analyse par redissolution consiste à effectuer une étape de préconcentration des espèces chimiques à la surface de l'électrode de travail avant la mesure. La mesure qui suivra s'effectuera soit lors de l'oxydation des espèces chimiques (anodique : E croît), soit lors de la réduction des espèces chimiques (cathodique : E décroît). Ici, nous appliqueront une méthode de redissolution anodique avec une électrode de mercure à goutte pendante. L'étape de préconcentration correspond à l'imposition d'un potentiel suffisamment négatif pour que les différentes espèces recherchées soient réduites. La durée de cette étape (dépôt) permet de concentrer les espèces présentes en solution.

I.3.2.2. Principe de fonctionnement de l'ASV

I.3.2.2.1. Cellule de mesure et électrodes

Les mesures sont réalisées au sein d'une cellule électrochimique en verre (Figure I.7). La mesure par voltamétrie nécessite trois électrodes (travail, référence et auxiliaire) immergées dans la solution. Les électrodes, le système d'agitation, le tube de purge et celui du système d'ajouts de solutions-standards sont maintenus par un couvercle en téflon. L'électrode de travail utilisée est une électrode à micro-gouttes de mercure pendante (HMDE : Hanging Mercury Drop Electrode, surface de la goutte = $0,5 \text{ mm}^2$). L'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl/KCl, reliée à la solution par un pont salin. L'électrode auxiliaire (ou contre-électrode) se compose d'un métal chimiquement inerte dans les conditions d'analyse (ici en platine).

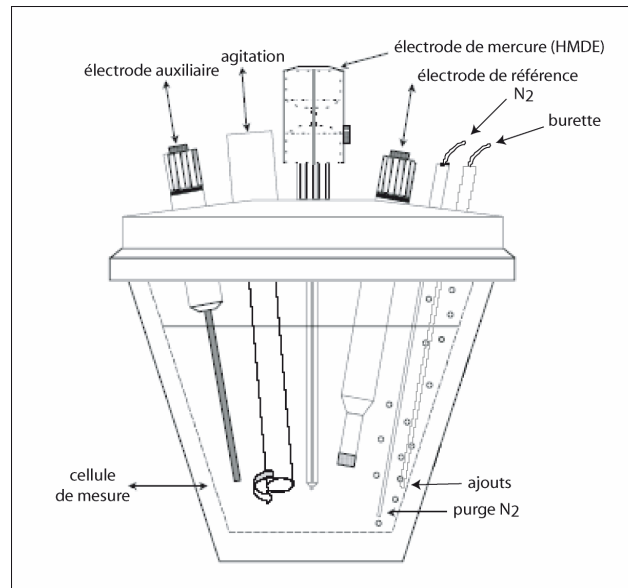
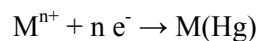


Figure I.7 : Schéma de la cellule voltamétrique (modifié d'après Garnier, 2004)

Alors que le potentiel est appliqué entre l'électrode de travail et celle de référence, on mesure le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Avant toute mesure, l'oxygène dissous est éliminé de la solution (afin d'éviter les interférences sur le polarogramme) en la purgeant à l'aide d'un gaz électro-inactif tel que l'azote.

I.3.2.2.2. Etape de dépôt – préconcentration

L'étape de dépôt permet de préconcentrer les espèces électro-actives. Elle consiste à amener le couple électrode de travail – électrode de référence à un potentiel plus négatif que le potentiel standard de réduction du métal à analyser, ceci afin de maximiser le nombre d'ions réduits. C'est une façon de favoriser la réaction, augmentant ainsi la vitesse de migration des ions depuis la solution jusqu'à la surface de l'électrode. Plus la durée est grande, plus il y aura d'ions accumulés. Cette étape se fait pendant une durée déterminée et dans des conditions expérimentales bien spécifiques, notamment en ce qui concerne l'agitation de la solution. A ce potentiel, le métal est réduit au niveau de l'électrode de mercure et s'accumule sous forme d'amalgame, suivant la réaction :

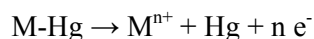


L'agitation mécanique de la solution est réalisée dans le but d'augmenter l'apport de cations métalliques vers l'électrode. Suivant la valeur du potentiel de dépôt appliqué, un ou plusieurs métaux pourront être analysés simultanément. La limite inférieure du potentiel est caractérisée par la formation d' H_2 et la limite supérieure est définie par l'oxydation de Hg^0 en Hg^{2+} ou Hg_2Cl_2 en présence de chlorure. La quantité de métal réduit et amalgamé à l'électrode est dépendante d'un certain nombre de paramètres. L'intensité de réduction du métal considéré, mesurée pendant l'étape de dépôt, est théoriquement constituée de trois composantes : la diffusion, la convection et la migration. L'ajout d'un électrolyte inactif (par exemple KNO_3) permet de contrôler la migration de cations et d'anions non électro-actifs et de limiter le courant de migration. La convection est dépendante de la vitesse d'agitation de la solution. Il s'agit donc de travailler à une vitesse constante durant les analyses pour obtenir des résultats reproductibles.

I.3.2.2.3. Etape de repos et de redissolution

Entre les étapes de dépôt et de redissolution, une étape de mise à l'équilibre est nécessaire pour que la distribution de la concentration en métal dans le mercure soit uniforme. Durant ce temps d'équilibre, d'une durée de quelques secondes, l'agitation est interrompue. Le potentiel est maintenu constant et la réduction du métal se poursuit.

L'étape de redissolution consiste en un balayage des potentiels vers des valeurs plus positives, linéairement, ou en utilisant d'autres formes potentiel-temps. Quand le potentiel atteint le potentiel standard d'un couple métal amalgamé - métal ionique, le métal considéré est réoxydé ; un signal de courant résultant de l'intensité de réoxydation est alors observé.



La hauteur obtenue pour un pic caractéristique d'un métal est proportionnelle à la concentration à la surface de l'électrode et donc à la celle dans la solution.

Parmi les différentes techniques électrochimiques (Figure I.8), la voltamétrie de redissolution anodique différentielle pulsée (DPASV, Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry) a été choisie pour ce travail.

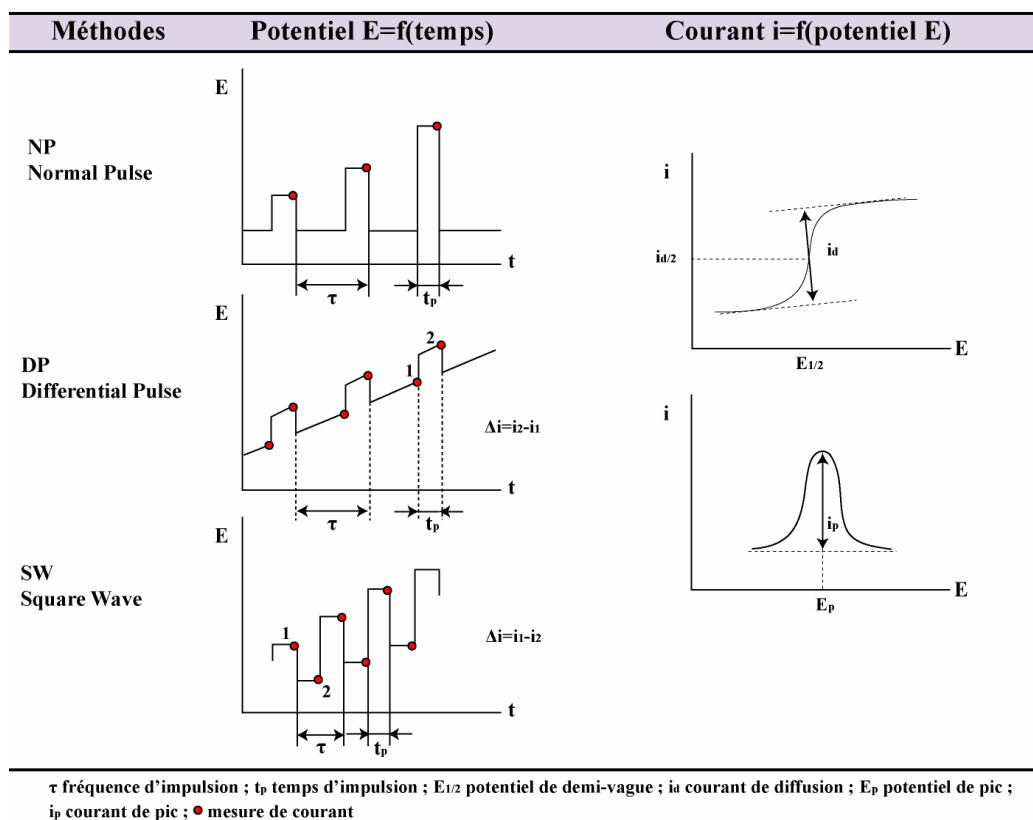


Figure I.8 : Caractéristiques des méthodes électrochimiques à impulsion (Monbet et Coquery, 2003).

Dans ce mode de balayage, des impulsions de potentiel d'amplitudes constantes sont surimposées au balayage linéaire de potentiel. Avant et à la fin de chaque impulsion, une mesure du courant est effectuée. Le voltamogramme est construit à partir du tracé de la différence entre ces deux mesures, en fonction du potentiel (Figure I.9). On parle alors de courant échantillonné. Le voltamogramme présentera un pic par espèce réoxydée.

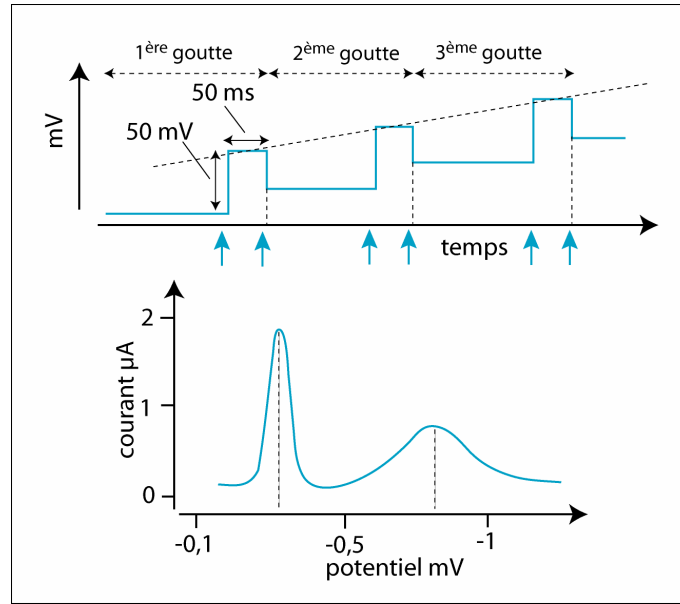
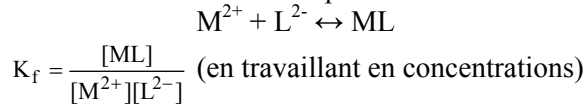


Figure 1.9 : Polarographie impulsionnelle différentielle. Exemple d'un dosage. Sur la rampe de tension sont figurés en bleu les instants où le courant est échantillonné (d'après Rouessac et Rouessac, 1997).

I.3.2.3. Capacité de complexation d'une solution

La capacité de complexation d'une solution est une mesure relative qui permet de quantifier le nombre de sites complexants accessibles (dans les conditions opératoires) aux cations métalliques présents dans les échantillons étudiés. Elle indique directement la quantité de sites [L] susceptibles de fixer des ions métalliques [M] en formant différents complexes stables ([ML], [ML₂], [MOHL], etc.). En considérant, a priori, que la forme [ML] est la plus fréquente, on peut alors déterminer une constante de stabilité globale apparente ou conditionnelle correspondant à la réaction :



Les mesures de capacité de complexation impliquent la titration des ligands présents dans l'échantillon par ajouts d'ions métalliques. Plusieurs méthodes permettent de réaliser ces mesures : la voltampérométrie, la potentiométrie à électrode sélective, l'échange d'ions sur résines, etc. (Florence, 1982). Des études ont montré l'intérêt d'utiliser la voltampérométrie pour la détermination des capacités de complexation pour différents métaux (Nürnberg, 1984). C'est cette technique que nous utiliserons.

I.3.3. Codes de calcul thermodynamique

Des codes de calcul thermodynamique peuvent être utilisés pour estimer les proportions des différentes formes chimiques d'un élément en solution. En considérant que le milieu est à l'équilibre global, la concentration de chaque espèce est calculée à partir de constantes thermodynamiques. Cette approche nécessite la connaissance des principaux paramètres physico-chimiques de l'échantillon, la concentration totale de l'élément étudié ainsi que celle des principaux composés pouvant réagir avec lui. De nombreux codes de calcul existent. MINTEQA2, MINEQL+, WHAM, PHREEQC, HYDRA/MEDUSA font partis de ceux les plus utilisés pour la spéciation en solution.

Notre choix s'est porté sur le logiciel de calcul de spéciation PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) qui nous permettra d'estimer la distribution des espèces du cadmium, cuivre, plomb et zinc en tenant compte des caractéristiques physico-chimiques de chacun des échantillons étudiés.

CHAPITRE II

Présentation du site d'étude

CHAPITRE II

Présentation du site d'étude

Les caractéristiques géologiques, topographiques, pédologiques, hydrologiques et humaines de la région et plus particulièrement du secteur d'étude, sont présentées dans ce chapitre. La connaissance de ces facteurs permettra de déterminer leur influence sur la nature et la distribution des sols, et donc sur leurs propriétés chimiques et minéralogiques.

II.1. Situation géographique

Le site d'étude est situé à l'extrémité nord du Massif Central (France), dans la partie nord du plateau d'Aigurande, au sud-ouest de la ville de La Châtre (Indre). Plus précisément, il est situé près du lieu-dit La Cour, à 3 km du bourg de Chassignolles. Le plateau d'Aigurande constitue un pays de transition entre le Bassin Parisien au nord et le Massif Central au sud (Figure II.1).

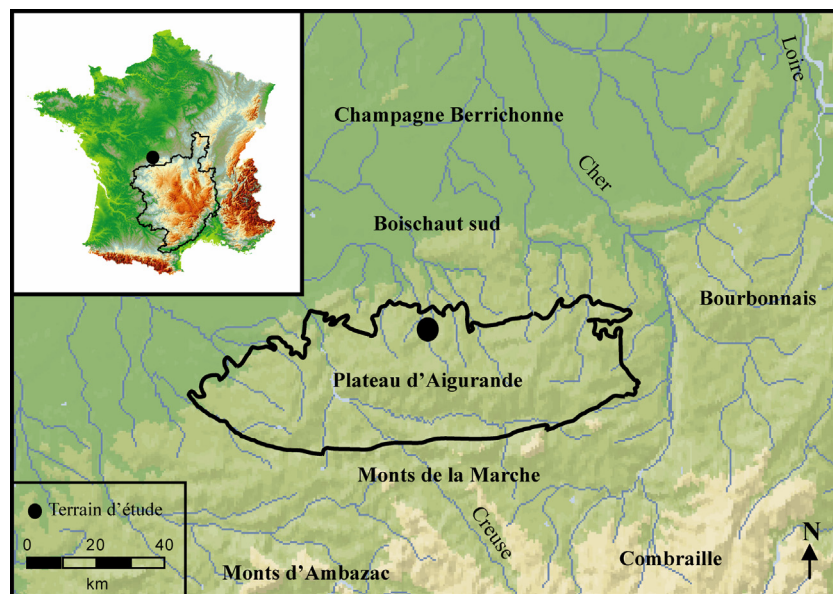


Figure II.1 : Localisation géographique de la région étudiée (modifié d'après Salvador-Blanes, 2002)

II.2. Contexte topographique

Le plateau d'Aigurande est une pénéplaine d'une altitude maximale de 500 m, limitée : au sud, par un talus formé par les monts de la Marche ; à l'est, par la vallée du Cher ; au nord et à l'ouest, par les plaines du Bassin Parisien. Des dénivelés importants sont observés (Figure II.2) car le plateau est entaillé par un réseau de vallées profondément encaissées.

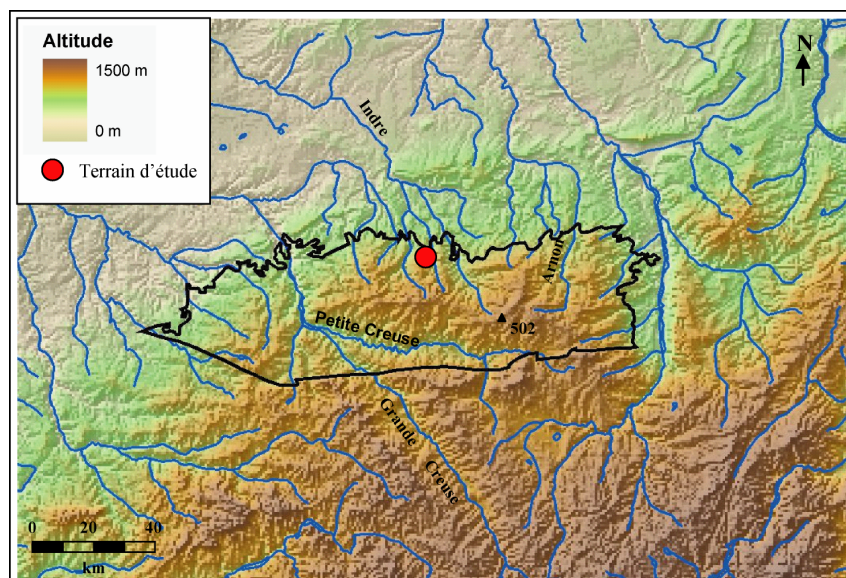


Figure II.2 : Topographie et réseau hydrographique du plateau d'Aigurande (DMA, 1992 ; BRGM, 1996).

Le secteur étudié notamment par Salvador-Blanes (2002), d'une surface de 10 ha, est à une altitude variant de 280 à 300 m (Figure II.3a). Il est situé à l'ouest du ruisseau de la Couarde. La topographie du versant indique la présence de deux types de modelés (Figure II.3b) : la partie est est caractérisée par un versant fortement incisé par le cours d'eau (zone 1 convexe) ; la partie ouest est caractérisée par des pentes plus douces ceinturant une zone de bas-fond constituant une tête de vallon (zone 2 concave). Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement à la partie ouest de ce secteur.

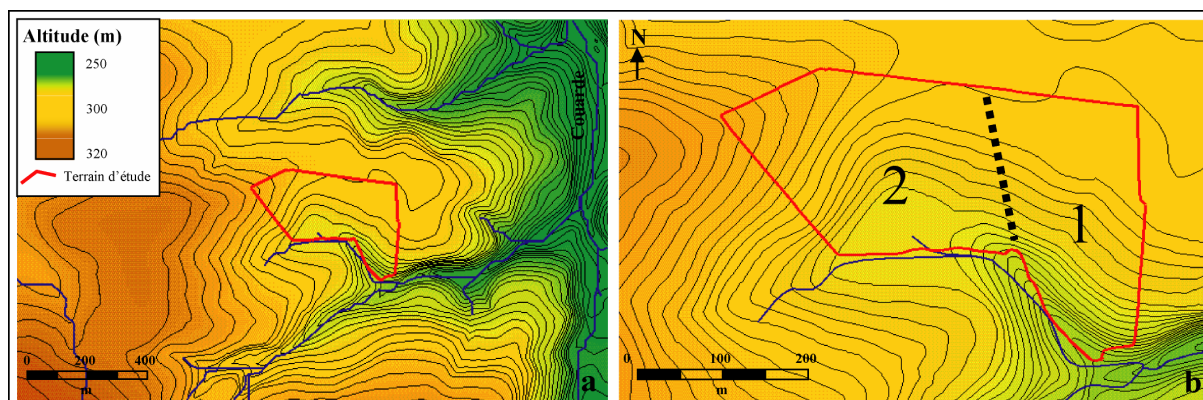


Figure II.3 : Topographie et réseau hydrographique (a) autour du versant étudié, (b) du versant étudié (1 : zone convexe, 2 : zone concave) – Isohyse équid. a : 2 m, b : 1 m (Salvador-Blanes, 2002, d'après IGN, 1996).

II.3. Contexte géologique

II.3.1. Géologie du plateau d'Aigurande

Le plateau d'Aigurande, d'une superficie de 2500 km², constitue un contrefort cristallin du Massif Central. Il est limité (Figure II.4) : au nord et à l'ouest par les formations sédimentaires du Bassin Parisien qui reposent sur le socle métamorphique ; au sud par une zone de cisaillement (alignée d'est en ouest) qui marque la limite avec les domaines granitiques de la Marche et de Guéret ; et à l'est, par le fossé du Cher.

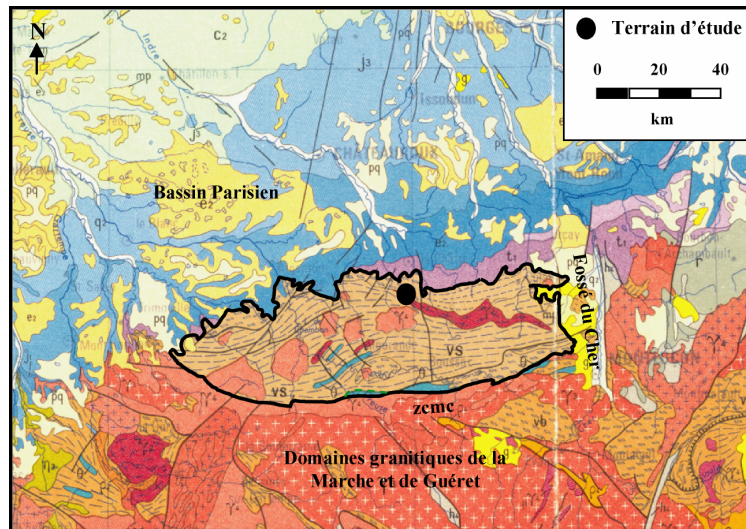


Figure II.4 : Contexte géologique du plateau d'Aigurande (zcmc : zone de cisaillement de la Marche-Combrailles) (Salvador-Blanes, 2002, d'après BRGM, 1980)

Les formations métamorphiques du plateau d'Aigurande (gneiss, micaschistes, amphibolites, leptynites, etc.) sont issues de formations initialement sédimentaires et magmatiques qui ont été mises en place au cours d'une période essentiellement Cambrienne (Cohen-Julien *et al.*, 1998).

Des traces plausibles d'un épisode de métamorphisme de haute pression, datant du Silurien (440 à 400 millions d'années), sont observées au sein du plateau. Au Dévonien (400 à 360 Ma), la collision entre les plaques africaine et européenne a entraîné la superposition d'unités très métamorphiques sur des unités moins métamorphiques (Bouchez et Jover, 1986). Quatre unités structurales empilées peuvent être distinguées (Figure II.5).

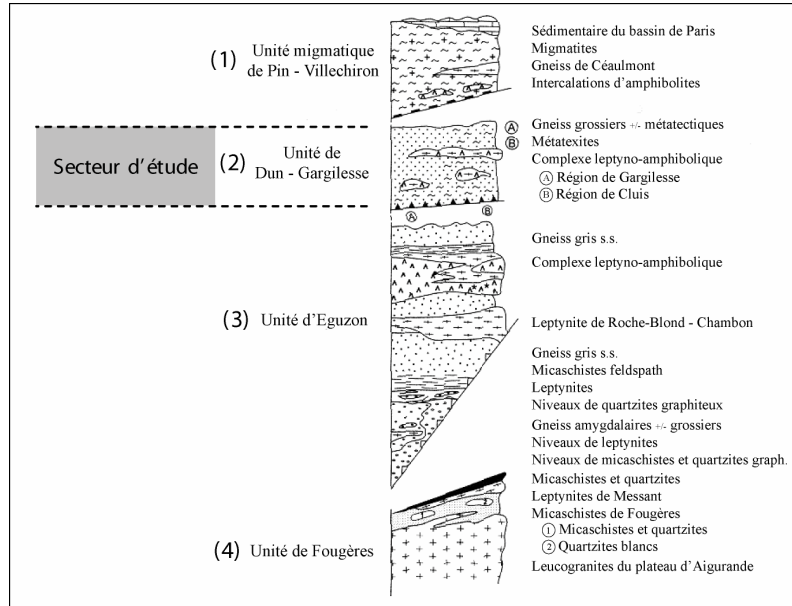


Figure II.5 : Colonne lithostructurale du plateau d'Aigurande (modifié d'après Quenardel et Rolin, 1984)

(1) Unité du Pin-Villechiron, migmatitique, située au sommet de la pile lithologique (2) Unité de Dun-Gargillesse, unité gneissique dans laquelle s'intercale le complexe leptyno-amphibolique (3) Unité d'Eguzon, essentiellement gneissique (4) Unité de Fougères, micaschisteuse

A la fin du Dévonien, dès le Carbonifère inférieur, un système de faille s'est mis en place, constituant une zone majeure de cisaillement au sud du plateau (Cohen-Julien *et al.*, 1989a). Une série de massifs granitiques, situés dans l'axe du plateau, a également été mise en place (Rolin et Quenardel, 1982).

Le tertiaire est marqué par une puissante phase d'altération. Sur le plateau, de nombreuses déformations postérieures au Paléozoïque sont observées (Lerouge et Quenardel, 1985), notamment un effondrement relatif par rapport à la chaîne de la Marche située au sud (Cohen-Julien *et al.*, 1989a). Le plateau est largement recouvert par un manteau d'altérites à l'exception des zones les plus pentues.

II.3.2. Géologie du secteur d'étude

La nature des roches présentes sur le secteur d'étude joue un rôle essentiel dans la composition chimique des sols. Les roches-mères constituent en effet le stock chimique initial (Pickering, 1986).

Le secteur d'étude est situé au nord du plateau d'Aigurande, à 4 km au nord des affleurements du pluton granitique du Crevant et à 2 km au sud des premières formations triasiques du Bassin Parisien (Figure II.6). La quasi-totalité du secteur est recouverte par le manteau d'altérites.

Les formations observées appartiennent à l'Unité de Dun-Gargillesse (Fraisie *et al.*, 1987). Cette unité correspond à deux formations principales issues de roches sédimentaires et magmatiques mises en place au Cambro-Ordovicien (Cohen-Julien *et al.*, 1989b), à savoir :

- un ensemble de gneiss issu de roches sédimentaires détritiques,
- des intercalations de niveaux d'amphibolites et de leptynites (complexe leptyno-amphibolique) issus du métamorphisme des roches magmatiques acides et basiques.

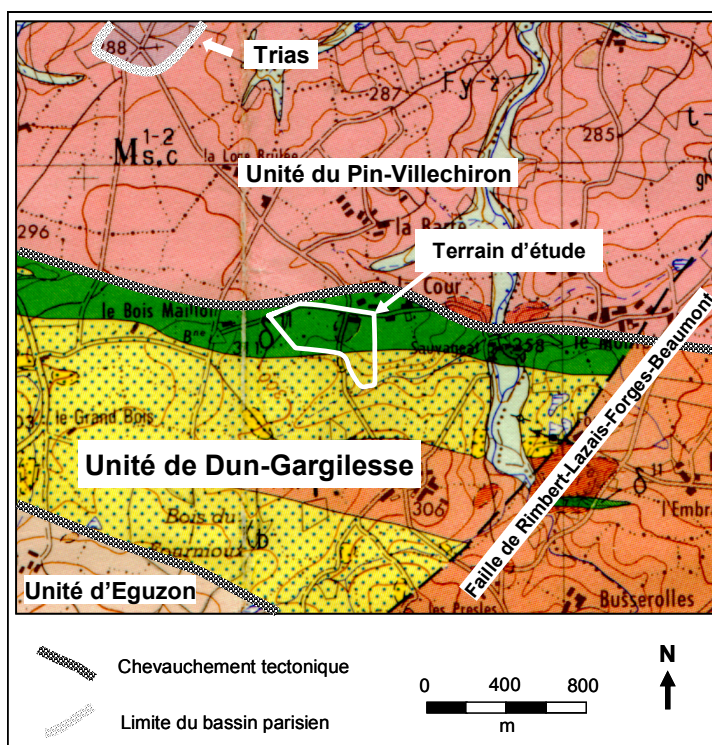


Figure II.6 : Contexte géologique du secteur d'étude (modifié d'après Fraisie *et al.*, 1986)

Le plateau d'Aigurande présente une structure géologique complexe. Le substrat correspond à deux grands ensembles de roches : le complexe Leptyno-Amphibolique, issu du métamorphisme de roches magmatiques (granites et basaltes) ; et les gneiss, issus de roches sédimentaires détritiques (grauwackes).

II.4. Occupation du sol

L'intérêt d'étudier l'occupation du sol est de déterminer si certains facteurs anthropiques auraient pu avoir un impact significatif sur les propriétés chimiques naturelles des sols.

Le site est caractérisé par une implantation humaine faible et un réseau de voies de communication se limitant à des voies communales à circulation très faible. Une carrière est présente à 1 km à l'est de la zone d'étude et ne semble pas être une source de pollution en termes d'apports atmosphériques. Les impacts anthropiques autres qu'agricoles sont négligeables (Salvador-Blanes, 2002).

Les parcelles d'étude (Figure II.7) sont aujourd'hui sous prairie, après avoir été jusque vers 1980 des terres labourées (pâtures et cultures vivrières) ou des prés.

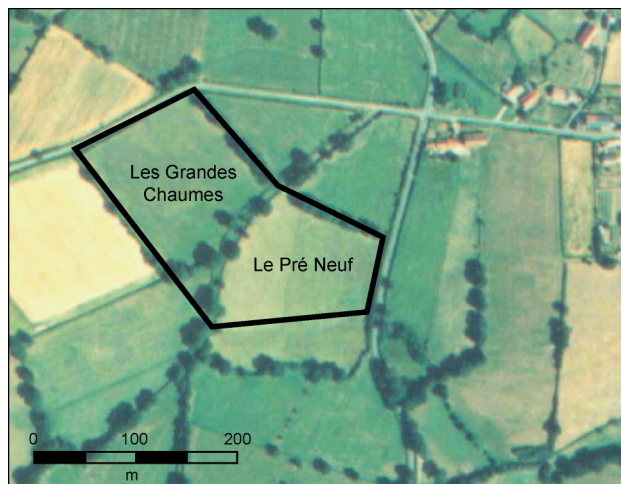


Figure II.7 : Parcellaire du secteur d'étude (Salvador-Blanes, 2002, d'après IGN, 1994)

Elles étaient épisodiquement amendées et fertilisées. Les apports exogènes de nature agricole étaient du lisier de bovins et des amendements / fertilisants (engrais azotés, phosphatés, potassiques, calciques). Les engrais de ferme apportés par les bovins contenaient des teneurs très faibles en éléments traces (Cr et Co) considérées comme négligeables en regard du stock de métaux traces présents naturellement dans les sols (cf. § II.5.2.2.1. Tableau II.1). L'activité agricole sur le terrain d'étude est extensive, et les pollutions autres que diffuses sont considérées comme absentes (Salvador-Blanes, 2002).

II.5. Types de sols

Les propriétés des sols sont essentiellement liées (Pédro et Delmas, 1970) :

- à la nature de la roche-mère,
- au degré d'altération au niveau des altérites,
- éventuellement à l'existence de matériaux de couverture.

II.5.1. Sols observés dans la zone d'étude

Les sols du plateau d'Aigurande sont caractérisés par une pédogenèse jeune, essentiellement des Rankosols¹ et une série de Brunisols² formés au sein d'altérites plus ou moins épaisses.

Un état des connaissances sur les types de sols observés dans la zone d'étude a été réalisé dans les travaux de Salvador-Blanes (2002). Ainsi, les pentes les plus fortes (à proximité du ruisseau) sont caractérisées par des Lithosols³ ou Rankosols d'érosion ; les pentes plus douces, par des Brunisols ; et en position basse de tête de talweg, ont été observés des Planosols. Ces études pédologiques ont

¹ Sols à horizon humifère bien formé surmontant directement une roche-mère cohérente. Ils sont formés soit lors de l'érosion sur fortes pentes de roches dures et acides (par exemple granites), soit lorsque le climat est froid et humide.

² Sols caractérisés par la formation d'un horizon d'altération, coloré en brun par les oxydes de fer liés à l'argile. Ce type de sol est rencontré sur des matériaux non calcaires ou préalablement décarbonatés bénéficiant d'un climat tempéré.

³ Sols très peu épais (< 10 cm) limité en profondeur par une roche dure continue dont les fragments peu altérés constituent l'essentiel du profil.

permis la mise en évidence de séquences de sols. Une toposéquence a été réalisée sur les parcelles du Pré Neuf et des Grandes Chaumes, caractérisée par 6 fosses (P5 à P10) (Figure II.8). Ces fosses ont été creusées le long du versant, dans le but de décrire la variabilité des sols. Le terrain présente une pente concave avec une pente moyenne de 5% orientée vers le sud-est (longueur de versant de 290 m, dénivellation totale de 15 m). Deux haies et un chemin séparent les 2 parcelles.

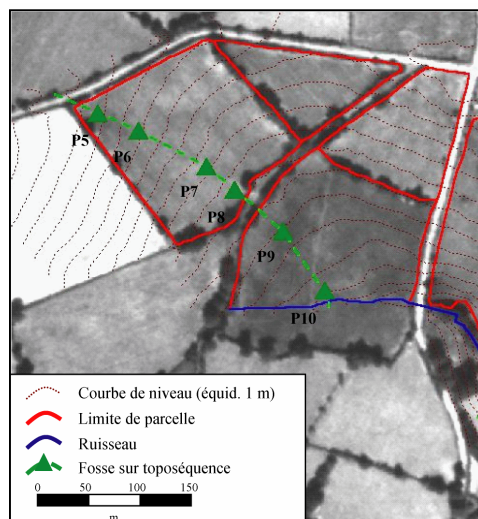


Figure II.8 : Localisation de la toposéquence (Salvador-Blanes, 2002)

Ces 6 fosses sont classées en trois groupes : les fosses P5 et P6 de la zone amont développées dans la zone du complexe Leptyno-Amphibolique ; la fosse P7 caractéristique d'un sol peu évolué dans la zone des gneiss ; et les fosses P8 à P10 présentant des sols complexes de la zone des gneiss.

II.5.2. Sols observés dans la zone des gneiss

La suite de ce travail concerne plus particulièrement les sols (Planosols) développés sur la zone des gneiss. En effet, des piézomètres ont été placés au niveau des fosses P8, P9 et P10 de la manière suivante (figure II.9) : Fosse P8, piézomètres 1a et 1b ; Fosses P9 et P10, piézomètres 2a/2b et 3a/3b respectivement.

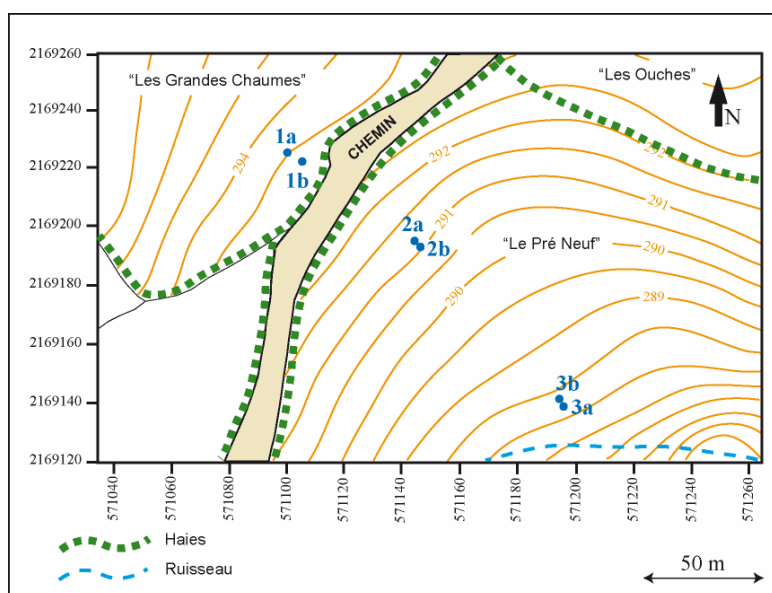


Figure II.9 : Secteur d'étude et localisation des prélèvements effectués (piézomètres 1, 2 et 3). Les coordonnées sont de type métriques Lambert (modifié d'après Albéric, soumis)

II.5.2.1. Morphologie des fosses P8, P9 et P10

Ces trois fosses présentent des sols complexes de la zone des gneiss. Elles ont sensiblement la même morphologie. La fosse P8 est située en partie basse de la parcelle « Les Grandes Chaumes », en amont de la haie. Les fosses P9 et P10 sont localisées dans la parcelle « Le Pré Neuf », la fosse P10 étant située à moins de 10 m du ruisseau (Figure II.10).

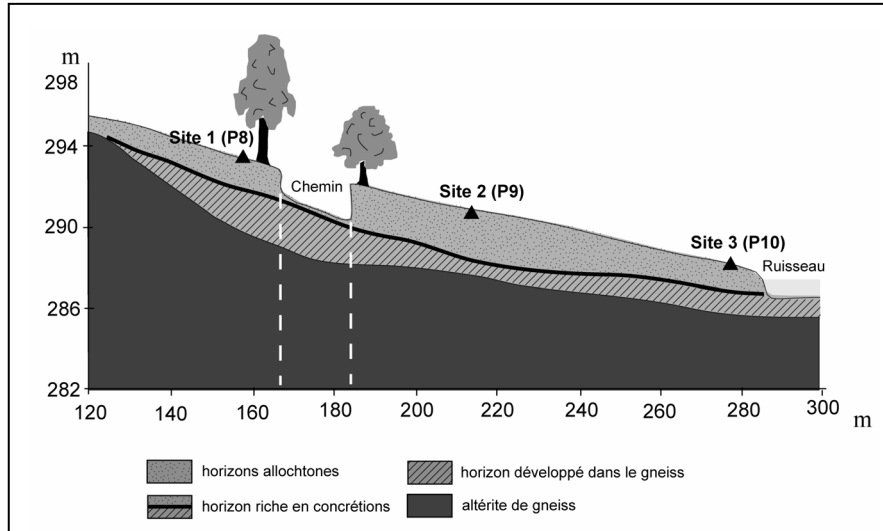


Figure II.10 : Profils pédologiques de la zone des gneiss de la toposéquence à pente concave (modifié d'après Cornu et al., 2005). Echelle verticale fortement exagérée.

Les 3 profils présentent une succession d'horizons.

- horizon de surface A, L : horizon de labour limono-sableux (14% d'argile) à charge moyenne en éléments grossiers (fosse P8) ; horizon organo-minéral, argilo-limoneux (31 et 36% d'argile), riche en matière organique et sans aucun élément grossier (fosses P9 et P10)
- horizon E progressivement plus clair
- horizon Ea clair à charge caillouteuse importante à très importante, associée à de nombreuses concrétions d'oxyhydroxydes de fer et manganèse. Ce niveau concrétionné, lié à la dégradation géochimique des minéraux argileux du sol, est situé à la base d'un horizon éluvial qui s'est développé au-dessus d'un plancher argileux peu perméable. Cette barrière a induit une circulation latérale des eaux du sol, caractéristique principale d'un Planosol. La profondeur d'apparition du niveau concrétionné varie de 30 à 110 cm selon les zones du secteur étudié.
- horizon d'altération S argileux très bien structuré, modérément micacé, à rares éléments grossiers (sauf P10)
- altérite micacée C

Les trois profils de sol sont présentés dans les figures II.11, II.12 et II.13 (modifié d'après Salvador-Blanes, 2002).

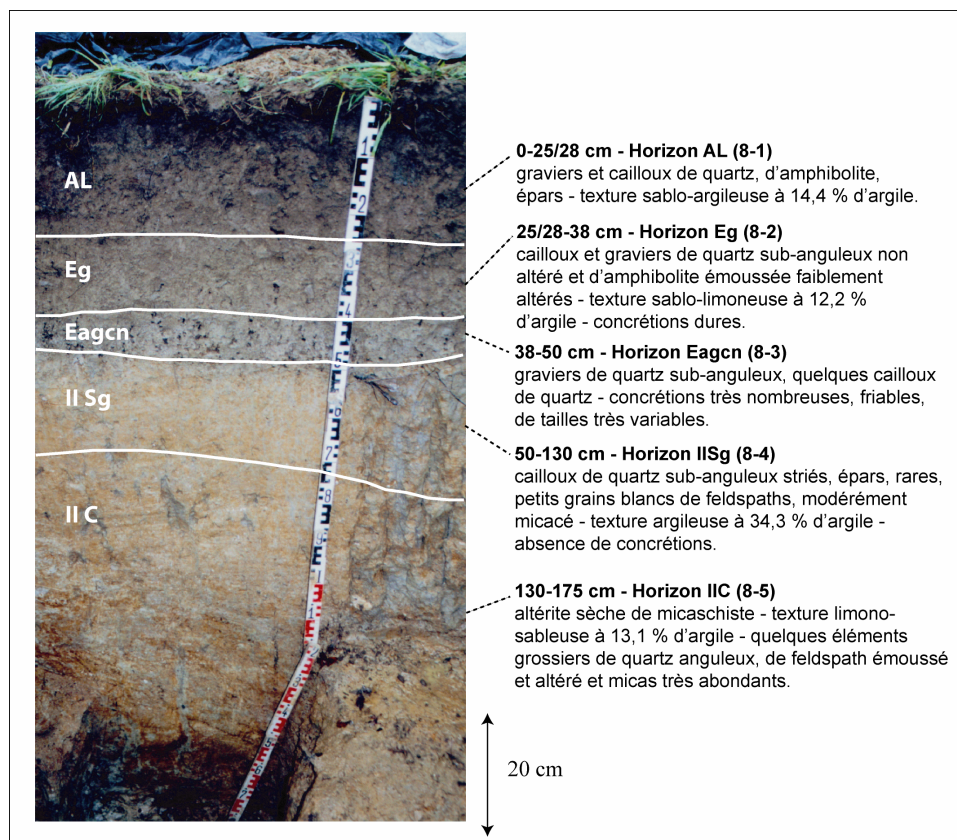


Figure II.11 : Profil P8 – Planosol typique cultivé, issu de micaschiste, subsaturé, calcique en surface, magnésique en profondeur.

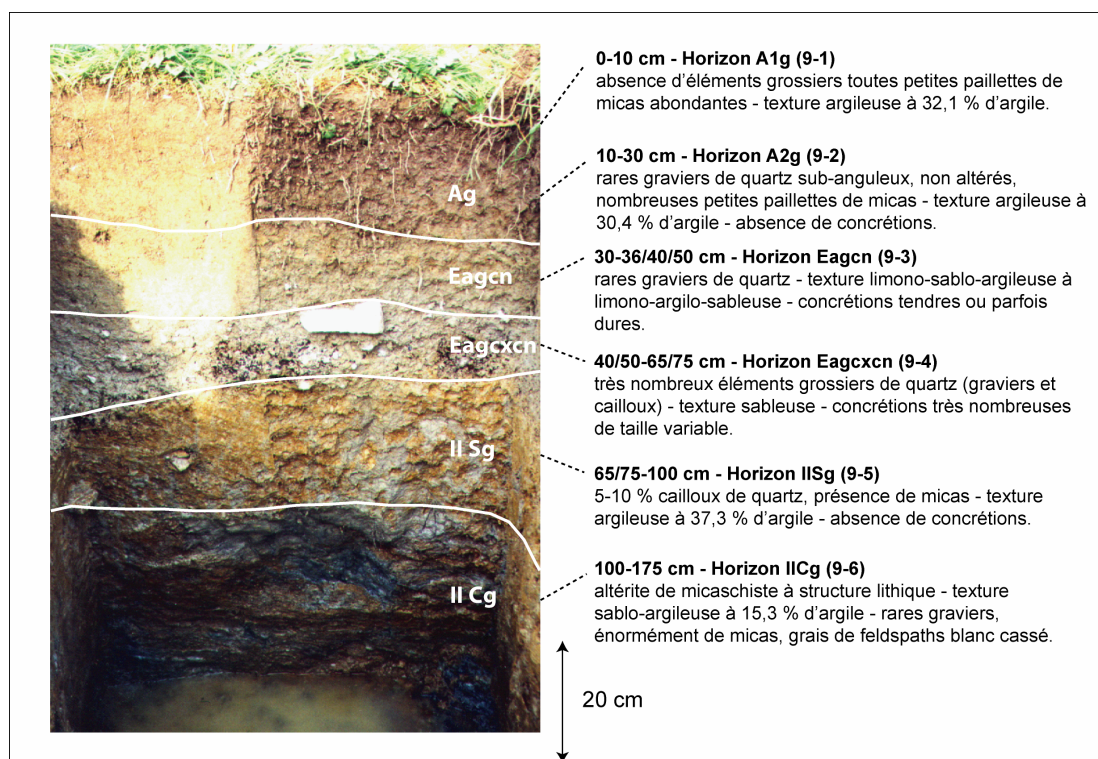


Figure II.12 : Profil P9 – Planosol typique rédoxique issu de micaschiste, subsaturé, calcimagnésique en surface, magnésique en profondeur.

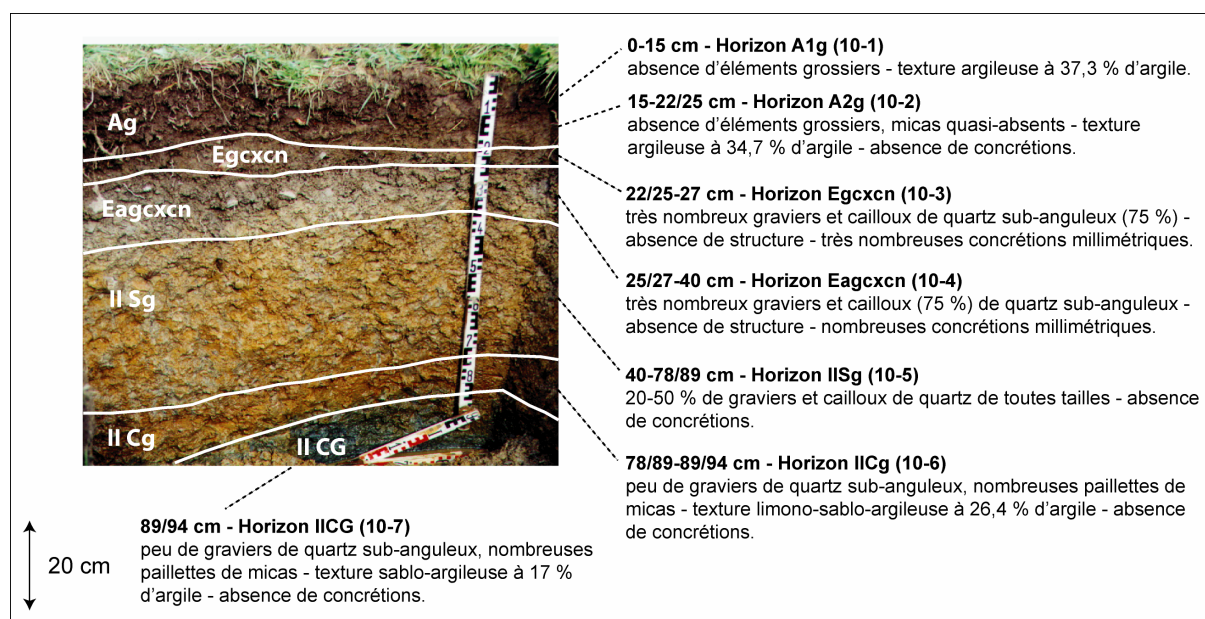


Figure II.13 : Profil 10 – Planosol typique réductique issu de micaschiste, subsaturé, calcimagnésique en surface, magnésique en profondeur.

II.5.2.2. Analyses physiques, chimiques et minéralogiques des sols étudiés

Les résultats de ces analyses sont issus de travaux antérieurs (Salvador-Blanes, 2002 ; Deschatrettes, 2000 et 2001 ; Cornu *et al.*, 2005). Les sols étudiés sont des Planosols typiques à caractère plus ou moins hydromorphe, développés dans la zone des gneiss. Les Planosols sont des sols appauvris, caractérisés par un changement brusque et sub-horizontale de texture entre les horizons supérieurs et les horizons argileux sous-jacents et également par des conditions hydriques particulières.

La formation des Planosols du Bois Maillot est liée à l'arrivée d'une couverture colluvionnaire argilo-limono-sableuse sur des altérites argileuses de micaschistes (Salvador-Blanes, 2002). Au contact avec l'horizon imperméable s'est formé un horizon concrétionné riche en oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Un des intérêts de ce travail est de déterminer l'influence de la nature de cet horizon riche en concrétions sur la composition des solutions du sol.

II.5.2.2.1. Composition chimique et minéralogique

L'étude sur la composition minéralogique du substrat montre que les gneiss (roches riches en silice) sont caractérisés par une forte proportion de quartz à laquelle sont essentiellement associés des feldspaths (de type orthose $\text{Si}_3\text{AlO}_8\text{K}_{0,8}\text{Na}_{0,1}$ et plagioclase $\text{Si}_3\text{AlO}_8\text{Na}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}$), et également des micas (de type biotite $\text{K}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2)$ et/ou muscovite $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al}_{10}(\text{OH})_2)$). La proportion de quartz / feldspaths potassiques représente plus de 80 % des minéraux de la roche, les micas et plagioclases représentent chacun 5 % des minéraux (Salvador-Blanes, 2002).

L'étude de la composition des phases minérales majeures au sein des horizons étudiés (Deschatrettes, 2001) montre la présence de quartz, feldspaths (potassiques et plagioclases sodiques), micas (uniquement des muscovites) et argiles (smectites, illites, kaolinites).

Le dosage des teneurs de certains éléments majeurs (Tableau II.1) dans les différents horizons de sol montrent une composition chimique variable, caractérisée par une grande richesse en Si, des teneurs faibles en Ca (dues à l'absence de minéral porteur de Ca), et des teneurs relativement élevées en K. Des teneurs en Ca plus importantes dans certains horizons de sol sont néanmoins discutables. En effet, des travaux plus récents (Salvador-Blanes *et al.*, 2001) ont montré, dans les horizons de surface 8-1 et 8-2 (fosse P8), la présence d'amphiboles (minéraux riches en Ca) saines (10% de la fraction sableuse)

et de cailloux d'amphibolite non présents dans les horizons d'altérites. Cette observation témoigne d'un apport en aval, depuis la zone amont (zone du complexe Leptyno-Amphibolique) de minéraux non altérés dans les horizons pédologiques, et donc d'une allochtonie partielle du matériau de surface. La zone au niveau du site 1 (fosse P8) représente une zone de transition entre les domaines amphibolique et gneissique (Salvador-Blanes *et al.*, 2001).

Tableau II.1 : Teneurs en éléments majeurs, en métaux traces et matière organique dans les différents horizons de sol pour les profils P8, P9 et P10 (Salvador-Blanes, 2002).

Horizons	Si (g/100g)	Al (g/100g)	Ca (g/100g)	K (g/100g)	Mg (g/100g)	Na (g/100g)	MO (g/100g)	Na (g/100g)
8-1	33,2	5,6	1,1	1,2	0,6	0,5	2,2	0,5
8-2	34,1	5,8	1,1	1,3	0,6	0,6	1,2	0,6
8-3	35	5,7	0,6	1,6	0,4	0,4	n.d.	0,4
8-4	26,9	9,6	0,5	2,4	1,3	0,5	0,4	0,5
8-5	27,3	9,1	0,5	2,7	1,3	0,4	0,2	0,4
9-1	28,8	6,8	1,0	1,4	0,7	0,5	6,4	0,5
9-2	30,5	7,3	1,0	1,5	0,7	0,6	3,2	0,6
9-3	35,2	6	0,7	1,7	0,4	0,5	n.d.	0,5
9-4	35	6,1	0,4	1,4	0,3	0,4	n.d.	0,4
9-5	32,1	9	0,4	1,9	0,9	0,4	0,2	0,4
9-6	28,1	8,8	0,4	2,7	1,3	0,4	0,1	0,4
10-1	25,7	6,5	1,0	1,5	0,6	0,5	12,2	0,5
10-2	27,6	7	0,9	1,5	0,6	0,5	7,6	0,5
10-3	31,9	6,1	0,6	1,5	0,4	0,4	n.d.	0,4
10-4	32,9	6,9	0,4	2,0	0,4	0,5	n.d.	0,5
10-5	27,4	8,7	0,5	1,8	0,9	0,5	n.d.	0,5
10-6	29,9	7,8	0,6	1,7	0,9	0,5	0,2	0,5
10-7	29,2	8,3	0,7	1,8	1	0,5	0,2	0,5

Horizon blanchi
 Horizon concrétionné
 MO : Matière organique (n.d. : non déterminé)

La réalisation de profils chimiques (Figures II.14 et II.15) des fosses P8, P9 et P10 (Deschatrettes, 2000 ; Cornu *et al.*, 2005) a permis de mettre en évidence, pour les trois sites, des teneurs significativement plus importantes en fer, manganèse, cobalt et plomb dans l'horizon concrétionné par rapport aux horizons supérieurs. Par contre les stocks en aluminium, chrome et zinc sont appauvris par rapport aux stocks des horizons supérieurs.

Concernant le cuivre et le nickel, les teneurs sont différentes entre l'horizon concrétionné et les horizons supérieurs suivant le profil considéré.

L'horizon de contact entre le plancher argileux et les horizons perméables supérieurs constitue une zone de concentration des oxyhydroxydes et de certains ETM qui semblent s'y fixer préférentiellement. Cet horizon de sol est caractérisé par des conditions favorables à la précipitation d'éléments en solution (issus des horizons supérieurs) sous forme de concrétions ou de ciment intergranulaire.

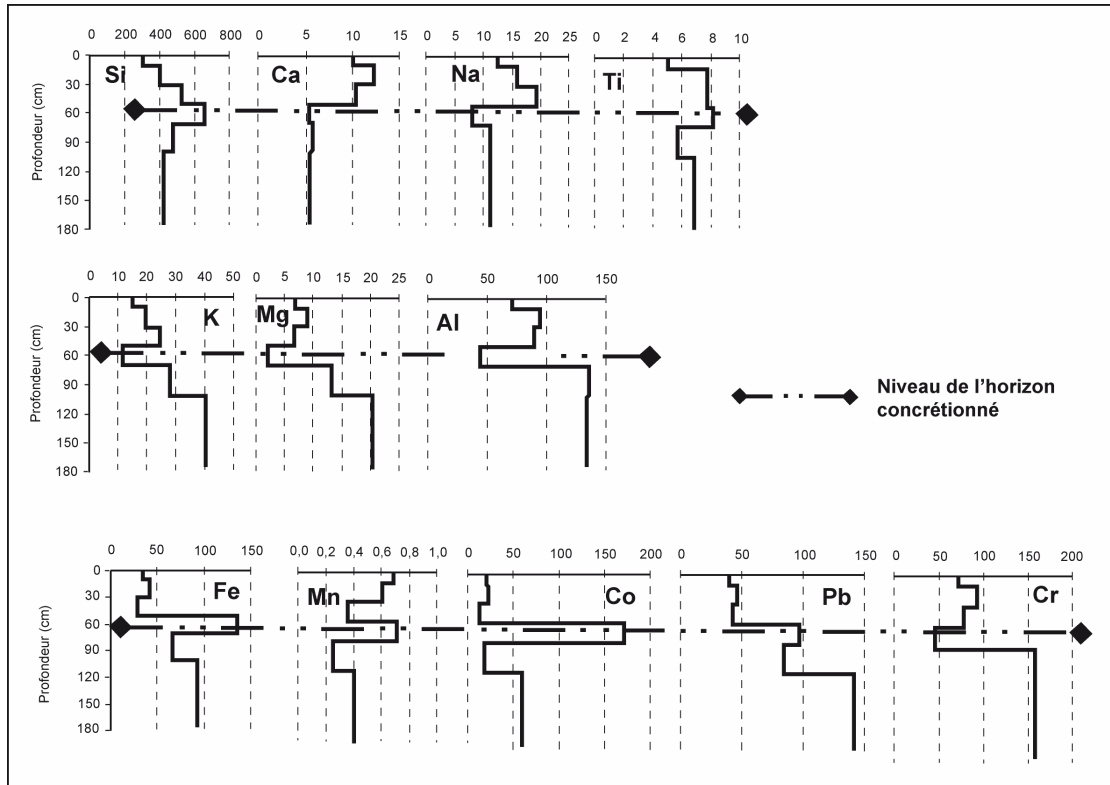


Figure II.14 : Répartition dans le profil de la fosse P9 (site 2) de plusieurs éléments chimiques (Teneurs exprimées en kg/m^2 pour les majeurs et en g/m^2 pour les traces) (d'après l'étude de Deschatrettes, 2000).

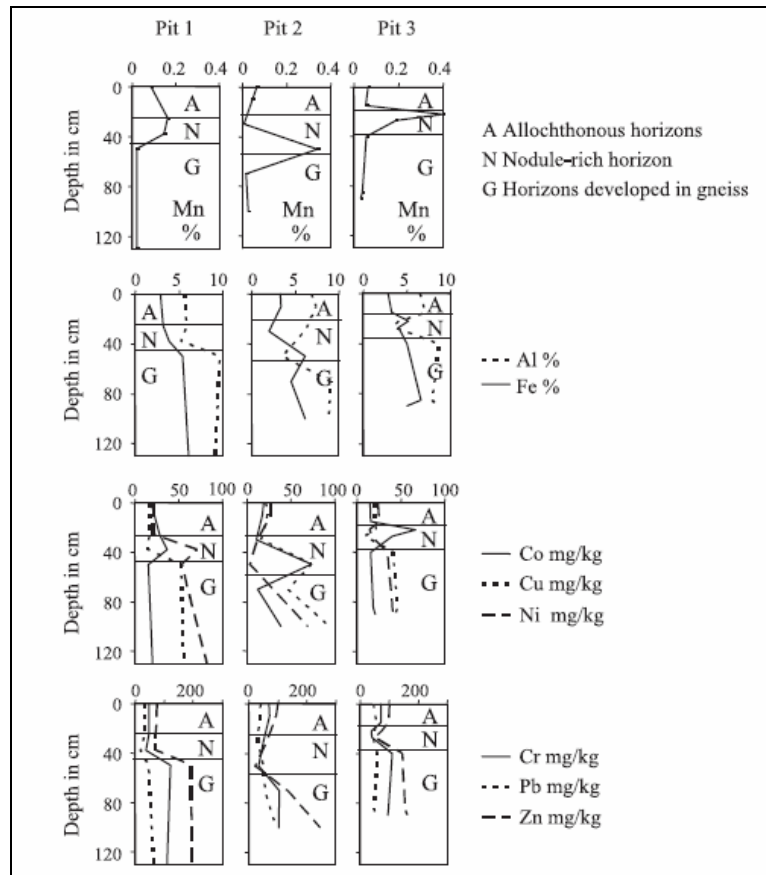


Figure II.15 : Profils chimiques des trois fosses P8, P9 et P10 (Pit 1 = P8 ; Pit 2 = P9 ; Pit 3 = P10) – A : horizons allochtones, N : horizon concrétionné, G : horizon développé dans les gneiss (d'après Cornu et al., 2005).

II.5.2.2.2. Caractérisation des différents objets au sein de l'horizon concrétionné

L'étude de Deschatrettes (2000) sur les horizons concrétionnés des fosses P9 et P10 (respectivement sites 2 et 3 dans notre travail) a permis de mettre en évidence un certain nombre de résultats. Une étape de tamisage de l'échantillon brut de sol a été effectuée pour séparer différentes fractions : < 1 mm ; entre 1 et 2 mm ; > 2 mm. Les échantillons ont également été analysés par diffractométrie des rayons X (DRX) afin de déterminer la nature des minéraux cristallisés. Les résultats du tamisage montrent que les fractions granulométriques > à 2 mm représentent entre 60 et 73% de cet horizon et mettent donc en évidence l'importance des fractions graviers. Les analyses DRX ont montré la présence de goethite et de ferrihydrite.

L'horizon concrétionné est composé d'une partie indurée et d'une zone non indurée. Des observations en microscopie optique ont également été réalisées sur la partie indurée (lame mince). Quatre phases principales ont été mises en évidence : présence de grains ; matrice claire ; matrice plus foncée et concrétions ovoïdes (oxyhydroxydes).

- Les grains du squelette

Ils sont constitués de phénocristaux (lithoclastes, composés de quartz polycristallins et micas altérés, et quartz polycristallins déformés) et de grains de tailles inférieures (quartz, feldspaths potassiques [orthose] et plagioclases, micas [biotite, muscovite, séricite]).

- La matrice claire

Elle est composée de particules très fines (< 1µm) de type minéraux argileux.

- Les oxyhydroxydes

De plusieurs types, ils constituent le ciment plus ou moins foncé qui entoure les grains dans la matrice sombre et dans les concrétions. Leurs compositions évoluent entre quatre pôles, un ferreux, un manganésifère, un silico-alumineux et un titanifère. Les teneurs en éléments traces sont très hétérogènes et plus importantes que dans les autres constituants de l'horizon. Le cobalt semble être principalement associé aux oxyhydroxydes riches en manganèse, tandis que le chrome semble être associé aux oxyhydroxydes riches en titane (Deschatrettes, 2000). D'autres études (Cornu *et al.*, 2005) ont porté sur la caractérisation de la nature de ces oxydes formés au sein du ciment et sur le comportement des différents éléments présents. Le Cu est en association avec les oxydes de fer sous forme cristalline (probablement de la goethite), et le Zn est présent dans la goethite mais également dans les oxydes de fer moins bien cristallisés (ferrihydrite probablement).

Dans son étude, Deschatrettes (2000) a observé que l'horizon concrétionné de la fosse P9 était plus riche en oxyhydroxydes que P10 du fait probablement d'une différence de dynamique de l'eau et du temps d'engorgement entre ces deux fosses. Ainsi, un ennoiment prolongé pourrait provoquer la dissolution d'une partie des phases minérales et par là même une mise en solution des ETM qu'elles contiennent, ou au contraire, une moindre formation d'oxyhydroxydes et donc un moindre piégeage des ETM circulant dans les solutions du sol.

Dans notre étude, nous avons également effectué des analyses DRX (poudre, en capillaire) sur certains échantillons (particules retenues par le filtre lors de la filtration sur le terrain) au sein de l'horizon concrétionné et au sein de l'horizon éluvial blanchi pour comparaison. Les analyses ont été réalisées par P. Penhoud de l'ISTO sur un diffractomètre INEL XRM3000 en transmission. Les pics observés sur les spectres obtenus permettent de déterminer les principales phases minérales cristallisées présentes dans l'échantillon. Comme pour les études antérieures (Deschatrettes, 2000 ; Salvador-Blanes, 2002), les diffractogrammes (Figure II.16) montrent la présence de quartz, feldspaths, argiles et d'oxyhydroxydes de fer (principalement de la goethite), et ce dans les deux horizons de sol étudiés.

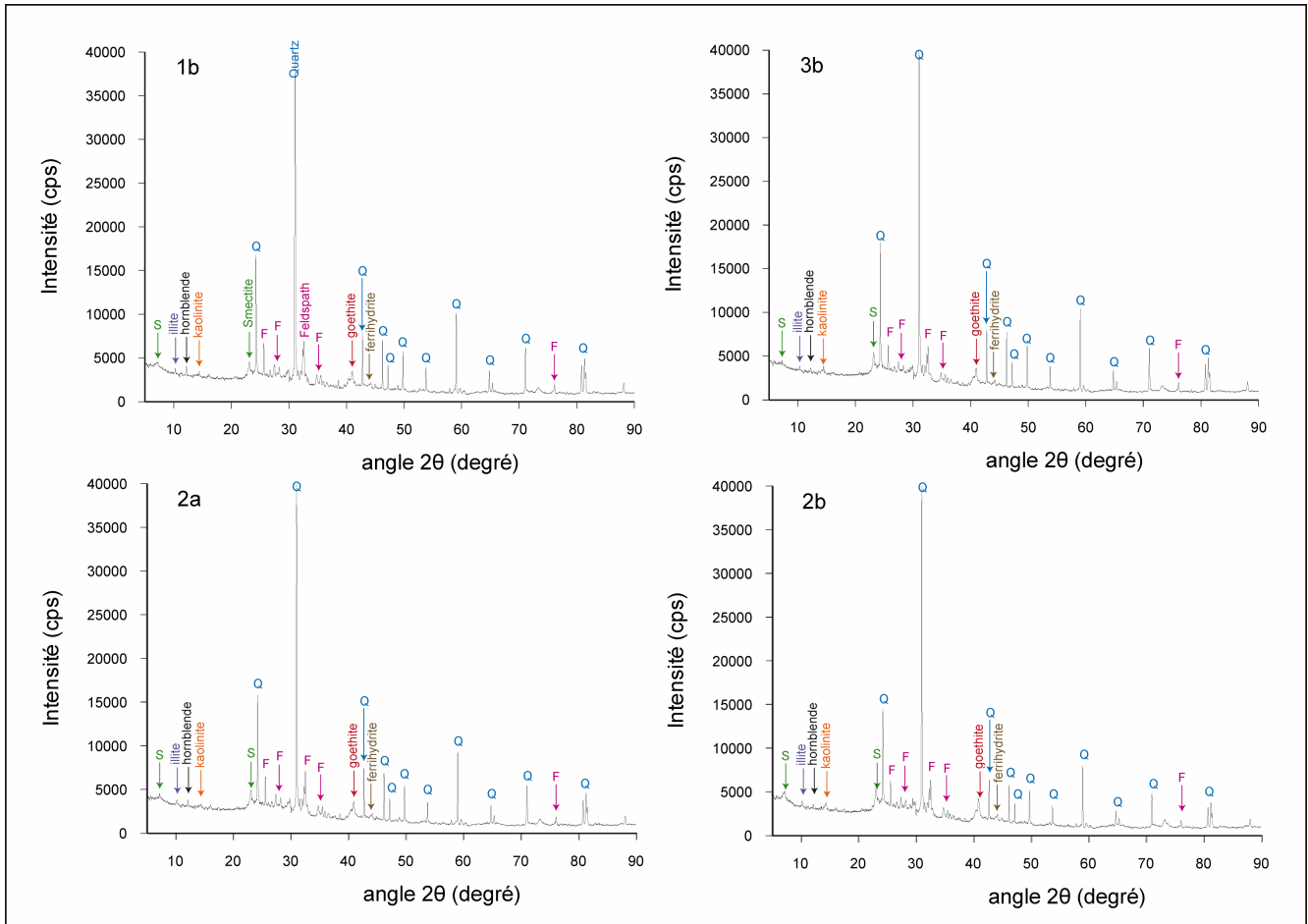


Figure II.16 : Spectres DRX des échantillons prélevés en janvier 2006 dans les piézomètres 1b, 2a, 2b et 3b.

II.6. Caractéristiques climatiques

Le plateau d'Aigurande est soumis à un climat de type océanique à tendance continentale, caractérisé par des étés chauds, parfois secs, et des hivers frais et peu rigoureux à enneigement faible.

La connaissance de l'hydrologie du secteur est importante afin d'estimer les périodes de renouvellement des eaux souterraines.

Les données météorologiques proviennent des stations Météo France de Montgivray (située à 10 km au nord-est du terrain d'étude) et de Châteauroux (située à 40 km du site). La station de Montgivray enregistre les données journalières de précipitations. Celle de Châteauroux enregistre les données journalières d'évapotranspiration potentielle. Le tableau II.2 présente les caractéristiques climatiques de 2003 à 2006.

De 2003 à 2006, les précipitations annuelles sont respectivement de 712, 872, 667 et 772 mm, et les évapotranspirations potentielles annuelles sont de 1042, 901, 946 et 891* mm. L'évapotranspiration potentielle totale est évaluée en fonction des paramètres climatiques sans tenir compte du couvert végétal.

* ETP annuelle calculée sans décembre 2006

Tableau II.2 : Cumuls mensuels et somme des précipitations (P), de l'évapotranspiration potentielle (ETP) et des pluies efficaces (Peff) de 2003 à 2006.

		J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Total
P (mm)	2003	68	51	34	55	99	70	44	43	41	96	55	57	712
	2004	147	39	43	109	48	30	103	153	35	84	28	53	872
	2005	72	36	38	80	44	37	61	30	93	49	55	73	667
	2006	49	63	121	40	70	26	36	65	137	102	62	-	772
		22	30	79	101	100	148	168	200	105	46	24	19	1042
ETP (mm)	2003	22	30	79	101	100	148	168	200	105	46	24	19	1042
	2004	26	35	57	75	112	146	149	126	94	53	17	13	901
	2005	22	24	56	70	114	160	155	154	90	57	25	18	946
	2006	16	22	53	79	99	148	190	111	96	48	30	-	891
		46	20	0	0	0	0	0	0	0	50	31	38	
Peff (mm)	2003	46	20	0	0	0	0	0	0	0	50	31	38	
	2004	122	4	0	34	0	0	0	27	0	31	11	40	
	2005	51	12	0	10	0	0	0	0	3	0	30	55	
	2006	33	42	68	0	0	0	0	0	41	54	32	-	
		22	30	79	101	100	148	168	200	105	46	24	19	

La figure II.17 présente l'évolution des paramètres du bilan hydrologique de janvier 2003 à décembre 2006.

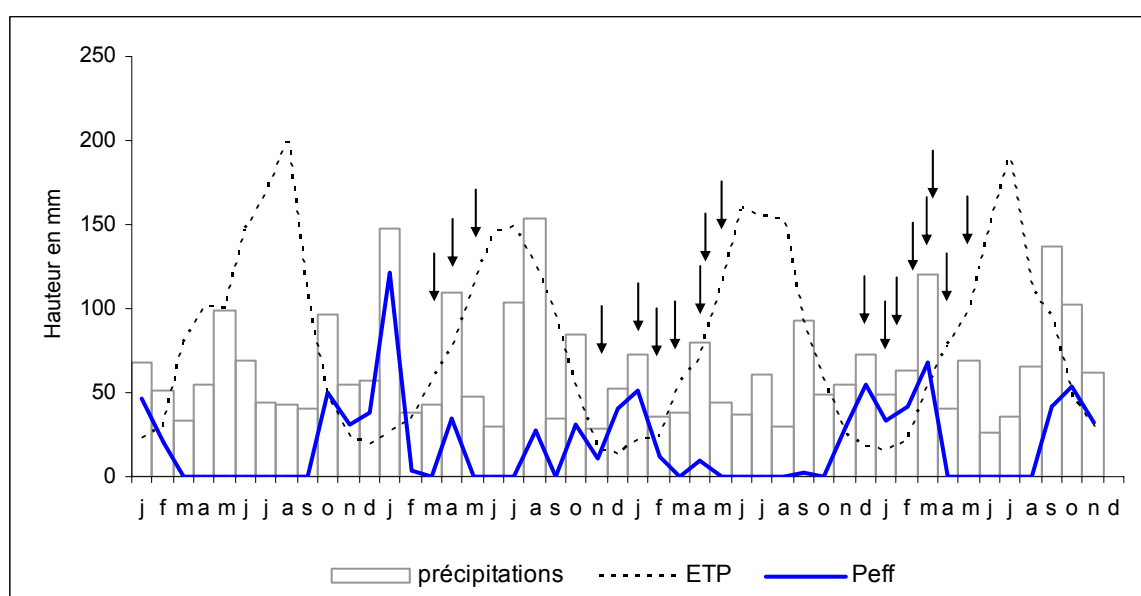


Figure II.17 : Evolution des paramètres du bilan hydrologique de janvier 2003 à décembre 2006. Les flèches représentent les dates de prélèvements effectués au cours de la période d'étude.

Un bilan hydrologique a été effectué pour déterminer la part des eaux de pluies qui participent à la réalimentation des eaux souterraines. Les précipitations efficaces correspondent à la quantité d'eau fournie par les précipitations qui restent disponibles dans le sol, après soustraction des pertes par évapotranspiration. L'évolution des paramètres du bilan hydrologique ainsi que les données¹ du climat sur le département de l'Indre fournissent des informations plus précises sur les conditions climatiques pendant lesquelles les différents prélèvements ont été effectués (de mars 2004 à mai 2006). Mars et avril 2004 sont des mois assez pluvieux, le cumul mensuel des précipitations étant assez proche des normales. Le mois de mai 2004, mois d'ordinaire le plus pluvieux de l'année, connaît un fort déficit de près de 50%. Un déficit pluviométrique très important est également observé en mai 2005. Novembre 2004, février et mars 2005 sont des mois où les précipitations sont assez faibles tandis que janvier et avril 2005 sont marqués par des précipitations plus abondantes voire excédentaires. Le début de l'année 2006 est beaucoup plus contrasté que ceux de 2004 et 2005. Les précipitations de janvier sont légèrement déficitaires, celles de février et mars sont assez largement excédentaires. Les pluies d'avril sont déficitaires en raison de périodes sèches et le mois de mai est marqué par des pluies très irrégulières mais le cumul mensuel des précipitations est assez proche des normales.

¹ Données accessibles sur le site www.meteofrance.com

Au cours de la période étudiée, les pluies d'hiver et de printemps ont contribué à reconstituer la réserve en eau des sols et ont représenté la source principale. Néanmoins, certaines campagnes de prélèvement ont été pauvres en eau, et ce en raison des précipitations particulièrement faibles certains mois.

CHAPITRE III

Méthodologie

CHAPITRE III

Méthodologie

III.1. Echantillonnage

Trois stations de prélèvement (Figure III.1) ont été aménagées dans les parcelles du Pré Neuf et des Grandes Chaumes en novembre 2003 avec pose de six piézomètres. Deux piézomètres (Figure III.2) par station ont été installés à des hauteurs différentes (un au dessus, noté a, et l'autre au niveau de l'horizon concrétionné, noté b) afin d'échantillonner l'eau à deux profondeurs pour étudier l'influence de la nature des horizons sur la composition des solutions du sol.



Figure III.1 : Photo d'une station de prélèvement

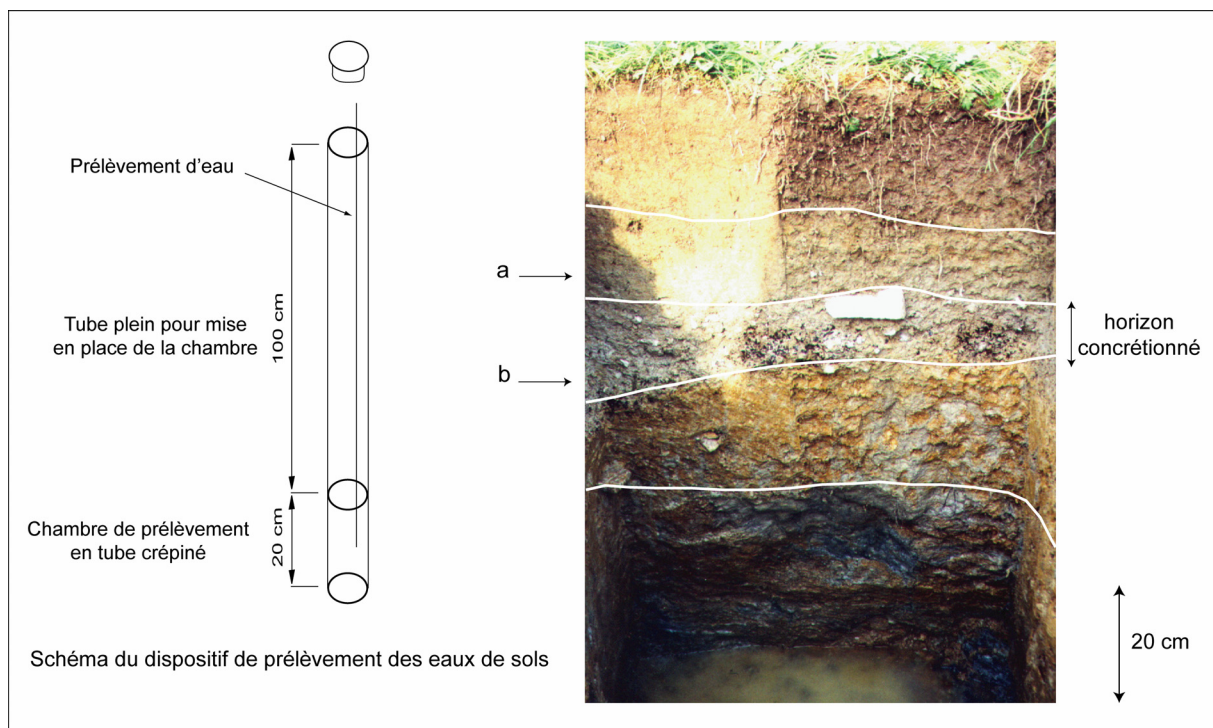


Figure III.2 : Dispositif de prélèvement des eaux de sol et positionnement des piézomètres au dessus (a) (dans l'horizon éluvial blanchi) et au niveau (b) de l'horizon concrétionné.

Pour pouvoir effectuer des prélèvements d'eau à une profondeur précise, des dispositifs de prélèvements particuliers ont été réalisés. Il s'agit d'une chambre de prélèvement en tube crépiné d'une hauteur de 20 cm ($\approx 600 \text{ cm}^3$) mise en place à l'aide d'un tube non crépiné. La jonction est étanche afin qu'aucune eau du dessus ne vienne se mélanger à celle du niveau étudié. Le matériau des tubes (tubes à usage de piézomètres) est du polyéthylène haute densité, l'étanchéité est obtenue en mettant les pièces en place par forçage. Les dispositifs ont été installés les 27 et 28 octobre 2003. Le choix des emplacements et des profondeurs a été défini après avoir effectué un trou de contrôle à la tarière. Les piézomètres sont disposés dans l'alignement des fosses pédologiques P8, P9 et P10. Trois sites ont été suivis : piézomètres 1, au sommet ; piézomètres 2, à mi-pente et piézomètres 3, en bas de pente. Les positions géographiques des piézomètres sont présentées tableau III.1.

Tableau III.1 : Positions des piézomètres en coordonnées Lambert 2, profondeurs des horizons concrétionné et blanchi, et profondeur des piézomètres.

Piézomètres	Est	Nord	Alt. (m)	Profondeur de l'horizon concrétionné	Profondeur de l'horizon blanchi	Profondeur de la chambre	
						a	b
1	1°57'35,4"	46°31'20,8"	297	45-50 cm	27 cm	35 cm	54 cm
2	1°57'37,4"	46°31'19,9"	296	70 cm	33 cm	30 cm	98 cm
3	1°57'39,8"	46°31'18"	290	36-38 cm	30 cm	32 cm	36 cm

Les déterminations de la composition chimique des eaux de sols prélevées ont été réalisées de mars 2004 à mai 2006 lorsque les sols sont saturés. Les premières campagnes de prélèvement ont débuté seulement en mars 2004 pour permettre la remise à l'équilibre du système. Des suivis réguliers (tous les 15 jours, voire mensuels) des éléments nutritifs, majeurs, mineurs et traces ont été effectués de novembre à mai avec une interruption de juin à octobre en raison de l'absence d'eau dans les sols. L'eau présente dans les chambres de chaque piézomètre a été prélevée dans un flacon intermédiaire en polypropylène à l'aide d'une pompe à vide manuelle et d'un tuyau souple transparent. Le flacon est rincé au préalable avec l'eau de prélèvement. Des échantillonnages d'eau brute et d'eau filtrée ont été réalisés afin d'étudier la solution et les phases particulières. La concentration en élément présent dans les phases particulières correspond à la différence entre les concentrations de l'eau brute (concentration totale) et de la solution filtrée.

Les échantillons ont été filtrés sur le terrain dès leur prélèvement à l'aide d'un système de filtration Sartorius grâce à une pompe à vide manuelle. Pour cette étude, nous avons réalisé des filtrations en cascade sur des filtres de différentes porosités, les seuils de coupure choisis étant $0,45 \mu\text{m}$, $0,1 \mu\text{m}$ puis $0,025 \mu\text{m}$, afin de séparer différentes fractions. Les filtres utilisés sont en acétate (ou nitrate) de cellulose. Le système de filtration ainsi que les filtres ont été préalablement rincés avec de l'eau ultrapure puis avec de l'eau de prélèvement. Les eaux prélevées ont été stockées dans des flacons en polypropylène préalablement lavés à l'acide nitrique (HNO_3 à 65%) et rincés à l'eau ultra pure. Les échantillons ont été conservés au frais dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire où ils ont été stockés à 4°C à l'abri de la lumière.

Différentes fractions ont été prélevées :

- 12 mL de solution filtrée (à $0,45 \mu\text{m}$) non acidifiée pour l'analyse des anions (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-),
- 30 mL de solution filtrée ($0,45 \mu\text{m}$) non acidifiée pour l'analyse de l'alcalinité,
- 4x60 mL de solution brute, filtrée à $0,45$, à $0,1$ et à $0,025 \mu\text{m}$ acidifiée pour les analyses en éléments traces, COT (Carbone organique total), phosphore (ΣPO_4) et silicium (H_4SiO_4),
- 30 mL de solution filtrée ($0,45 \mu\text{m}$) acidifiée pour l'analyse des cations majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+),
- 8 mL de solution filtrée ($0,45 \mu\text{m}$) acidifiée (conservée dans un flacon en verre borosilicaté) pour l'analyse du COD (Carbone organique dissous),
- 500 mL de solution filtrée non acidifiée pour les analyses de spéciation de Cu, Cd et Pb et Zn.

L'acidification est réalisée sur le terrain avec de l'acide nitrique de qualité Suprapur[®] (Merck) pour assurer la conservation de l'échantillon et éviter les précipitations et adsorptions sur les parois du flacon (environ 1 goutte pour 10 mL d'échantillon, $\text{pH} \approx 2$).

III.2. Mesures de terrain

Pour chaque échantillon d'eau brute prélevée, des mesures ont été effectuées sur le terrain pour les paramètres non conservatifs, à savoir, la température, le pH et la conductivité.

La température et le pH sont mesurés à l'aide d'un multimètre de terrain WTW pH 196T[®] à électrode combinée pH et sonde de température intégrée. La conductivité est mesurée avec ce multimètre à l'aide d'une cellule de conductivité standard TetraCon[®] 325 couplée à une sonde de température. Les valeurs de pH et de conductivité électrique sont données à 25°C.

III.3. Méthodes analytiques

III.3.1. Dosage des anions

III.3.1.1. Alcalinité

Le dosage de l'alcalinité d'une solution repose sur le principe de la méthode de Gran (Gran, 1950). Il est effectué par une titration acido-basique par un acide fort, HCl. Le dosage s'arrête après le point d'équivalence correspondant à la neutralisation de HCO_3^- à $\text{pH} = 4$. A ce pH, toutes les espèces basiques de pKa supérieur ou égal à 6 ont été dosées.

Dans la nature, l'alcalinité des eaux est due à 4 bases de systèmes acido-basiques actifs : carbonate, silice, phosphate et ammonium. Le pH des eaux naturelles varie entre 4 et 10 (principalement). L'espèce PO_4^{3-} ne sera jamais présente. H_2PO_4^- ne sera pas modifié puisque pour obtenir H_3PO_4 , le pH doit être inférieur à 2,14 (pK), mais HPO_4^{2-} sera neutralisé en H_2PO_4^- et donc comptera une fois. H_3SiO_4^- sera neutralisé en H_4SiO_4 . L'expression de l'alcalinité s'écrit comme étant :

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Ces systèmes ne sont pas présents à des concentrations équivalentes. De façon générale, on pourra simplifier cette expression en éliminant les espèces minoritaires (NH_3 et HPO_4^{2-}). Aux pH rencontrés dans les échantillons d'eau (pH compris entre 5,5 et 7,5), l'espèce majoritaire est l'ion hydrogénocarbonate ($[\text{HCO}_3^-] > 10^{-3}$ mol/L). L'alcalinité est donc égale à la teneur en ions hydrogénocarbonates :

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-]$$

Des volumes v d'acide de titre connu N sont ajoutés à un volume V_0 d'échantillon et le pH du mélange est mesuré. Au point d'équivalence, on a ajouté un volume V_e d'acide :

$$\frac{(V_0 \cdot \text{Alc})}{(V_0 + V_e)} = \frac{(V_e \cdot N)}{(V_0 + V_e)} \quad \text{soit} \quad \text{Alc} = \frac{(V_e \cdot N)}{V_0}$$

Cette titration donne une courbe de type sigmoïde comportant autant de point d'inflexion que de bases sont neutralisées. Les points au-delà du point équivalent du dosage ($v > V_e$) sont utilisés pour déterminer V_e et donc calculer l'alcalinité. La fonction de Gran définie comme $F = (V_0 + v) \cdot 10^{-\text{pH}}$ est une fonction linéaire du volume d'acide ajouté à $\text{pH} < 4,5$. Le tracé de F en fonction de v permet d'obtenir une droite après le point équivalent. Son extrapolation à $F = 0$ correspond à la valeur du volume équivalent.

III.3.1.2. Dosage de F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}

Les anions F^- , Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} ont été dosés par chromatographie ionique (Metrohm). La chaîne chromatographique se compose d'une pompe, d'une pré-colonne et d'une colonne de séparation, d'un détecteur conductimétrique, d'un suppresseur chimique, d'un module d'acquisition et d'un passeur automatique. L'éluant est une solution de Na_2CO_3 anhydre et NaHCO_3 , solution qui est neutralisée

avec de l' H_2SO_4 (50 mmol/L) et de l'eau distillée à 20% d'acétone au niveau du suppresseur chimique placé en sortie de colonne. Les analyses ont été effectuées dans les meilleurs délais (moins d'une semaine). Avant analyse, les échantillons ont été irradiés aux UV détruisant ainsi tous les microorganismes présents dans le milieu.

III.3.2. Dosage de la silice dissoute et des orthophosphates

La silice dissoute (H_4SiO_4) et les orthophosphates (ΣPO_4) ont été dosés par spectrométrie d'absorption moléculaire automatisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu UV-1605) avec un préparateur d'échantillons muni d'un passeur automatique (Gilson Liquid handler 222*L). Les méthodes utilisées sont des méthodes standards (Greenberg *et al.*, 1992).

La silice dissoute a été dosée par colorimétrie après réduction du complexe silico-molybdique à la longueur d'onde $\lambda = 815$ nm. A $\text{pH} \approx 1,2$ le molybdate d'ammonium réagit avec la silice et les ions phosphates pour former un hétéropolyacide. De l'acide oxalique est ajouté afin de détruire l'acide phosphomolybdique. L'acide silicomolybdique jaune obtenu est réduit par de l'acide aminonaphtolsulfonique en un hétéropolyacide bleu.

Les orthophosphates ont été dosés par la méthode à l'acide ascorbique à la longueur d'onde $\lambda = 880$ nm. Le molybdate d'ammonium réagit avec les orthophosphates en milieu acide en présence d'un catalyseur (antimonyl tartrate de potassium) pour former un hétéropolyacide. Celui-ci se réduit en bleu de molybdène fortement coloré, en présence d'acide ascorbique.

Les absorbances sont mesurées et les concentrations déduites en utilisant la loi de Beer-Lambert. Pour les mesures de silice, le complexe silico-molybdique étant peu stable dans le temps, le passage des échantillons dans le spectromètre se fait manuellement pour plus de rapidité.

III.3.3. Dosage des cations : spectrométrie d'absorption atomique

III.3.3.1. Principe

L'analyse des ions majeurs (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Fe et Mn) dans les échantillons d'eau brute et d'eau filtrée à $0,45 \mu\text{m}$ a été réalisée par spectrométrie d'absorption (ou émission) atomique en flamme (ou four) (M Series AA Spectrometer Thermo electron corporation). Le principe de l'absorption atomique repose sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{avec} \quad I = I_0 e^{-(k.l)}$$

$$\text{donc} \quad A = k.l. \log e = 0,434 k.l$$

avec A , l'absorbance, I_0 , l'intensité de la radiation incidente (au sortir de la flamme sans réaction), I , l'intensité de la radiation transmise (au sortir de la flamme lorsqu'il y a réaction), k , le coefficient d'absorption qui dépend de la probabilité de la transition électronique considérée et du nombre d'atomes absorbants, et l , l'épaisseur de vapeur atomique traversée par le faisceau lumineux (en cm). L'intensité absorbée est proportionnelle à la quantité d'atomes absorbants.

Dans le cas d'émission atomique, l'excitation par une énergie thermique va permettre le passage de l'état fondamental à un niveau d'énergie supérieur instable. Les atomes vont donc retourner à l'état fondamental libérant de l'énergie sous forme de radiations dont la fréquence est caractéristique de chaque élément. L'intensité de la radiation est alors proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. En absorbance et en émission de flamme, l'échantillon est nébulisé puis atomisé dans une flamme composée d'un mélange (Figure III.3). Le spectromètre utilisé fonctionne en mode flamme avec un mélange air-acétylène et en mode four sous flux d'argon comme gaz vecteur. Dans le dernier

cas, un passeur d'échantillons automatique permet d'introduire dans le tube de graphite 20 μL d'échantillon prélevé dans des godets de 2 mL.

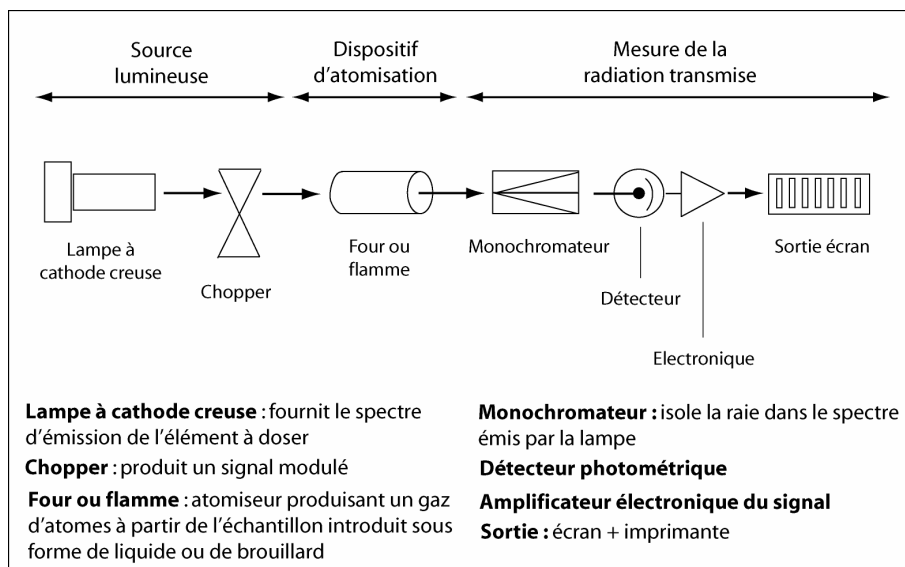


Figure III.3 : Principe de la spectrométrie d'absorption atomique (AAS) (modifié d'après Garnaud, 1999).

III.3.3.2. Conditions analytiques

Les teneurs en Na^+ et K^+ ont été déterminées par émission de flamme (AEF). Pour l'analyse du sodium, l'emploi de chlorure de potassium est nécessaire afin d'augmenter le rendement d'excitation de cet élément. Les analyses de Ca^{2+} et Mg^{2+} ont été effectuées par absorption (AAF) et du lanthane ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est ajouté afin d'éliminer les interférences. Les teneurs en fer et manganèse ont été déterminées par AAS flamme (pour les fractions d'eau brute) et four (pour les fractions filtrées). Pour ces analyses, l'emploi d'un modificateur de matrice n'est pas nécessaire. Toutes les préparations d'échantillons ont été acidifiées (HNO_3 Suprapur®) pour obtenir des solutions à $\text{pH}=2$.

Les conditions d'analyses (programmes de montée en température) des mesures en mode four (GFAAS : Graphite Furnace Atomic Adsorption Spectrometry) sont présentées dans le tableau III.2 pour le fer et dans le tableau III.3 pour le manganèse.

Tableau III.2 : Conditions d'analyse du fer en GFAAS. Programme de montée en température.

	t(°C)	Palier (s)	Montée (°C/s)	Débit gaz
1	100	20	10	0,2 L/min
2	120	10	5	0,2 L/min
3	1100	20	100	0,2 L/min
4	1100	10	0	arrêt
5	2100	5	0	arrêt
6	2500	3	0	0,2 L/min

Tableau III.3 : Conditions d'analyse du manganèse en GFAAS. Programme de montée en température.

	t(°C)	Palier (s)	Montée (°C/s)	Débit gaz
1	50	5	10	0,2 L/min
2	95	60	5	0,2 L/min
3	120	20	5	0,2 L/min
4	800	10	50	0,2 L/min
5	800	3	0	arrêt
6	1800	3	0	arrêt
7	2500	3	0	0,2 L/min

III.3.3.3. Préparations des gammes-étalons

Les analyses en spectrométrie d'absorption atomique nécessitent la réalisation de standards pour établir les droites d'étalonnage. Ces standards ont été réalisés à partir de solutions étalons correspondant à l'élément à doser (Tableaux III.4 et III.5). Les gammes d'étalonnage pour chaque élément sont également reportées dans le tableau.

Tableau III.4 : Concentrations des solutions-étalons et gammes d'étalonnage des éléments (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et Na^+) à doser en AAS.

Element	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+
[solution étalon] (mol/L)	$2,55.10^{-2}$	$4,113.10^{-2}$	$2,497.10^{-2}$	$4,35.10^{-2}$
Gamme étalonnage (mol/L)	de 0,5 à $2,5.10^{-5}$	de 0,5 à $2,5.10^{-5}$	de 1 à 5.10^{-4}	de 0,5 à $2,5.10^{-5}$

Tableau III.5 : Concentrations des solutions-étalons et gammes d'étalonnage des éléments (Fe^{2+} et Mn^{2+}) à doser en AAS.

Elément	Fe^{2+}	Mn^{2+}
[solution étalon] (mol/L)	$1,048.10^{-2}$	$1,002.10^{-2}$
gamme étalonnage AAS flamme (mol/L)	de 20 à 100.10^{-6}	de 10 à 50.10^{-6}
Gamme étalonnage AAS four (mol/L)	de 15 à 150.10^{-9}	de 10 à 50.10^{-9}

III.3.4. Analyse des éléments traces et mineurs par ICP-MS

Les concentrations en éléments traces ont été mesurées à l'aide d'un ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) modèle HP4500 Agilent Technologies muni d'un passeur d'échantillons (Cetax LSX500) au laboratoire de Géosciences de Rennes. L'ICP-MS est un outil analytique permettant l'analyse multi-élémentaire des éléments traces. Les éléments présents dans un échantillon sont tout d'abord ionisés dans un plasma ; les ions extraits sont ensuite accélérés puis séparés par masse et mesurés. Les avantages de cet outil sont des limites de détection faible (ppt) et des analyses multi-élémentaires rapides.

III.3.4.1. Principe de fonctionnement de l'ICP-MS (Bouhnik-Le-Coz et al., 2001)

Schématiquement, un ICP-MS comprend quatre parties différentes (Figure III.4) : a- un système d'introduction couplé à un générateur d'ions ; b- une interface et un système de focalisation des ions ; c- un séparateur de masse de type quadripôle ; d- un détecteur d'ions.

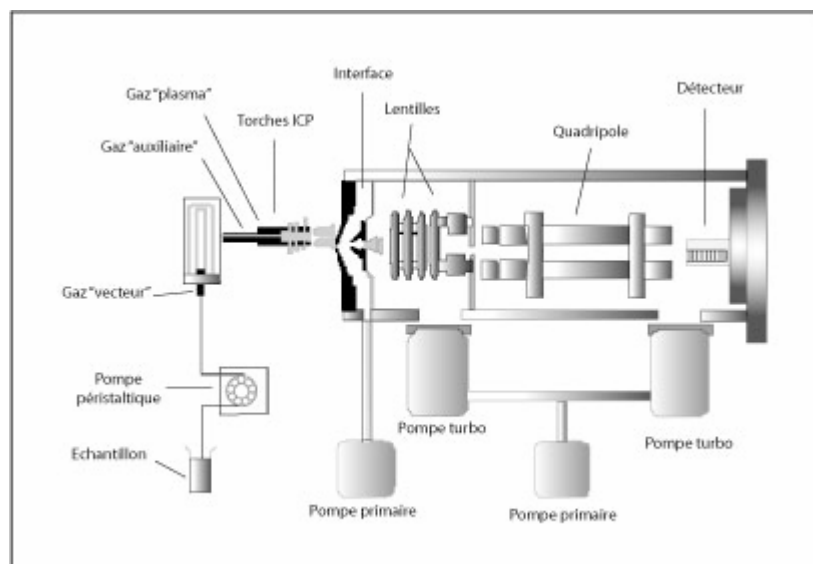


Figure III.4 : Principe de l'ICP-MS (modifié d'après Bouhnik-Le-Coz et al., 2001)

L'échantillon liquide (filtré et acidifié) est injecté dans le système par une aiguille de prélèvement automatique et entraîné par une pompe péristaltique vers le nébulisateur puis la chambre de vaporisation. La solution est transformée en aérosol par injection d'argon, et ensuite transférée vers la torche à plasma à l'extrémité de laquelle se trouve un générateur radio haute fréquence qui crée un champ magnétique. Les électrons excités entrent en collision avec l'aérosol provoquant une ionisation à haute température (5000 à 10000°K). Il se forme alors un plasma électriquement neutre, associant électrons et éléments ionisés. Les ions sont transférés dans l'interface, aspirés dans les ouvertures de deux cônes en nickel pur, et sont focalisés par un système de lentilles électrostatiques vers le quadripôle. Le spectromètre de masse quadripôle les sépare sous l'influence de quatre barreaux métalliques parallèles soumis à des variations de potentiel selon leur rapport masse/charge ($M_{\text{masse}}^{\text{moléculaire}}/Z_{\text{n}}^{\text{atomique}}$). Un analyseur multi-canaux enregistre les signaux électriques produits. Plus le poids atomique de l'élément à analyser est grand, meilleure sera la sensibilité de la mesure. Le détecteur fournit des réponses linéaires pour des taux de comptage de l'ordre du ppt au ppm. L'appareil géré par un ordinateur, transforme les coups en concentrations grâce à des courbes de calibration qui ont été établies pour chaque élément avec des solutions synthétiques multi-élémentaires de concentrations connues.

III.3.4.2. Préparation des échantillons, des standards et des blancs

Les échantillons d'eau brute et d'eau filtrée (à 0,45, 0,1 et 0,025 μm) peuvent être analysés par ICP-MS après acidification. Un étalon interne, Indium (^{115}In), est ajouté en quantités connues aux échantillons pour corriger la dérive instrumentale et les effets de matrice propres à chaque appareil au cours de la série de mesure. Une quantité précise d'indium est ajoutée à la solution de façon à obtenir une solution finale ayant une concentration de 100 ppb d'In. Pour toutes les analyses ICP-MS, les échantillons doivent être acidifiés avec de l' HNO_3 14N. L'acidification finale de la solution doit être proche de 0,37N. Toutes les concentrations sont recalculées par rapport à la concentration référence pendant l'acquisition. Les échantillons d'eau brute riches en matières organiques nécessitent une minéralisation préalable, c'est-à-dire des digestions successives à l'acide nitrique (HNO_3) dans le but de détruire la matière organique. Lors de cette étape, **la fraction argileuse et autres silicates ne sont pas détruits, ainsi seuls l'amorphe et l'échangeable seront mesurés.**

Les solutions-étalons sont préparées à partir de solutions-mères du commerce, aux concentrations élémentaires certifiées. Un standard SLRS-4 a été utilisé pour établir la justesse des résultats obtenus. Des blancs analytiques sont systématiquement passés au début de chaque procédure. Il s'agit d'eau ultra pure préparée de la même manière que les échantillons. Ces blancs sont ensuite soustraits des

valeurs mesurées pour les échantillons pour enlever ainsi la contamination liée au bruit de fond et à la préparation des échantillons.

III.3.4.3. Limites de détection et de quantification

La limite de détection (LD) est représentée par la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être détectée mais non quantifiée comme une valeur exacte. La limite de quantification (LQ) est caractérisée par la plus petite quantité d'une substance à examiner pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec une justesse et une reproductibilité définies (Figure III.5).

SLRS3 (ppt)	Eléments	LD (HP) (ppt)	LD (AFNOR) (ppt)	LQ (HP) (ppt)	LQ (AFNOR) (ppt)
2300000	Na 23	191	2704	636	2954
1600000	Mg 24	4,8	51	16	57
31000	Al 27	58	51,37	192	56,3
1800000	Si 29	2808	66217	9359	77168
700000	K 39	409	96574	1364	111137
6000000	Ca 44	235	9562	785	10724
300	Cr 53	14	77	47	89
3800	Mn 55	2,4	56	8	68
100000	Fe 57	815	24670	2716	28940
1350	Cu 65	5,2	13,9	17,3	18,1
1040	Zn 66	5,7	24	19	29
	Se 77	55	601	182	703
1770	Rb 85	4,4	9,25	14,7	11,1
28100	Sr 88	0,9	0,98	3	1,29
13	Cd 111	2,3	7,66	7,67	9,51
13600	Ba 137	0,6	5,65	2	7,35
233	La 139	0,16	0,46	0,53	0,62
279	Ce 140	0,45	0,39	1,5	0,52
58	Pr 141	0,09	0,39	0,3	0,54
224	Nd 146	0,51	1,35	1,7	1,87
46	Sm 147	0,83	1,51	2,77	2,03
9	Eu 153	0,14	0,65	0,47	0,91
3	Gd 157	0,42	1,92	1,4	2,65
5	Tb 159	0,06	0,23	0,2	0,3
23	Dy 163	0,21	1	0,7	1,38
5	Ho 165	0,08	0,34	0,27	0,48
14	Er 166	0,21	0,69	0,7	0,94
3	Tm 169	0,1	0,29	0,33	0,4
10	Yb 172	0,25	0,84	0,83	1,11
2	Lu 175	0,09	0,29	0,3	0,4
68	Pb 208	1	6,42	3,33	7,68
12	Th 232	0,32	4,48	1,07	5,93
44	U 238	0,1	0,46	0,33	0,61

HP : Méthode Agilent-Technologies

$$LD(ppb) = 3\sigma \times 10(ppb)/(S - B)$$

$$LQ(ppb) = 10\sigma \times 10(ppb)/(S - B)$$

avec σ , l'écart type du blanc en coups, S, les coups pour une solution à 10 ppb intégré pendant 3 secondes et B, le coup du bruit du blanc intégré pendant 3 secondes.

AFNOR 99 : Méthode générale

$$LD = Y_{\text{blanc}} + k_D \cdot \sigma_{\text{blanc}}$$

$$LQ = Y_{\text{blanc}} + 10 \sigma_{\text{blanc}}$$

avec Y_{blanc} , valeur d'information moyenne du blanc, σ_{blanc} , l'écart type obtenu à partir d'une série de n résultats ($n=10$) et $k_D=2\sqrt{2} \cdot t_{1-\alpha}$ (avec $t_{1-\alpha} = t_{0,95}$ selon la loi de Student, test unilatéral, $P=95\%$ et $\sigma=n-1$).

Figure III.5 : Limites de détection et de quantification des éléments en ICP-MS calculées avec les méthodes AFNOR et HP (Bouhnik-Le-Coz et al., 2001).

III.3.5. Détermination de la complexation potentielle par DPASV

III.3.5.1. Appareillage utilisé

La méthode voltampérométrie à redissolution anodique à tension différentielle surimposée (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry, DPASV) a été choisie pour les analyses de spéciation en raison de ses avantages : une grande sensibilité, une sélectivité pour la détection des complexes dissous labiles dans les eaux naturelles sans préconcentration ni modification de l'échantillon d'origine (excepté l'ajout d'un électrolyte neutre). L'appareil Metrohm utilisé est constitué d'un processeur (693 VA Processor) et d'un poste cellule/électrodes (694 VA Stand). Les techniques électrochimiques telles que le DPASV ne se prêtent pas à la détermination de

concentrations en métaux à partir d'une courbe de calibration, d'où le recours à la méthode des ajouts dosés. Pour cela, le système est équipé d'une burette automatique de 5 mL (685 Dosimat). La cellule de mesure comporte une électrode de référence Ag/AgCl(s)/KCl (3M), une électrode auxiliaire en platine et une électrode de travail à micro-gouttes de mercure pendante (HMDE). L'analyse a été réalisée en présence d'un électrolyte inactif (KNO_3 à 0,1M), suffisamment concentré, afin de rendre la solution plus conductrice et de minimiser le courant de migration.

III.3.5.2. Principe de la redissolution anodique

L'analyse par redissolution s'effectue en trois étapes : (1) une étape de réduction, permettant l'accumulation et la concentration du métal sous forme d'amalgame sur la goutte de mercure, (2) une étape d'équilibrage (arrêt de l'agitation) durant laquelle la réduction du métal se poursuit, et (3) une étape de redissolution, permettant la réoxydation du métal amalgamé. Le balayage de potentiel vers des valeurs supérieures provoque l'apparition d'un signal de courant caractéristique du métal pré-concentré. Les conditions opératoires retenues pour cette étude sont présentées dans la figure III.6.

		Cd	Cu	Pb	Zn
purge	durée agitation				
	300 s 2000/min				
Etape de préconcentration					
gouttes de mercure	taille dépôt sur la 5 ^{ème}				
	0.5 mm ²				
dépôt	durée (td)				
	potentiel (Ep)	-0.90 V	-0.65 V	-0.70 V	-1,30 V
	agitation				
	2000/min				
équilibre	durée				
	potentiel	-0.90 V	-0.65 V	-0.70 V	-1,30 V
	agitation				
	arrêt				
Etape de redissolution - mesure					
fenêtre balayée	potentiel initial	-0.90 V	-0.65 V	-0.70 V	-1,30 V
	potentiel final	-0.20 V	+1.50 V	-0.10 V	-0,80 V
	agitation				
	arrêt				
scan	vitesse de scan				
	intervalle de temps				
	intervalle de potentiel				
	20 mV/s 0.30 s 6 mV				
impulsions	durée				
	amplitude				
	0.04 s 50 mV				

Figure III.6 : Conditions opératoires pour l'analyse en DPASV. Cas du cadmium, cuivre, plomb et zinc.

III.3.5.3. Procédure analytique

Avant chaque dosage, les électrodes, ainsi que la cellule électrolytique, ont été nettoyées à l'eau ultra pure. L'absence de contamination a été vérifiée systématiquement par passage d'un blanc (10 mL de KNO_3 à 0,1M). Les déterminations sont effectuées par la méthode des ajouts-dosés. Pour les métaux étudiés, les étalonnages sont réalisés à partir de solutions-mères de Cd(II), Cu(II), Pb(II) et Zn(II), diluées dans de l'eau ultra pure pour obtenir des solutions-filles dont les concentrations sont

regroupées dans le tableau III.6 pour chaque métal. Le pH de ces solutions est ajusté à 4-5 avec quelques gouttes d'acide nitrique (HNO₃, Suprapur®).

Tableau III.6 : Concentrations des solutions de Cd, Cu, Pb et Zn.

	cadmium	cuivre	plomb	zinc
solution-mère	1 g/L	1 g/L	1 g/L	1 g/L
solutions-fille	0,05 mg/L	1 mg/L	0,1 mg/L 0,25 mg/L 1 mg/L 2 mg/L	1 mg/L

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées (Figure III.7) par des additions de Cd, Cu, Pb ou Zn dans une solution neutre de KNO₃ (0,1M) de pH initial égal à 7.

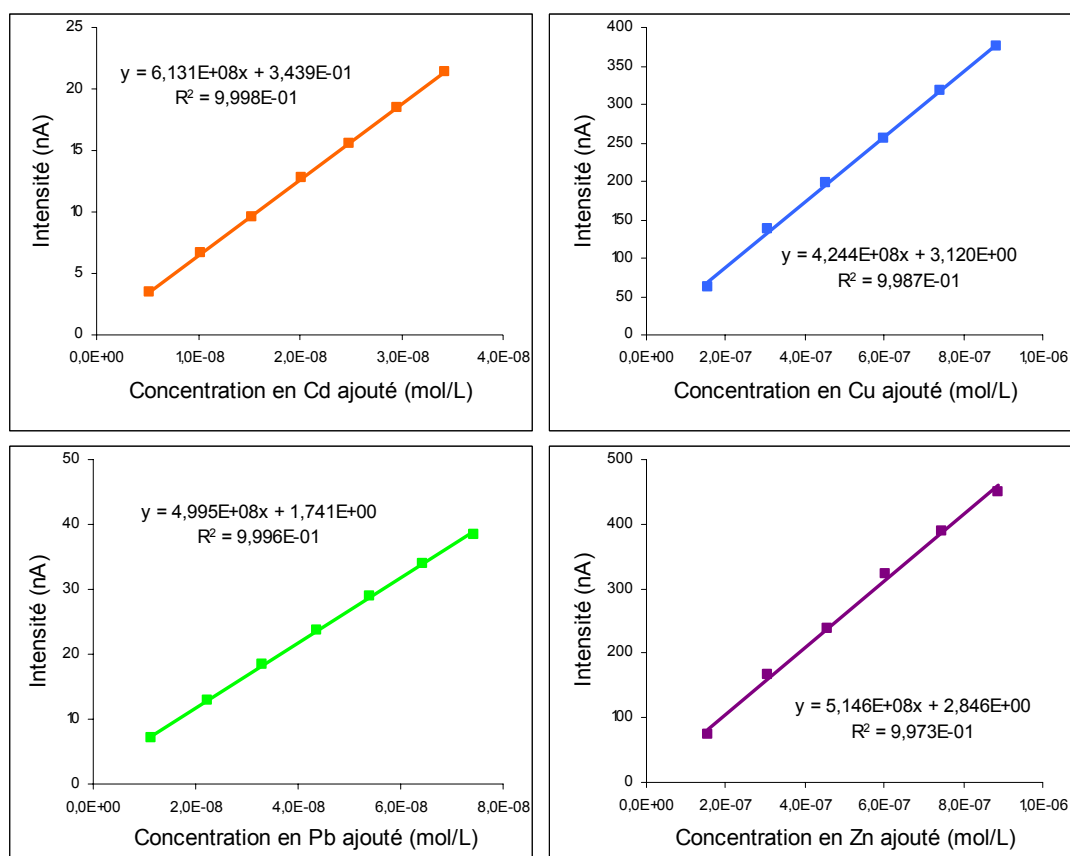


Figure III.7 : Exemples de courbes d'étalonnage du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc obtenues par DPASV en milieu neutre de KNO₃ (0,1M) à partir des conditions opératoires définies figure III.6 et le tableau III.6.

En DPASV, le courant de diffusion est directement proportionnel à la quantité de métal concentré sur l'électrode de mercure. Ainsi, les hauteurs de pic (intensité de courant en nA) obtenues lors des analyses ont été portées en fonction des concentrations en métal ajouté. Chaque pic est caractérisé par son potentiel de pic (Ep en V). Les différentes valeurs de potentiels Ep obtenus dans cette étude sont présentées dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Valeurs de potentiel de pic Ep pour les différents métaux étudiés. Les valeurs sont données par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl(s)/KCl.

	Cd libre Cd ²⁺	Cu libre Cu ²⁺	Pb libre Pb ²⁺	Zn libre Zn ²⁺	Cd, Cu, Pb ou Zn complexé labile	inerte
Ep (en V)	-0,60	0,03	-0,40	-1,00	Ep < Ep _{libre} (Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ ou Zn ²⁺)	absence de pic

L'application de la méthode des ajouts dosés sur les solutions du sol a permis d'estimer la capacité de complexation de la solution vis-à-vis des différents métaux. Pour cette étude, les solutions filtrées à 0,45 µm ont été titrées, chaque dosage a été dupliqué.

III.3.5.4. Détermination de la capacité de complexation des eaux de sol

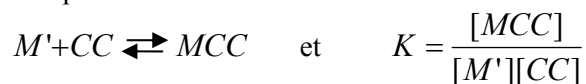
L'estimation de la capacité de complexation (CC) des solutions de sol implique la titration des ligands présents dans l'échantillon par des ajouts d'ions métalliques (Mohan *et al.*, 2000 ; Town et Filella, 2000). La CC est un paramètre lié à la quantité de matières organiques et/ou inorganiques, présentes dans l'eau, capables de former des complexes. Elle correspond à la concentration en métal qui doit être ajoutée dans l'échantillon avant l'apparition de l'ion métallique libre. En raison de leur facilité à se lier à la matière organique, certains métaux comme le cuivre et le plomb ont été largement étudiés pour déterminer la capacité de complexation des eaux naturelles (Buffle *et al.*, 1977 ; Ruzic, 1982 ; Valenta, 1983 ; Neubecker et Allen, 1983 ; Batley, 1986 ; Kyle, 1987 ; Boussemart *et al.*, 1993 ; Pardo *et al.*, 1994 ; Antelo *et al.*, 1998 ; Rodriguez Presa *et al.*, 1998 ; Botelho *et al.*, 2002). Dans le cadre de cette étude, le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc ont été utilisés pour estimer les capacités de complexation des échantillons de solutions du sol, ainsi que les constantes conditionnelles de stabilité (K) associées. Le choix s'est porté sur ces quatre métaux en raison de leur comportement très différent dans la solution du sol. Pour estimer la CC et K vis-à-vis de Cd, Cu, Pb et Zn, différentes méthodes ont été utilisées, en posant néanmoins l'hypothèse d'un modèle à un ligand.

III.3.5.4.1. Modèle de Ruzic

La courbe de titration, intensité de pic I_p en fonction de la concentration en métal ajouté, obtenue par DPASV, présente une inflexion ou une modification de pente lorsque la concentration en métal ajouté est équivalente à celle des ligands présents dans la solution. Ce point de rupture correspond à la capacité de complexation de l'échantillon. Une théorie permettant d'interpréter les résultats de titrage des eaux naturelles a été développée par Ruzic (1982). Elle repose sur la linéarisation des équations décrivant la réponse électrochimique (cas de l'hypothèse d'un modèle à un ligand) :

$$\frac{[M']}{([M]_T - [M'])} = \frac{[M']}{[CC]} + \frac{1}{K \cdot [CC]}$$

avec $[M']$, la concentration en métal libre déposées sur la goutte de mercure, $[M]_T$, la concentration en métal ajouté, $[CC]$, la capacité de complexation des eaux de sol correspondant à la concentration des espèces complexantes, et K , la constante de stabilité associée. Cette équation repose sur le modèle réactionnel suivant, caractérisé par la constante conditionnelle de stabilité K :



Le tracé de la courbe $[M']/([M]_T - [M'])$ en fonction de $[M']$ permet d'obtenir une droite de pente $1/CC$ et d'ordonnée à l'origine $1/(K \cdot CC)$. Les valeurs calculées de CC et de K sont alors déterminées. Pour pouvoir linéariser les données obtenues, on effectue une approximation des concentrations en métal libre qui seront estimées à partir de la courbe d'étalonnage du métal en milieu neutre (KNO_3 0,1M).

III.3.5.4.2. Méthode graphique

Dans le cadre de l'hypothèse à un ligand, la capacité de complexation peut également être déterminée par la méthode graphique à partir de la courbe de titration. Cette dernière peut être divisée en deux zones représentées par deux droites de pentes distinctes (Figure III.8).

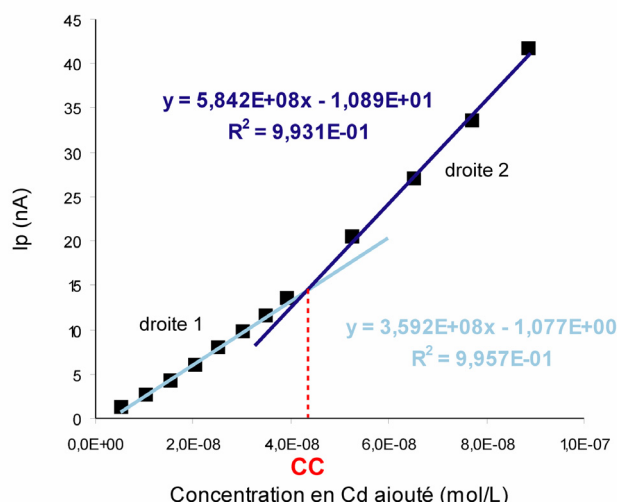


Figure III.8 : Exemple d'une courbe de titration, I_p en fonction de la concentration en cadmium ajouté.

Dans cet exemple, la droite 1 correspond à l'équation $Cd(II) + L \rightarrow CdL$, c'est-à-dire à la fixation des ions métalliques Cd^{2+} sur les sites complexants L . La droite 2 traduit : (1) la saturation des sites de fixation présents sur le ligand, (2) et la présence de métal libre en excès. La capacité de complexation est caractérisée par l'intersection des deux droites. La constante de stabilité est définie à partir des pentes des deux droites grâce à l'équation suivante (Valenta, 1983) :

$$K = \frac{a_2 - a_1}{a_1 \cdot CC}$$

avec a_1 et a_2 les pentes de la droite 1 et de la droite 2 respectivement. Dans l'exemple ci-dessus, la capacité de complexation de l'échantillon vis-à-vis du cadmium est de $4,42 \cdot 10^{-8}$ M et la constante de stabilité ($\log K$) est de 7,15.

Les résultats expérimentaux ne sont pas toujours expliqués de façon satisfaisante par un modèle à un ligand. Des équations impliquant plusieurs ligands peuvent alors être utilisées mais ne seront ni détaillées, ni utilisées dans cette étude.

III.3.6. Titration potentiométrique

III.3.6.1. Principe

La concentration en sites adsorbants a été obtenue par titration potentiométrique. L'intérêt de cette technique est d'estimer la quantité de sites potentiellement disponibles pour les cations métalliques (ici le cuivre). Les échantillons d'eau filtrée (environ 50 mL) ont été titrés dans un premier temps avec HNO_3 à 0,2 M puis avec KOH à 0,1 M.

Les titrations acido-basiques ont été réalisées avec une burette automatique avec un suivi du pH (électrode de pH en verre). Les expériences ont été effectuées à une force ionique de 0,1 M ajustée avec $NaNO_3$. Pendant la titration, l'oxygène dissous et les carbonates sont éliminés de la solution en la purgeant à l'azote. L'équilibre est considéré atteint lorsque le pH devient stable ($<0,01$ unité de pH/2 min) généralement en moins de deux minutes. Pour chaque titration, 60 à 80 ajouts de KOH ont été effectués.

III.3.6.2. Détermination de la concentration en sites adsorbants

Des aliquotes d' HNO_3 sont ajoutés aux échantillons d'eau pour saturer les sites avec H^+ ($pH \approx 2$). Sous ces conditions, l'activité de proton libre est défini par $(H^+)_f = 10^{-pH}$. Ensuite, les échantillons sont titrés

avec une base forte (KOH) pour neutraliser H^+ . A l'équivalence ($pH \approx 7$), l'activité en H^+ neutralisés ($[H^+]_n$) est déterminée à partir du point d'inflexion de la courbe de titration. Les concentrations de proton libre et neutralisé sont calculées en tenant compte des coefficients d'activité calculés à partir de la force ionique et en utilisant l'équation de Güntelberg. La concentration en H^+ neutralisé ($[H^+]_n$) correspond à :

$$[H^+]_n = [H^+]_{\text{libre}} + [H^+]_{\text{ads}}$$

avec $[H^+]_{\text{libre}}$, la concentration en H^+ libre initiale et $[H^+]_{\text{ads}}$, la concentration en H^+ adsorbés. La concentration en H^+ adsorbés correspond à la concentration potentielle en sites adsorbants. La quantité de sites de liaison déterminée par potentiométrie inclus à la fois les sites d'échange d'ions mais également les sites de complexation formant des complexes labiles avec H^+ . Cette quantité n'est pas indépendante de CC.

III.3.7. Analyse de la matière organique : dosage du carbone organique total (COT) et dissous (COD)

Les analyses de COT, COD ont été réalisées à l'aide d'un Shimadzu TOC-V_{CSH} Total Organic Carbon Analyser (méthode NPOC) sur les eaux brutes et filtrées, acidifiées à pH 2. Le principe est basé sur une combustion dans un four à haute température (720°C) en présence d'un catalyseur constitué d'alumine recouverte de platine sous oxygène et un dosage du CO_2 formé par un détecteur infra-rouge. Chaque analyse est constituée de trois déterminations.

III.3.8. Blancs de terrain

Des blancs de terrain ont été réalisés afin d'évaluer les différentes sources de contamination possibles pour les échantillons lors des prélèvements et également lors des différentes filtrations réalisées en cascade. Le principe est le suivant : environ 500 mL d'eau ultrapure a été filtrée en cascade sur des filtres de porosité 0,45 μm puis 0,1 μm et enfin 0,025 μm . A chaque filtration, une fraction a été récupérée ainsi qu'une fraction d'eau ultrapure non filtrée (fraction totale).

Toutes les analyses réalisées sur les échantillons d'eau de sol ont été effectuées sur les différentes fractions d'eau ultrapure récupérées. Les résultats des éléments majeurs, mineurs et traces sont regroupés dans les tableaux III.8 et III.9.

Tableau III.8 : Résultats des différentes analyses effectuées sur les blancs de terrain (en mol/L).

Fractions	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H_4SiO_4	ΣPO_4
total (> 0,45 μm)	0	$6,69 \cdot 10^{-7}$	0	0	0	$6,79 \cdot 10^{-7}$
0,1 <D< 0,45 μm	0	0	$9,17 \cdot 10^{-8}$	$4,31 \cdot 10^{-7}$	0	$5,75 \cdot 10^{-7}$
0,025 <D< 0,1 μm	-	-	-	-	0	$4,86 \cdot 10^{-7}$
< 0,025 μm	-	-	-	-	0	$5,01 \cdot 10^{-6}$
Fractions	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	F^-	Mn	Fe
total (> 0,45 μm)	-	-	-	-	0	$7,88 \cdot 10^{-10}$
0,1 <D< 0,45 μm	$2,87 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-6}$	0	0	0	$2,50 \cdot 10^{-8}$
0,025 <D< 0,1 μm	-	-	-	-	0	$1,95 \cdot 10^{-8}$
< 0,025 μm	-	-	-	-	0	$4,28 \cdot 10^{-8}$

Tableau III.9 : Résultats des analyses de blanc (eau ultrapure) de terrain dans chaque fraction. Les concentrations en éléments sont exprimées en mol/L.

Fractions	Cd	Cu	Pb	Zn	Al
totale	4,22E-11	1,35E-09	2,70E-11	2,19E-09	6,19E-08
filtrée 0,45 μm	3,88E-11	5,21E-09	6,22E-11	6,78E-09	7,28E-08
filtrée 0,1 μm	1,10E-10	5,93E-09	2,27E-10	9,04E-09	6,05E-08
filtrée 0,025 μm	2,41E-10	6,73E-09	2,31E-10	1,44E-07	3,27E-08

Les concentrations de Cd, Cu, Pb, Zn et Fe augmentent au cours de la filtration en cascade et ne sont pas négligeables dans les fractions à 0,1 et 0,025 μm .

L'étape de filtration en cascade pouvant être source d'une contamination, nous avons effectué différents tests en laboratoire. Pour cela, deux types de tests ont été réalisés et comparés : (1) filtrations en cascade, et (2) filtrations en direct, d'eau ultrapure sur des filtres de porosité 0,45 μm , 0,1 μm et 0,025 μm . Les différentes fractions d'eau récupérées ont été analysées en ICP-MS afin de quantifier la contamination apportée par les filtres lors des deux types de filtration.

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Analyses en ICP-MS des blancs de filtration en cascade et en direct pour certains métaux (en mol/L) effectuées au laboratoire.

	Filtrations	Cd		Cu		Pb		Zn	
		moyenne	écart moy.	moyenne	écart moy.	moyenne	écart moy.	moyenne	écart moy.
cascade	0,45 µm	1,96.10 ⁻⁹	7.10 ⁻¹⁰	1,90.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁹	2,95.10 ⁻¹¹	4.10 ⁻¹¹	3,55.10 ⁻⁹	3.10 ⁻⁹
	0,1 µm	4,10.10 ⁻¹⁰	5.10 ⁻¹⁰	4,41.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁹	2,05.10 ⁻¹⁰	1.10 ⁻¹⁰	1,43.10 ⁻⁸	6.10 ⁻⁹
	0,025 µm	8,74.10 ⁻¹⁰	4.10 ⁻¹⁰	8,22.10 ⁻⁹	4.10 ⁻⁹	1,86.10 ⁻¹⁰	2.10 ⁻¹¹	6,13.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁸
direct	0,45 µm	1,96.10 ⁻⁹	7.10 ⁻¹⁰	1,90.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁹	2,95.10 ⁻¹¹	4.10 ⁻¹¹	3,55.10 ⁻⁹	3.10 ⁻⁹
	0,1 µm	3,80.10 ⁻¹¹	2.10 ⁻¹¹	1,52.10 ⁻⁹	3.10 ⁻¹⁰	1,40.10 ⁻¹¹	1.10 ⁻¹¹	3,25.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁹
	0,025 µm	6,25.10 ⁻¹⁰	-	7,57.10 ⁻⁹	-	4,54.10 ⁻¹⁰	-	6,39.10 ⁻⁸	-

De manière générale, on peut dire que l'impact de l'étape de filtration est plus lié à la manipulation générale qu'à la pollution par l'ensemble filtre et support de filtration. Ce résultat implique, non seulement un soin particulier lors du nettoyage des supports de filtration entre deux échantillons, ainsi que le prélavage du filtre en position par de l'eau ultrapure, mais il implique également un travail particulièrement précautionneux sur le terrain. Néanmoins, étant donné les résultats des blancs de terrain pour les ETM, nous considérerons, par la suite, uniquement les fractions $> 0,45 \mu\text{m}$ (i.e. particules) et $< 0,45 \mu\text{m}$ (i.e. dissous). Nous ne travaillerons donc pas avec les fractions comprises entre 0,1 et 0,45 μm , entre 0,025 et 0,1 μm et $< 0,025 \mu\text{m}$.

III.3.9. Limites de détection des éléments étudiés

Le tableau III.11 présente les différentes limites de détection et la précision pour les éléments étudiés suivant la méthode d'analyse utilisée.

Tableau III.11 : Limites de détection des différents éléments étudiés.

Elément	Méthode d'analyse	Limite de détection	Sensibilité
Cations			
Na, K	AES	$2 \cdot 10^{-6}$ mol/L	$3 \cdot 10^{-7}$ mol/L
Ca, Mg	AAS	$2 \cdot 10^{-6}$ mol/L	$7 \cdot 10^{-6}$ mol/L (Ca) - $6 \cdot 10^{-8}$ mol/L (Mg)
Anions			
HCO_3^-	titration acido-basique (Gran)	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/L	$1 \cdot 10^{-5}$ mol/L
Cl^- , SO_4^{2-}	Chromatographie ionique	$2 \cdot 10^{-6}$ mol/L	$5 \cdot 10^{-7}$ mol/L
F^-	Chromatographie ionique	$2 \cdot 10^{-7}$ mol/L	$3 \cdot 10^{-7}$ mol/L
Nutriments			
NO_3^-	Chromatographie ionique	$1 \cdot 10^{-7}$ mol/L	$4 \cdot 10^{-7}$ mol/L
orthophosphates	Spectrométrie d'absorption moléculaire	$1 \cdot 10^{-7}$ mol/L	$1 \cdot 10^{-7}$ mol/L
silice dissoute	Spectrométrie d'absorption moléculaire	$5 \cdot 10^{-6}$ mol/L	$1 \cdot 10^{-6}$ mol/L
COD - COT	Total Organic Carbon Analyser	4,0 $\mu\text{g/L}$	0,2 mg/L

CHAPITRE IV

Caractéristiques des eaux du sol Distribution des éléments majeurs, mineurs et traces

CHAPITRE IV

Caractéristiques des eaux du sol

Distribution des éléments majeurs, mineurs et traces

La mobilisation des éléments majeurs et mineurs, ainsi que des éléments traces, sous forme dissoute et particulaire dépend des paramètres de fonctionnement du sol, c'est-à-dire les variations hydriques, physiques, chimiques et biologiques. Nous avons collecté pendant trois ans, durant la période de saturation des sols, des solutions du sol à deux profondeurs différentes au niveau de trois stations situées le long d'une toposéquence. Dans ce chapitre sont présentées les compositions physico-chimiques des eaux recueillies pendant la période d'étude.

IV.1. Présentation des résultats

Pour chaque paramètre étudié, les évolutions temporelles ont été regardées pour chaque station de mars 2004 à mai 2006. Les dates des différentes campagnes sont regroupées dans le tableau IV.1. Y figurent également les piézomètres dans lesquels des eaux ont pu être échantillonnées.

Tableau IV.1 : Prélèvements de solutions du sol effectués dans les différents piézomètres entre mars 2004 et mai 2006.

dates de prélèvement	25/03/04	20/04/04	27/05/04	26/11/04	12/01/05	09/02/05	03/03/05	12/04/05	27/04/05
	1a/1b	1a/1b			1a/1b	1a/1b	1b	1b	1a/1b
piézomètres	2a/2b	2a/2b	2b	2b	2a/2b	2a/2b	2a/2b	2a/2b	2a/2b
	3a/3b	3a/3b		3b	3b	3b	3a	3a/3b	3a/3b
dates de prélèvement	11/05/05	15/12/05	12/01/06	01/02/06	28/02/06	14/03/06	30/03/06	13/04/06	11/05/06
			1a/1b	1a/1b	1b	1b	1a/1b	1a/1b	
piézomètres	2b	2b	2a/2b	2a/2b	2a/2b	2a/2b	2a/2b	2a/2b	2b
			3a/3b	3a/3b	3a/3b	3a/3b	3b	3b	

Les eaux ont été collectées dans deux horizons de sol différents dans le but de déterminer l'impact de la nature de ces horizons sur la composition des solutions, mais aussi afin d'estimer les directions d'écoulement des eaux de subsurface. Pour chaque site, les évolutions temporelles de la conductivité, du pH, de la température, des concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces, ainsi que les teneurs en matière organique (COT, COD) ont été étudiées dans les horizons éluvial blanchi et concrétionné. Les dynamiques temporelles des teneurs totales en fer et manganèse dissous ont été également évaluées afin de déterminer les conditions redox du milieu étudié. Les résultats bruts de la composition chimique des solutions du sol sont présentés en annexe (Annexes 1 à 4).

IV.1.1. Conductivité

Les évolutions temporelles de la conductivité mesurée au niveau des six piézomètres sont présentées figure IV.1.

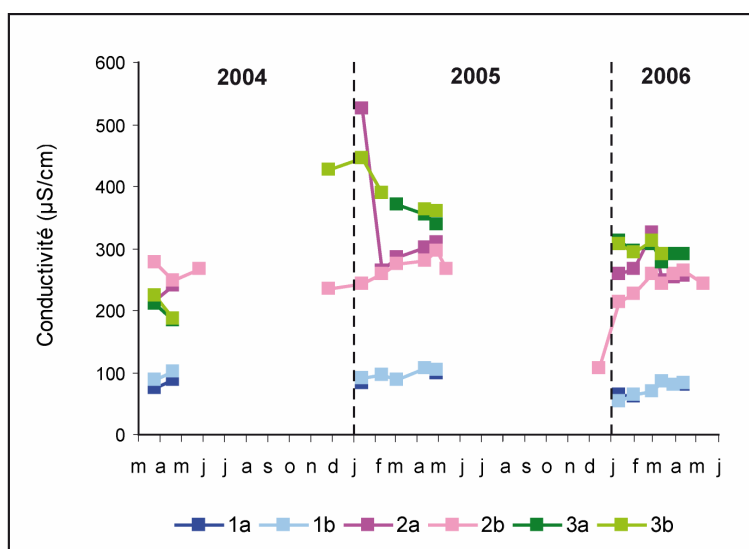


Figure IV.1 : Evolutions de la conductivité en $\mu\text{S/cm}$ dans les solutions du sol entre mars 2004 et mai 2006.

Les conductivités varient en fonction du temps et du piézomètre considéré. Par contre, pour une même station, elles varient peu en fonction de la profondeur (haut ou bas). Elles sont comprises entre 54 et 525 $\mu\text{S/cm}$.

Pour les piézomètres 1a et 1b, les conductivités varient peu au cours de la période étudiée et sont assez faibles (comprises entre 54 et 106 $\mu\text{S/cm}$). De même, au niveau de 2b, les variations sont faibles mais les valeurs sont beaucoup plus importantes. Elles sont comprises entre 213 et 295 $\mu\text{S/cm}$, excepté en décembre 2005, où la conductivité de la solution est de 106 $\mu\text{S/cm}$. Dans 2a, les conductivités sont proches de celles de 2b avec cependant une valeur particulièrement forte en janvier 2005 (525 $\mu\text{S/cm}$) probablement liée à une erreur de mesure, car par la suite rien ne semble expliquer cette très forte valeur. Dans 3a et 3b, des variations importantes sont observées durant la période d'étude. En effet, les conductivités sont comprises entre 185 et 223 $\mu\text{S/cm}$ au printemps 2004, entre 340 et 446 $\mu\text{S/cm}$ de novembre 2004 à mai 2005, et entre 278 et 312 $\mu\text{S/cm}$ de janvier à mai 2006. Les conductivités des solutions du sol sont plus importantes pendant les campagnes de 2005. Les eaux des stations 2 et 3 sont plus minéralisées que celles de la station 1.

Les variations de conductivité sont notamment fonction des précipitations. Elles diminuent lorsque les précipitations sont intenses.

IV.1.2. Température et pH

Les évolutions de la température sont présentées figure IV.2.a. Les températures des eaux du sol sont comprises entre 1,2 et 19,0°C, la moyenne étant de 8,9°C.

Les températures les plus faibles sont mesurées en hiver. Peu de variations sont observées entre les deux profondeurs de chaque piézomètre, excepté pour les campagnes de mesure de 2005 au niveau de la station 3, où l'on note un écart de températures. En effet, au printemps, les températures des solutions augmentent, mais sont plus basses dans celles provenant de la chambre située au dessus de la zone concrétionnée.

Les évolutions temporelles du pH dans les solutions du sol sont présentées figure IV.2.b. Pour l'ensemble des campagnes de prélèvements, le pH des eaux est compris entre 5,5 et 7,5. Nous observons des variations au cours du temps et de très faibles écarts de pH dans les eaux des deux horizons. Les évolutions de pH pourraient notamment résulter de l'activité biologique et d'une augmentation de la teneur en CO_2 .

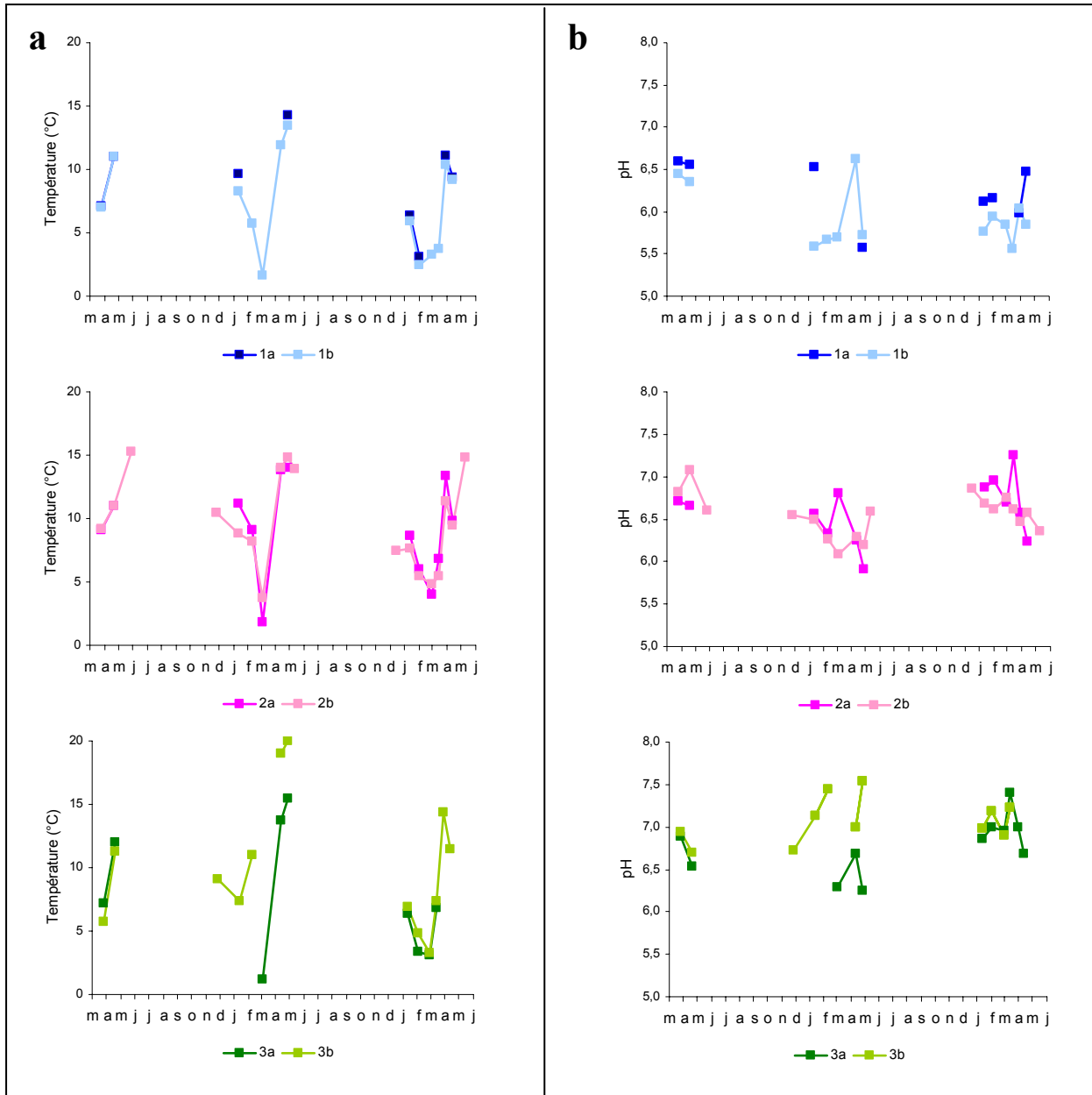


Figure IV.2 : Evolutions : a) des températures, et b) du pH dans les solutions du sol entre mars 2004 et mai 2006.

IV.1.3. Eléments majeurs

IV.1.3.1. Cations : Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}

Les évolutions temporelles des teneurs en cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) sont présentées figures IV.3, IV.4.

Dans 1a et 1b, les teneurs en Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} sont relativement faibles et constantes au cours du temps (de mars 2004 à mai 2006), que ce soit au printemps ou en hiver. Par contre, les évolutions de ces éléments dans les sites 2 et 3 présentent des variations au cours du temps, notamment des teneurs plus importantes en sodium, calcium et magnésium dans les piézomètres 3 de novembre 2004 à mai 2005, ainsi qu'une forte décroissance dans le temps de la teneur en K^+ observée les années 2005 et 2006. De plus, l'observation de ces graphiques montre la présence d'un gradient amont-aval des teneurs en cations. En effet, pour les sites 2 et 3, les eaux sont beaucoup plus chargées en cations, les conductivités étant également plus importantes. Cette variabilité spatiale domine sur la variabilité

inter-horizon en un même point et sur les variations temporelles, excepté à la station 3 pour les teneurs en K^+ .

Dans les stations 2 et 3, les cations Na^+ sont majoritaires et représentent 56,8% (station 2) et 45,2% (station 3) de la somme des charges apportées par les cations. Par contre, pour la station 1, Na^+ ne représente que 33,7%, Ca^{2+} étant majoritaire avec 51,9% de la somme des charges apportées par les cations. Ces teneurs plus importantes en calcium peuvent s'expliquer par la présence d'amphiboles dans les horizons de surface. Mg^{2+} représente respectivement 13,3, 18,7 et 24,2% de la somme des charges pour les stations 1, 2 et 3. Pour les stations 2 et 3, Ca^{2+} représente respectivement 24,2 et 29,4%. Le potassium représente un faible pourcentage de la somme des charges apportées par les cations dans les eaux de sol, à savoir 1,2, 0,3 et 1,3% pour les stations 1, 2 et 3.

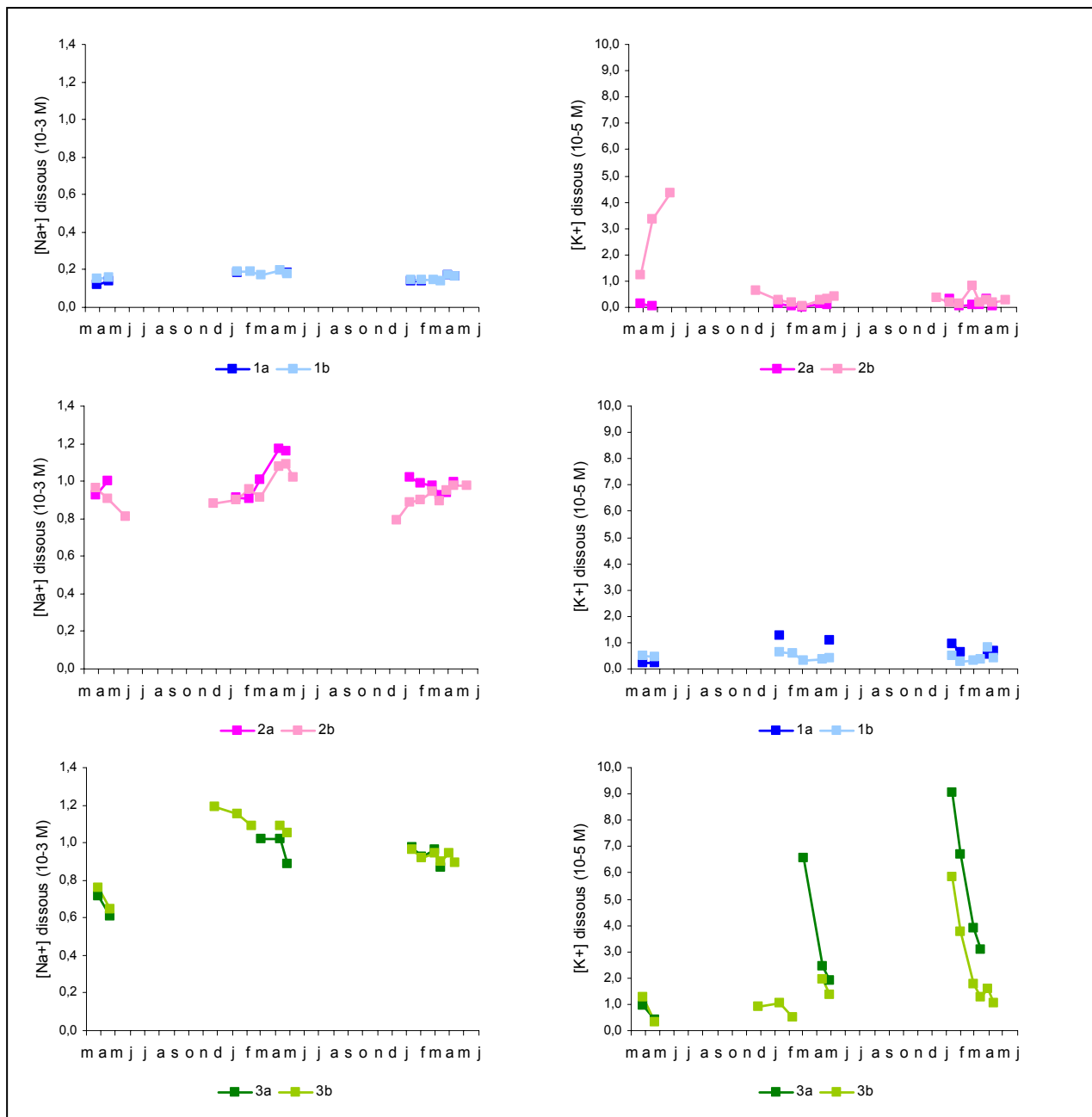


Figure IV.3 : Evolutions des concentrations en Na^+ dissous ($10^{-3} M$) et K^+ dissous ($10^{-5} M$) entre mars 2004 et mai 2006.

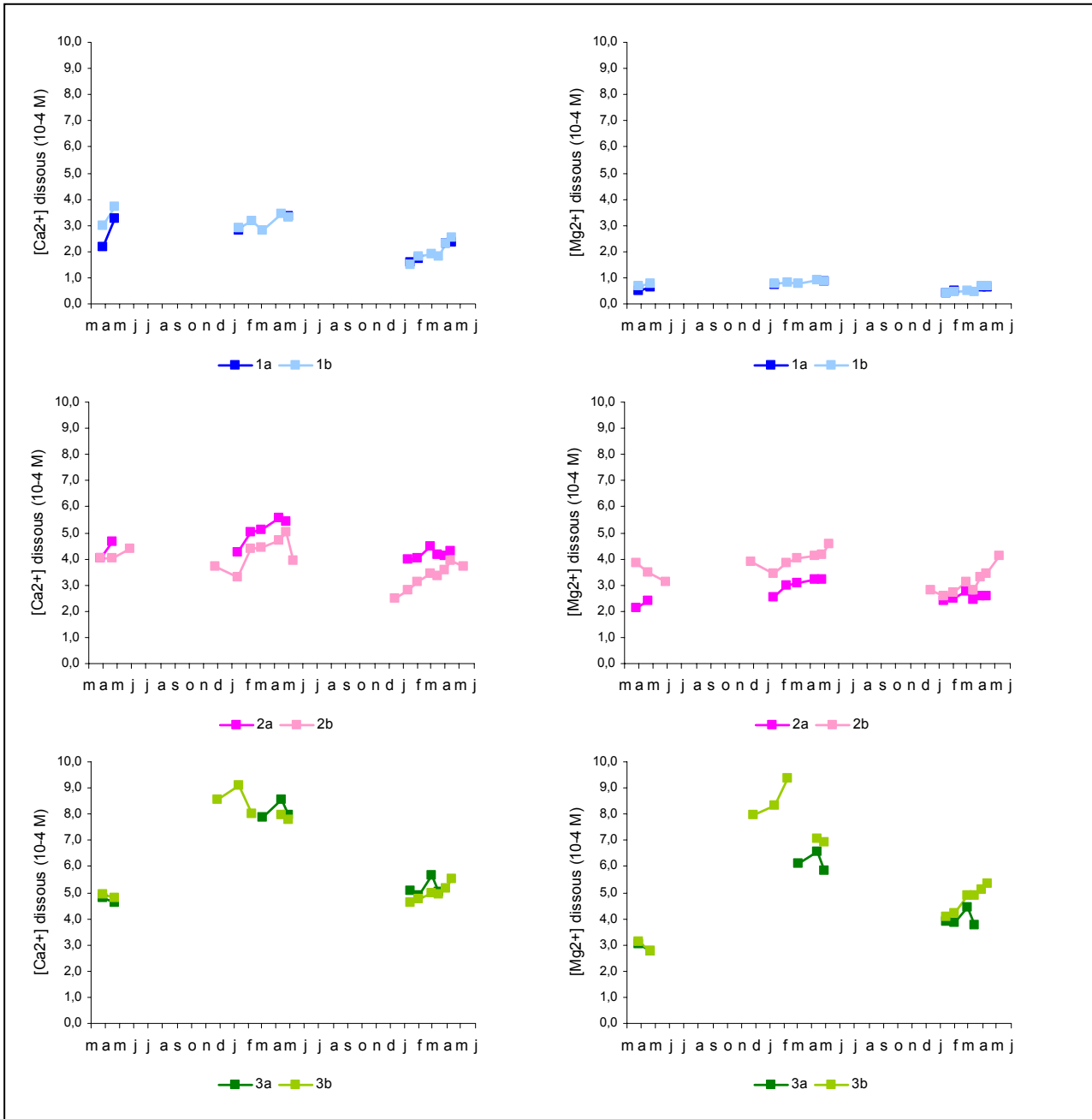


Figure IV.4 : Evolutions des concentrations en Ca^{2+} dissous (10^{-4} M) et Mg^{2+} dissous (10^{-4} M) entre mars 2004 et mai 2006.

IV.1.3.2. Anions : HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , et F^-

IV.1.3.2.1. Hydrogénocarbonate (HCO_3^-)

L'ion hydrogénocarbonate est l'anion majoritaire dans les solutions du sol. En effet, il représente 92,3, 58,7 et 78,0% de la somme des charges apportées par les anions respectivement pour les stations 1, 2 et 3. Son évolution temporelle est présentée figure IV.5a. Comme pour les cations (Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) dans 1a et 1b, les teneurs en HCO_3^- sont constantes et assez faibles, comparées à celles des sites 2 et 3. En effet, dans les piézomètres 2 et 3, des variations au cours du temps sont observées. Dans 2a et 2b, les teneurs augmentent de janvier à mai et les concentrations sont plus importantes dans le piézomètre du bas. Dans 3a et 3b, les teneurs en HCO_3^- sont très importantes en 2005 comparées à celles de 2004 et 2006.

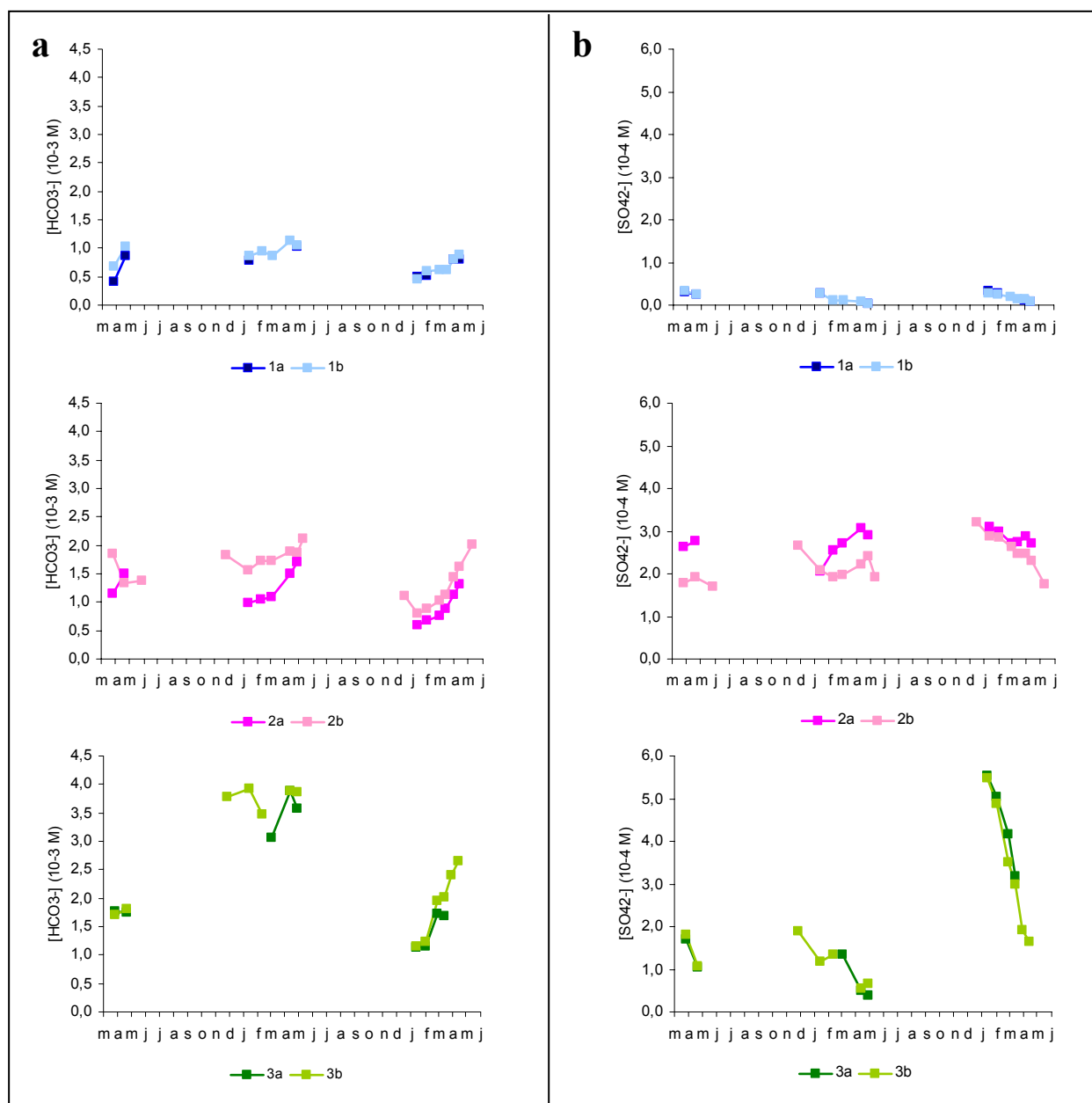


Figure IV.5 : Evolutions des concentrations en : a) HCO_3^- (10^{-3} M) et b) SO_4^{2-} (10^{-4} M) entre mars 2004 et mai 2006.

IV.1.3.2.2. Sulfate (SO_4^{2-})

Les évolutions temporelles des teneurs en sulfate sont présentées figure IV.5b. Les teneurs en SO_4^{2-} sont très faibles, voire quasiment nulles dans les piézomètres 1. Les concentrations les plus importantes sont mesurées pour les stations 2 et 3 avec de fortes variations, notamment de janvier à mai 2006 où les teneurs diminuent de façon très significatives au niveau du site 3. Les ions sulfate représentent 3,2, 11,2 et 9,1%, respectivement pour les stations 1, 2 et 3, de la somme des charges apportées par les anions.

IV.1.3.2.3. Chlorure (Cl^-)

Les évolutions des concentrations en chlorure sont présentées figure IV.6a. Dans 1a et 1b, les teneurs en Cl^- sont très faibles, voire quasiment nulles. Des variations importantes significatives au cours du

temps sont observées pour les stations 2 et 3. Dans 2a et 2b, les concentrations sont les plus importantes et des écarts sont observés suivant l'horizon.

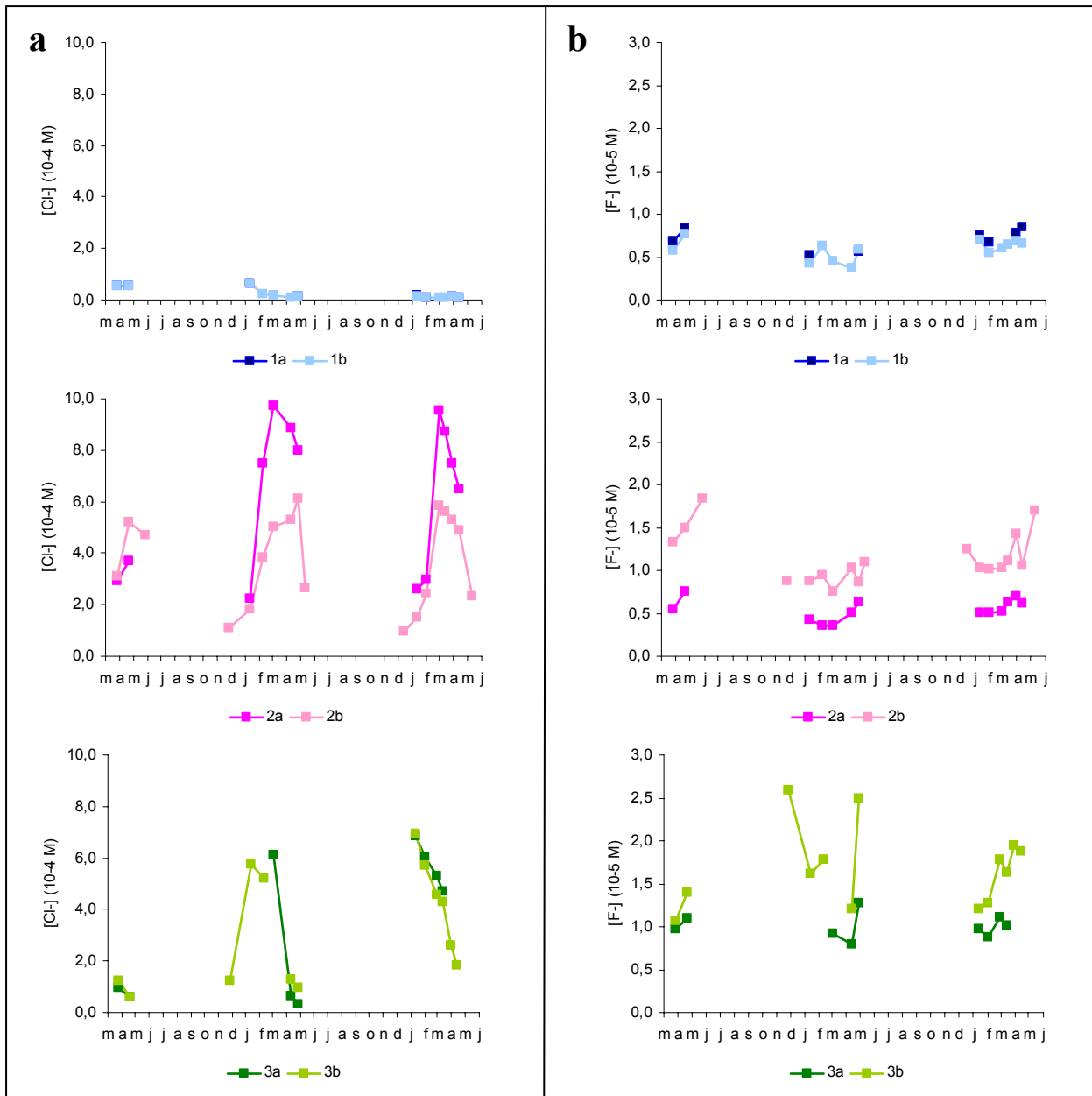


Figure IV.6 : Evolutions des concentrations en : a) Cl^- (10^{-4} M) et b) F^- (10^{-5} M) entre mars 2004 et mai 2006.

Les teneurs en chlorure sont plus basses dans l'horizon concrétionné. Les teneurs augmentent de janvier (2005 et 2006) jusqu'en mars puis diminuent au printemps. Pour la station 2, les évolutions temporelles des concentrations en Cl^- sont identiques entre les campagnes de 2005 et celles de 2006.

Dans les piézomètres 3a et 3b, les teneurs sont relativement élevées en janvier, février et mars 2005 puis diminuent brusquement en avril.

Par contre, pour les solutions du sol prélevées en 2006, le comportement de l'ion chlorure est différent. En effet, les teneurs sont importantes en janvier puis diminuent jusqu'en avril. Les concentrations sont du même ordre de grandeur en avril 2004 et avril 2006, mais sont plus importantes en avril 2006. L'ion chlorure représente 4,6, 20,9 et 12,0%, respectivement pour les stations 1, 2 et 3, de la somme des charges apportées par les anions.

IV.1.3.2.4. Fluorure (F^-)

L'ion fluorure représente moins de 0,8% de la somme des charges apportées par les anions pour les trois stations. Les teneurs en fluorure dans les différentes solutions sont présentées figure IV.6b. Pour la station 1, les concentrations en F^- sont constantes au cours du temps et relativement élevées comparées aux faibles concentrations des autres anions et cations. Les eaux du sol sont plus enrichies en fluorure dans le 2b que dans le 2a. De plus, les solutions sont un peu moins chargées au printemps 2005 qu'au printemps 2004 et 2006. Pour la station 3, des variations importantes sont observées, notamment une forte augmentation des teneurs entre début avril et fin avril 2005, et une diminution entre novembre 2004 et janvier 2005. Dans 3b, les teneurs augmentent de janvier à mai 2006.

IV.1.4. Nutriments : nitrate, phosphore et silicium

IV.1.4.1. Nitrate (NO_3^-)

Les évolutions des teneurs en nitrate dans les solutions du sol sont présentées figure IV.7.

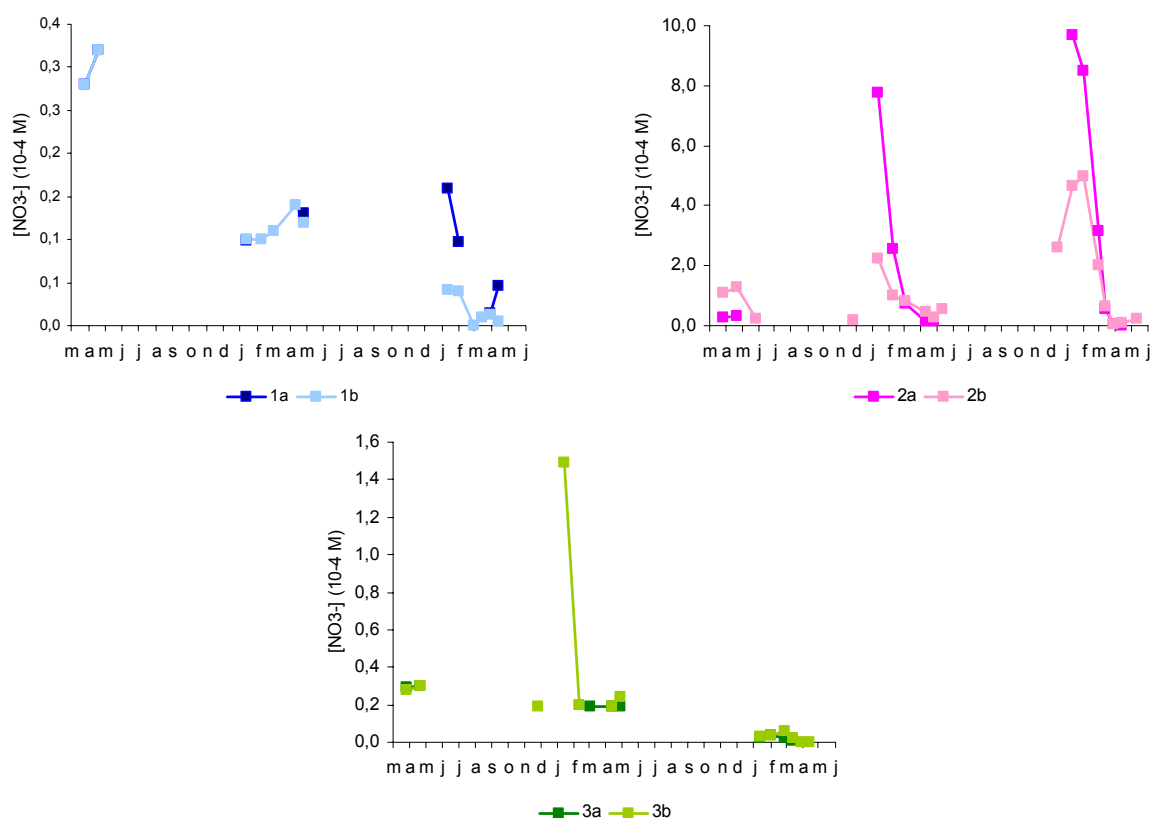


Figure IV.7 : Evolutions des concentrations en NO_3^- ($10^{-4} M$) entre mars 2004 et mai 2006.

Dans les stations 1 et 3, les solutions du sol ont des concentrations en nitrate très faibles, voire quasiment nulles, comparées à celles de la station 2. Pour les piézomètres 2a et 2b, de fortes variations des teneurs en NO_3^- sont observées, notamment d'importantes diminutions de janvier à mai. Les teneurs sont beaucoup plus faibles au printemps, période pendant laquelle le nitrate pourrait être assimilé par la végétation. En janvier 2005 et 2006, les concentrations détectées sont bien plus importantes dans l'horizon du dessus (2a) puis diminuent jusqu'à ce que le nitrate soit presque totalement consommé fin avril. Des processus de dénitrification pourraient également expliquer ces fortes diminutions. NO_3^- représente 1,0, 8,7 et 0,5%, respectivement pour les stations 1, 2 et 3, de la somme des charges apportées par les anions.

IV.1.4.2. Phosphore (ΣPO_4)

Les teneurs en phosphore dissous (figure IV.8a) varient légèrement au cours du temps, mais les concentrations mesurées sont très faibles ($< 10^{-6}$ mol/L) et sont voisines de la limite de détection. Le phosphore représente moins de 0,1% de la somme des charges apportées par les anions pour les trois stations.

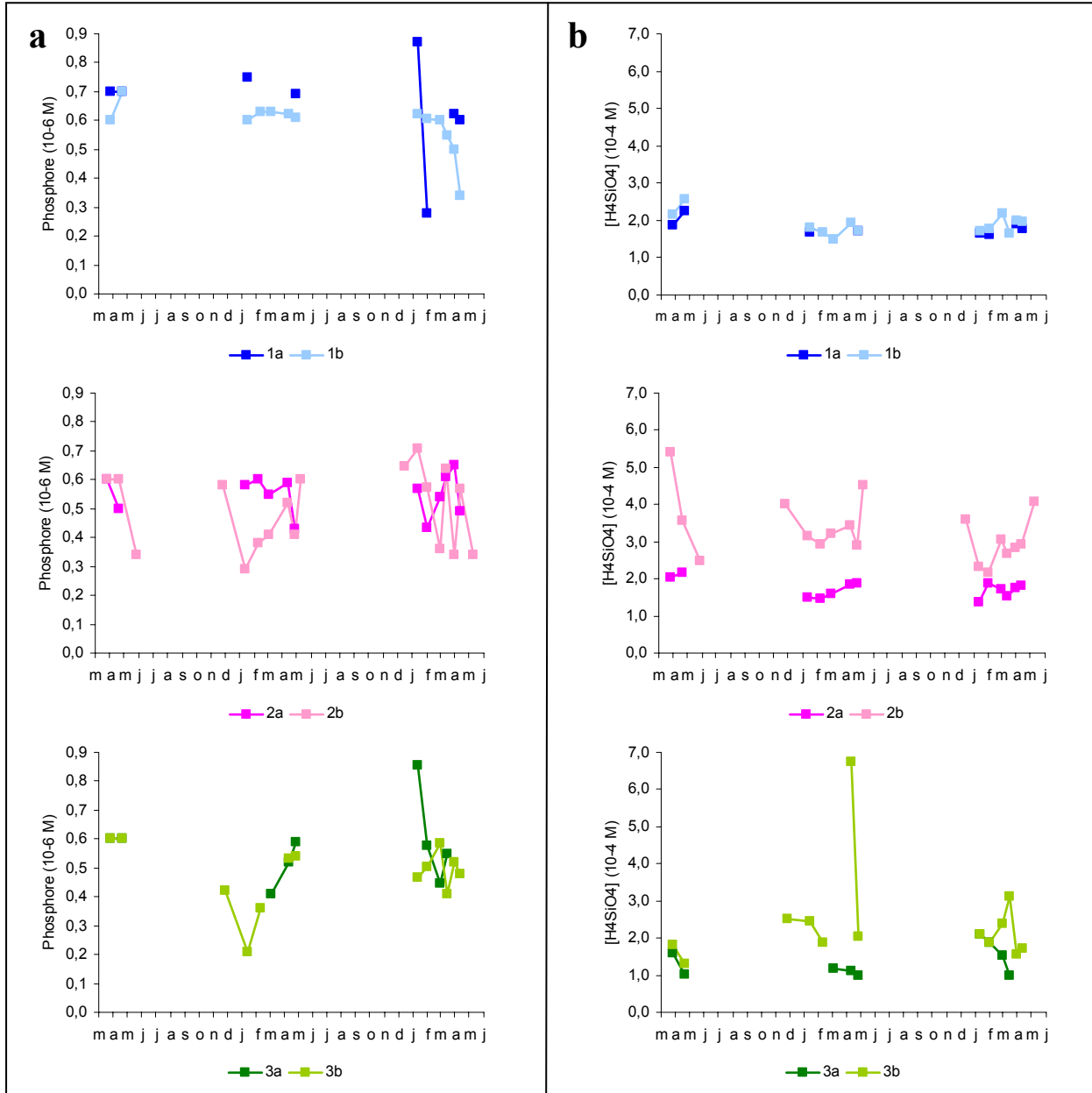


Figure IV.8 : Evolutions de la concentration en : a) phosphore dissous (10^{-6} M) et b) silice dissoute (10^{-4} M) entre mars 2004 et mai 2006.

IV.1.4.3. Silicium (H_4SiO_4)

Les évolutions temporelles de la concentration en silice dissoute sont présentées figure IV.8b. Pour la station 1, les teneurs en H_4SiO_4 sont constantes au cours de la période étudiée. Par contre pour les stations 2 et 3, des variations sont observées de mars 2004 à mai 2006, ainsi que des différences significatives entre les solutions issues des deux horizons de sol. Nous observons une augmentation de

la teneur en silicium avec la profondeur. Les eaux prélevées dans les piézomètres 2b sont les plus chargées en silicium. Cette abondance pourrait provenir de la présence de fortes concentrations en argiles.

IV.1.5. Balance ionique

La balance ionique permet de vérifier les conditions d'électro-neutralité de l'échantillon analysé et par conséquent reflète la bonne qualité des analyses. Pour ce travail, la balance ionique a été exprimée (en %) par un rapport des concentrations (en meq/L), tel que :

$$\frac{2.(\Sigma cations - \Sigma anions)}{(\Sigma cations + \Sigma anions)}$$

Les anions et les cations pris en compte dans le calcul sont respectivement : HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- et Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} . Les rapports (Figure IV.9) indiquent une qualité d'analyse satisfaisante permettant une utilisation fiable des mesures effectuées.

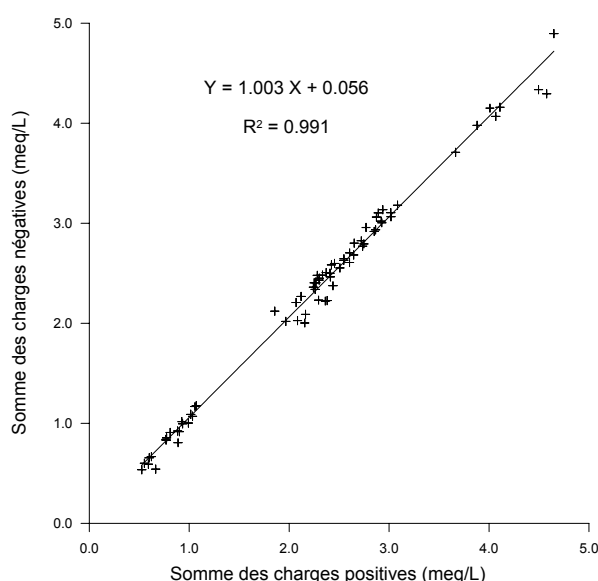


Figure IV.9 : Equilibre des charges dans les échantillons prélevés de mars 2004 à mai 2006.

IV.1.6. Résultats de la campagne de prélèvements de février 2004 (Vennink, 2004)

Un certain nombre d'études pédologiques (Deschatrettes, 2000, 2001 ; Salvador-Blanes, 2001, 2002, 2006 ; Cornu *et al.*, 2005, 2006) a été réalisé sur ce site permettant notamment de caractériser les Planosols d'un point de vue géochimique. Une étude (Vennink, 2004) a également consisté à travailler sur les eaux du sol. Une campagne de prélèvements a été effectuée du 24 au 27 février 2004 quelque temps avant notre première campagne (25 mars 2004). Des sondages ont été creusés à l'aide d'une tarière et ce, jusqu'à l'horizon B argileux et nos six piézomètres ont également été utilisés pour prélever l'eau libre. Dans ce paragraphe, nous présenterons uniquement les résultats concernant nos stations d'étude (stations 1, 2 et 3) afin d'avoir des teneurs ou paramètres complémentaires pour la compréhension du système.

Le tableau IV.2 présente les résultats obtenus pour les solutions du sol prélevées lors de la campagne de février 2004.

Tableau IV.2 : Résultats des différents paramètres et analyses chimiques des solutions du sol prélevées lors de la campagne de février 2004 (Vennink, 2004).

	station 1	station 2	station 3
pH	6,2	6,2	6,4
T (°C)	5	6	5
Conductivité (µS/cm)	100	400	300
O ₂ dissous (% de saturation)	50	50	30
alcalinité (mmol/L)	2	1,5	2
Na ⁺ (mmol/L)	0,43	1,30	0,87
K ⁺ (mmol/L)	0,05	0,04	0,04
Ca ²⁺ (mmol/L)	0,37	0,50	0,62
Mg ²⁺ (mmol/L)	0,21	0,62	0,41
chlorure (mmol/L)	< 0,14	0,70	0,28
sulfate (mmol/L)	0,10	0,42	0,31
nitrate (mmol/L)	0,16	0,32	0,16
nitrite (µmol/L)	6,5	4,3	6,5
fluorure (mmol/L)	0,016	0,011	0,011
Fe ²⁺ (mmol/L)	0	0	0
Fe(III) (µmol/L)	35,8	7,2	7,2
Mn ²⁺ (µmol/L)	1,8	3,6	1,8
Si (mmol/L)	0,28	0,25	0,25
Al (mmol/L)	0,11	0,04	0,04
COD (mg/L)	15	10	17,5
Cminéral (mmol/L)	4	4	4
pCO ₂ (atm)	0,025	0,016	0,025

Le dosage de Fe²⁺ a été effectué par colorimétrie avec la méthode de la phénanthroline. Sur l'ensemble des échantillons d'eau, seuls deux contenaient des teneurs significatives en Fe²⁺. Pour les autres, et notamment ceux des stations 1, 2 et 3, les concentrations sont à la limite de la détection et ne sont donc pas significatives. Le dosage de cet élément n'a donc pas été effectué au cours de nos campagnes de prélèvements.

IV.1.7. Fer, manganèse et aluminium

IV.1.7.1. Fer et manganèse

Les évolutions temporelles des teneurs en fer et manganèse dissous sont présentées figure IV.10. D'importantes variations sont observées pour les différentes stations. Pour les trois années étudiées (principalement 2005 et 2006), les teneurs en Fe et Mn dissous diminuent plus ou moins fortement de janvier à février puis augmentent significativement à partir de février et ce jusqu'au mois de mai, excepté en 2006 pour les stations 1 et 2 où les concentrations en fer diminuent à partir d'avril. Pour la station 3, les teneurs en Fe et Mn dissous sont beaucoup plus importantes dans les eaux prélevées en 2005 que dans celles prélevées en 2004 et 2006.

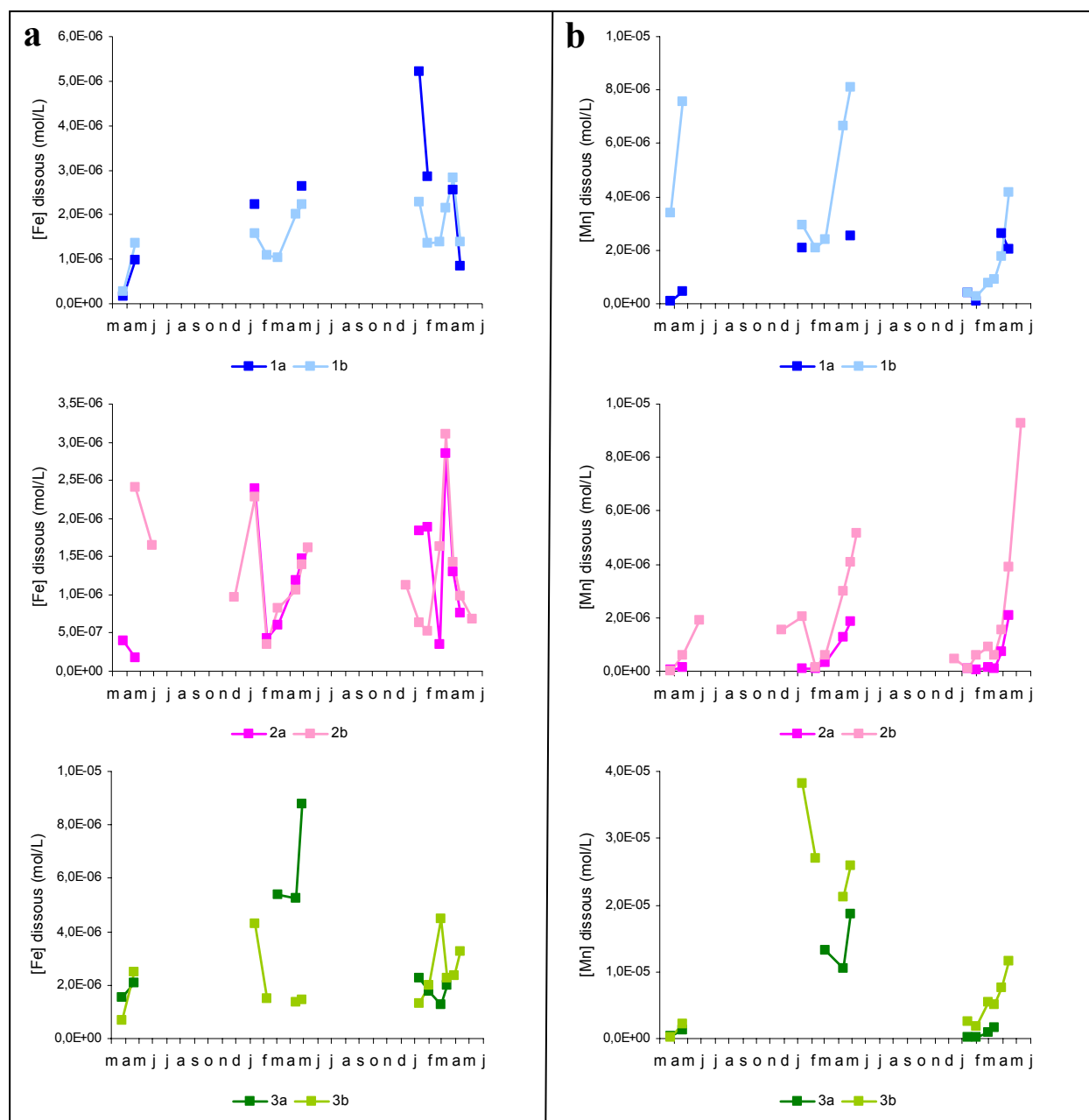


Figure IV.10 : Evolutions des concentrations en : a) fer dissous (en mol/L), b) manganèse dissous (en mol/L) dans les solutions du sol entre mars 2004 et mai 2006.

IV.1.7.2. Aluminium

La figure IV.11a présente les évolutions temporelles des concentrations en aluminium dissous. Des variations importantes sont observées au cours du temps pour chaque station. Dans l'horizon éluvial blanchi, les teneurs en Al augmentent de 2004 à 2006. On observe également, pour cet horizon, une diminution importante des concentrations de janvier à février 2006.

Dans 3b, les teneurs diminuent fortement pendant les hivers des campagnes de 2005 et de 2006.

IV.1.8. Carbone organique

Les mesures du carbone organique total (COT) et dissous (COD) ont été effectuées sur les solutions du sol pour chacune des stations. Les évolutions du COD au cours de la période d'étude sont présentées figure IV.11b. Dans les solutions du sol, les teneurs en COD sont comprises entre 0,1 et 20 mg/L. Pour la station 1, les teneurs sont les plus faibles et sont assez constantes. Par contre pour les stations 2 et 3, nous observons des variations significatives de mars 2004 à mai 2006, notamment dans 2b, la concentration en COD augmente fortement au printemps (2004 et 2005). Dans les piézomètres 3a et 3b, les teneurs en COD sont les plus importantes. En moyenne sur les différentes campagnes, on observe une augmentation de la quantité de COD de la station 1 à la station 3.

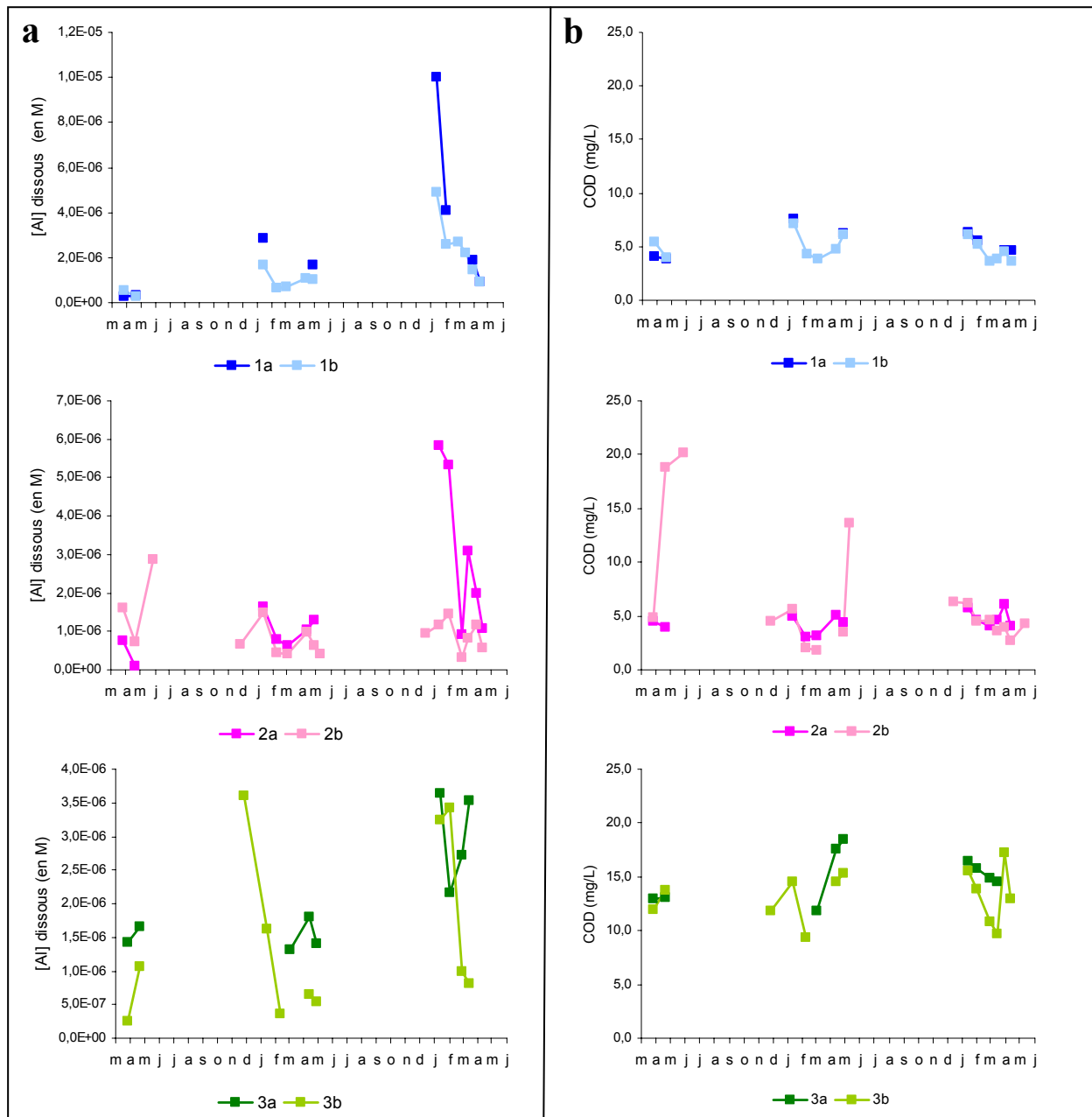


Figure IV.11 : Evolutions des concentrations en : a) aluminium dissous (en mol/L), b) carbone organique dissous COD (en mg/L) dans les solutions du sol entre mars 2004 et mai 2006.

IV.1.9. Eléments traces

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier plus spécifiquement la spéciation du cadmium, cuivre, plomb et du zinc. Néanmoins, d'autres éléments traces ont également été dosés afin d'étudier par la suite leur affinité avec la matière organique et les oxyhydroxydes. Ne sont présentées ici que les évolutions temporelles de Cd, Cu, Pb et Zn (Figure IV.12). Les valeurs des teneurs en Ba, Co, Cr, Ni, Rb, Sr et U sont regroupées en annexes 5 et 6.

Dans les solutions du sol, les teneurs en Cd, Cu, Pb et Zn varient fortement au cours du temps. Pour les trois stations, les eaux sont plus riches en cuivre et zinc qu'en cadmium et plomb. De plus, nous n'observons pas de différence significative entre les deux horizons de sol étudiés, excepté pour la station 3 en 2005 où les teneurs en métaux sont légèrement plus importantes dans l'horizon éluvial blanchi.

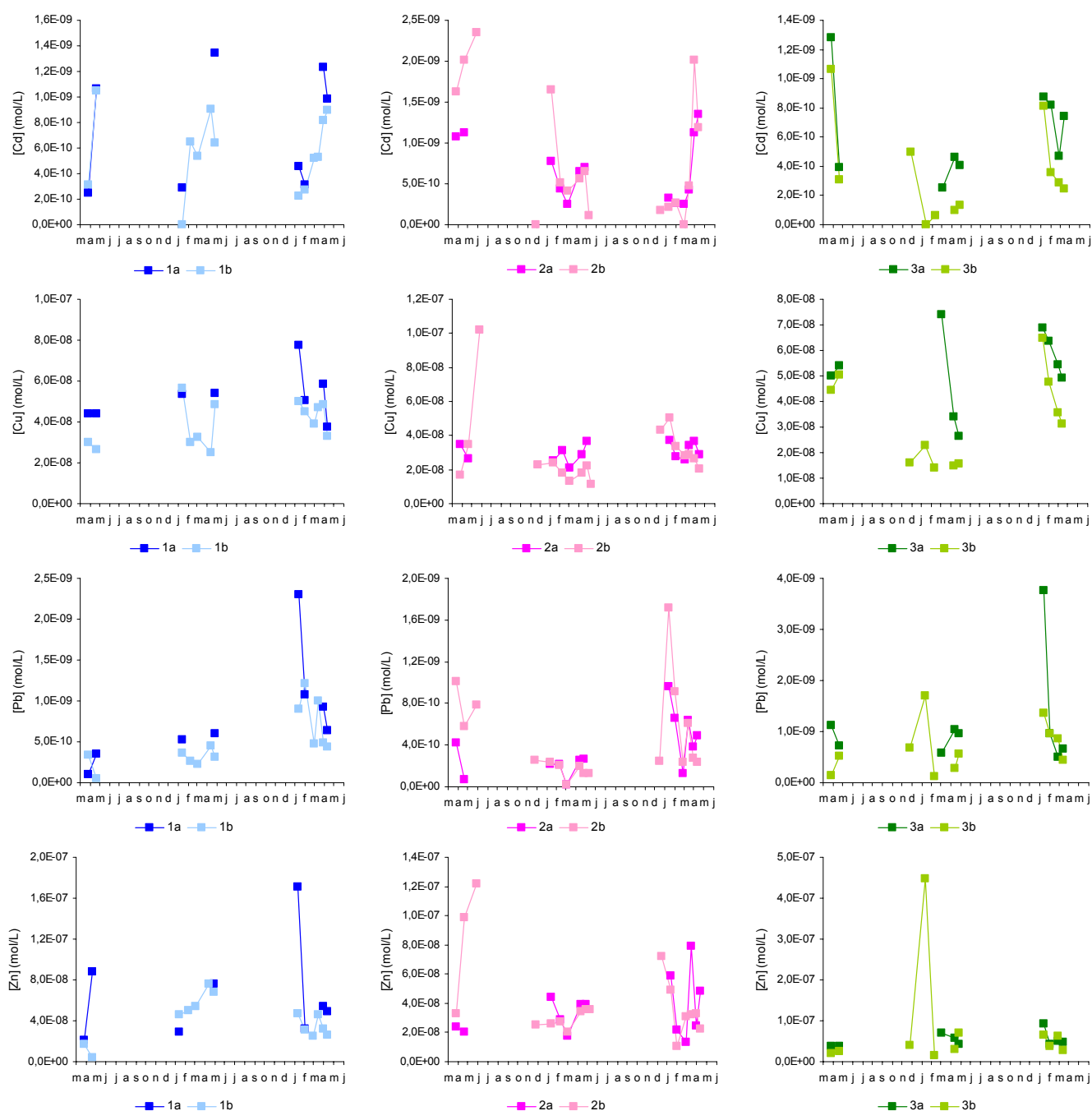


Figure IV.12 : Evolutions des concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn dissous (en mol/L) dans les solutions du sol entre mars 2004 et mai 2006.

En résumé

■ Les évolutions temporelles de la conductivité et des teneurs en éléments majeurs et mineurs permettent une première analyse de la composition chimique des solutions du sol et mettent en évidence des comportements spécifiques pour chaque station, notamment :

- **Station 1** : solutions du sol caractérisées par des conductivités faibles et constantes, des teneurs en éléments majeurs faibles, des teneurs en fluorure faibles et constantes et des concentrations en nutriments très faibles ;
- **Station 2** : solutions enrichies en éléments majeurs, avec des conductivités importantes et de fortes variations des teneurs en nutriments ;
- **Station 3** : solutions caractérisées par des écarts importants entre les teneurs mesurées pendant les campagnes de 2005 et celles mesurées en 2004 et 2006 (notamment Ca^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , Mg^{2+} , Fe et Mn), ainsi que des variations importantes des teneurs en nutriments.

■ Ces résultats mettent en évidence l'existence d'une plus forte variabilité temporelle à l'aval qu'à l'amont.

■ Au sein d'une même station, les compositions chimiques des solutions du sol, en terme d'éléments majeurs, mineurs et traces, sont assez similaires entre l'horizon éluvial blanchi et l'horizon concrétionné. De légères différences sont tout de même observées pour les stations 2 et 3 où les eaux échantillonnées au niveau de l'horizon concrétionné sont un peu plus riches en silicium, fer, manganèse et aluminium que celles échantillonnées au niveau de l'horizon éluvial blanchi. En fait, pour une station d'étude donnée, les évolutions temporelles des concentrations mesurées au point haut (dans l'horizon blanchi) et celles mesurées au point bas (horizon riche en concrétions) sont parallèles, bien que l'amplitude puisse varier et que la valeur absolue des concentrations soit différente.

IV.2. Discussion

IV.2.1. Distribution des éléments majeurs et mineurs dans les solutions du sol

Bien que les piézomètres soient placés sur une ligne d'écoulement des eaux superficielles, il n'en est pas tout à fait de même pour les eaux de subsurface. Même si nous avons mis en évidence l'existence d'un gradient amont-aval de concentrations en cations, des comportements bien spécifiques sont observés pour chacune des stations, suggérant ainsi que les différentes eaux du sol issues des trois stations ne sont pas totalement liées entre elles. Rappelons également la présence du chemin et des deux haies qui séparent les deux parcelles du secteur d'étude et donc la station 1 des stations 2 et 3. Ces obstacles peuvent représenter une barrière dans l'écoulement des eaux de subsurface. L'hydrodynamique du système est donc complexe. La station 1 semble recevoir des eaux provenant du sommet et donc des eaux ayant peu circulé dans le sol, tandis que les stations 2 et 3 semblent recevoir principalement des eaux latérales, qui sont donc plus chargées en éléments. De plus, les résultats des campagnes de 2005 pour les eaux de la station 3 montrent un comportement hydrodynamique particulier, non observé pour les autres stations. En effet, des teneurs plus importantes pour de nombreux éléments, comparées aux teneurs de 2004 et 2006, laissent plus supposer que ces piézomètres seraient alimentés par une eau plus minéralisée, probablement issue d'une nappe de versant présente dans les altérites du dessous. La figure IV.13 présente les directions probables d'écoulements des eaux de subsurface.

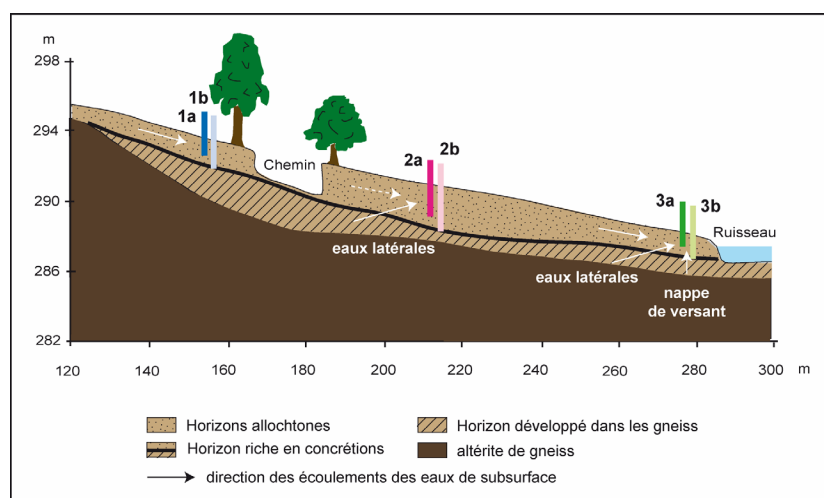


Figure IV.13 : Profil topographique de la zone d'étude avec les directions probables des écoulements des eaux de subsurface.

Lors des campagnes de prélèvements, nous avons observé des comportements différents entre les années (2004-2005 et 2006). En effet, les eaux présentes dans les chambres de chaque piézomètre ont été beaucoup plus difficiles à prélever en 2004-2005 qu'en 2006. Les chambres se remplissaient beaucoup plus lentement. Alors qu'en 2006, la recharge en eau était très rapide, ce qui pourrait s'expliquer par une dynamique des eaux plus importante.

Toutes les hypothèses de ce paragraphe seront discutées par la suite lors du traitement des données sur les éléments majeurs, le fer et le manganèse.

IV.2.1.1. Origine et devenir des éléments étudiés dans la solution du sol

IV.2.1.1.1. Les éléments majeurs et mineurs

Concernant la géologie du secteur d'étude, les piézomètres ont été installés dans des Planosols développés dans une zone de gneiss. Les principaux minéraux constituant les gneiss sont le quartz, l'orthose, les plagioclases, la biotite et la muscovite. L'altération de ces minéraux apporte un certain nombre d'éléments identifiables dans la phase solide, ainsi que dans les eaux du sol. La figure IV.14 présente les origines et le devenir possibles de certains éléments étudiés dans ce travail.

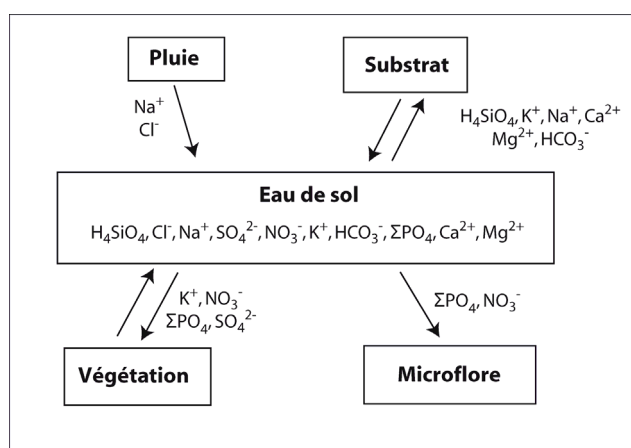


Figure IV.14 : Origine et devenir de certains éléments étudiés de la solution du sol.

De plus, un certain nombre d'éléments peuvent être apportés en partie lors de la décomposition de la matière organique fraîche (figure IV.15), et notamment lors du processus de minéralisation.

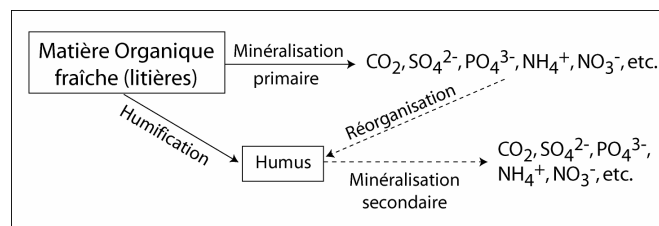


Figure IV.15 : Décomposition de la matière organique fraîche : humification et minéralisation (Duchaufour, 1997).

IV.2.1.1.2. Les éléments traces

Dans les sols non anthropisés, les éléments traces sont issus principalement de l'altération de la roche-mère (fond géochimique), mais peuvent également provenir des retombées atmosphériques. Dans ce travail, un certain nombre d'éléments traces ont été étudiés, notamment des alcalins et alcalino-terreux (Rb, Sr et Ba), mais aussi le cadmium, cobalt, chrome, cuivre, nickel, plomb, zinc et uranium.

Alcalins et alcalino-terreux traces (Rb, Sr et Ba) :

Le rubidium et le strontium sont des éléments abondants dans la croûte terrestre (de l'ordre de quelques $\mu\text{mol/kg}$) (Allègre et Michard, 1973) et sont présents dans les minéraux en substitution de leurs homologues majeurs. En effet, Rb et Sr ont la même origine minéralogique que le potassium et le calcium respectivement. Le rubidium est un des produits d'altération des feldspaths potassiques, des argiles et des micas. En solution, Sr se trouve essentiellement sous forme de cation divalent Sr^{2+} qui peut se substituer à Ca^{2+} dans les minéraux comme les carbonates, mais aussi à K^+ dans les argiles lorsque Si est substitué par l'aluminium (Cole et al., 2000). Il peut également s'adsorber sur les hydroxydes d'aluminium Al_2O_3 ou de manganèse. Par contre sa sorption sur les oxydes de fer est réputée moindre que celle d'autres métaux divalents (Trivedi et Axe, 1999). Avec un seul degré d'oxydation, Rb et Sr ne sont pas directement impliqués dans les réactions d'oxydoréduction.

Le baryum est un élément peu mobile car il peut être fortement adsorbé par les argiles, ou bien spécifiquement adsorbé sous forme d'oxyde et d'hydroxyde. Il peut prendre la place d'autres métaux alcalino-terreux sous forme d'oxyde, et également se substituer au potassium et au calcium dans les feldspaths et les micas. Le sulfate de baryum, très insoluble, limite souvent la solubilité du métal. Le rubidium et le baryum sont particulièrement abondants dans les roches silicatées.

Métaux de transition (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Zn), plomb et uranium :

Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb et U sont présents dans les sols sous différentes formes, dans le solide et en solution où ils seront plus ou moins mobiles. Plusieurs catégories sont distinguées (Pickering, 1986 ; Tessier et Campbell, 1987) :

- grande mobilité : adsorption des éléments métalliques sur les argiles, les oxydes de fer et de manganèse, les carbonates, ... ;
- mobilité moyenne : complexation avec la matière organique ;
- faible mobilité : précipitation avec les phosphates, les sulfures, les hydroxydes, les sels organiques, ... ;
- très faible mobilité : éléments inclus dans les minéraux (silicates par exemple).

Les caractéristiques physico-chimiques des éléments traces étudiés sont décrits ci-dessous (d'après Pédro et Delmas, 1970 ; Florence et Batley, 1980 ; Buffle, 1988 ; Cambier, 1994 ; Stumm et Morgan, 1996).

Le plomb a des caractéristiques physico-chimiques proches de celles des alcalino-terreux (Ba^{2+} et Ca^{2+}) avec néanmoins un rayon ionique plus grand. Il est principalement présent sous sa forme (+II) et peut également former des espèces avec le chlorure ou les carbonates. Les argiles, la matière organique, et dans une moindre mesure les oxydes de fer, représentent des phases de complexation dominantes pour le plomb. Il peut également réagir avec les phosphates, le sulfate et les carbonates.

Le cadmium et le zinc ont des propriétés physico-chimiques semblables (structures ioniques et électronégativité proches). Ces éléments sont facilement oxydables à l'état +II pour donner Cd^{2+} et Zn^{2+} , ce qui leur confère un état particulièrement stable. Le changement de forme principal est la précipitation sous forme d'hydroxydes ou de carbonates ainsi que l'adsorption sur les argiles ou sur les oxydes de fer. Le cadmium peut s'intégrer facilement dans le réseau cristallin de la calcite, entraînant ainsi la rétention de cet élément par le solide. Ce métal est assez mobile et est plus abondant dans les milieux riches en carbone, sulfures et phosphates. En conditions réductrices, la mobilité du cadmium diminue fortement en raison de la possible formation de sulfures peu solubles. Cette immobilisation peut être suivie d'une solubilisation importante lorsque les conditions deviennent oxydantes. Le cadmium peut également former des complexes solubles avec Cl^- augmentant ainsi sa mobilité. Le zinc est très mobile et facilement soluble. Les formes les plus mobiles peuvent être facilement adsorbées par certains constituants organiques et minéraux des sols, à savoir les argiles, les carbonates et les hydroxydes de fer et d'aluminium. Le zinc peut être également associé au plomb et au cuivre.

Le cuivre forme des complexes organo-cuivriques très stables dans l'eau. Il est peu mobile en raison de sa forte affinité pour la matière organique. En faibles concentrations, il est retenu dans les sols par des mécanismes d'adsorption sur la matière organique, les argiles ainsi que sur les oxydes de fer et manganèse. Le cuivre peut être également associé à des sulfures, au plomb, au cadmium et au zinc.

Le nickel forme des composés dans lesquels il peut prendre la valence de 2 et plus rarement 3 ou 4. Ni^{2+} est le plus stable et se complexe facilement avec des ligands organiques et inorganiques. Il est surtout associé aux oxydes de fer et manganèse et aux carbonates. Le nickel est contrôlé par des mécanismes de précipitation de phases solides secondaires et d'adsorption.

Lors de l'altération des minéraux, le cobalt peut être libéré sous les formes Co^{2+} et Co^{3+} assez mobiles en milieu oxydant et acide. Le cobalt peut être fortement adsorbé sur les oxydes de fer et manganèse, sur les argiles et sur la matière organique.

Le chrome peut être présent sous trois degrés d'oxydation : +2 (sels chromeux), +3 (dans les chromites et sels, et complexes chromiques), et +6 (oxydants, chromates et polychromates). Le chrome à l'état +3 est le plus stable et très peu mobile. En solution, les ions Cr^{3+} peuvent réagir avec des structures complexes et former surtout des oxyhydroxydes ou des oxydes. Ils sont stables sous forme de complexes aqueux et peuvent se condenser par formation de pont Cr-OH ou Cr-OH-Cr . Cr(VI) est stable à l'état d'acide non dissocié ou sous forme d'oxy-anions (CrO_4^{2-}).

L'uranium est présent en condition oxydante sous la forme U(VI) ou d'uranyl UO_2^{2+} (soluble) et peut être complexé avec les ions carbonate, fluorure, sulfate ou phosphate. En condition anoxique, il est immobilisé sous forme UO_2 ou autres minéraux de U(IV) (peu soluble). L'uranium présente une forte affinité pour la matière organique. Les différents processus contrôlant la distribution de l'uranium sont les réactions d'oxydoréduction, l'adsorption sur les oxyhydroxydes de fer et de manganèse, ainsi que la complexation avec la matière organique.

IV.2.1.2. Dynamique des éléments majeurs et mineurs dans la solution du sol

Les objectifs de ce paragraphe sont d'étudier et de comparer les compositions chimiques en éléments majeurs et mineurs des eaux du sol issues des différentes stations en reliant notamment les éléments en solution à la nature des roches et en examinant l'influence des précipitations.

Les teneurs en éléments majeurs (cations et anions) sont reportées dans un diagramme de Piper (Figure IV.16).

Concernant les cations, les teneurs en calcium sont beaucoup plus importantes pour la station 1 que pour les stations 2 et 3. Ce résultat pourrait s'expliquer notamment par la présence d'amphiboles (minéraux riches en Ca) dans les horizons de surface (horizons allochtones). Pour chaque piézomètre, les concentrations en cations ne montrent pas d'importantes évolutions temporelles. Pour les anions, les résultats sont différents. Pour les stations 2 et 3, de fortes variations temporelles sont observées pour $\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$ et pour HCO_3^- .

Les eaux circulant dans les piézomètres des stations 1 et 3 sont plutôt bicarbonatées calciques et magnésiennes, tandis que celles de la station 2 sont carbonatées, voire chlorurées (dans 2a), sodiques et potassiques.

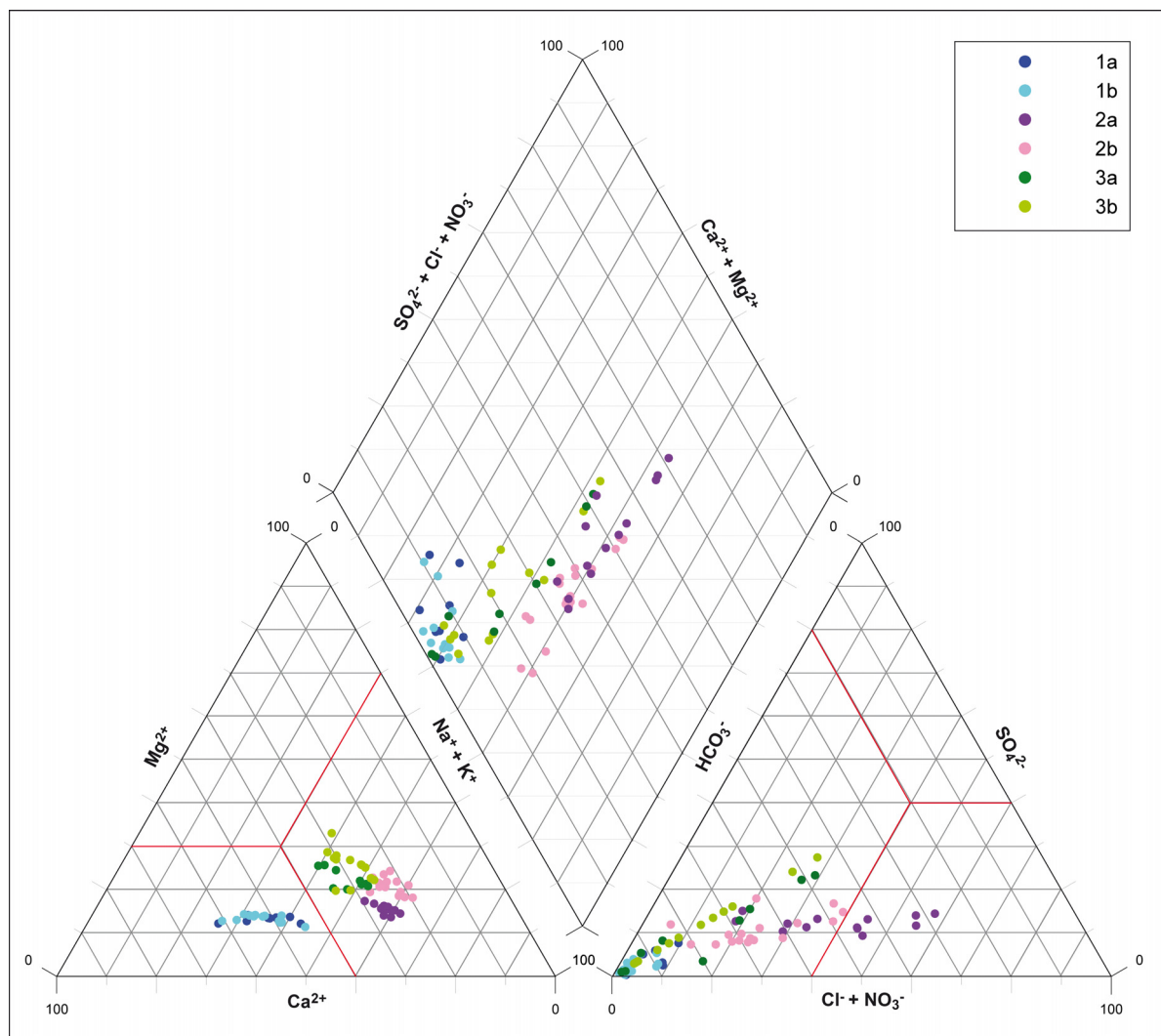


Figure IV.16 : Diagramme de Piper. Compositions chimiques en éléments majeurs des eaux du sol issues des six piézomètres de mars 2004 à mai 2006.

Globalement, il apparaît des différences d'abondance des cations et des anions entre les stations. La station 1 semble principalement alimentée par des eaux peu minéralisées en raison d'un temps de résidence faible. Les stations 2 et 3 sont caractérisées par des eaux plus minéralisées. Pour chaque station, la composition chimique des eaux du sol évolue plus ou moins au cours de la période étudiée suivant le temps de résidence de l'eau et donc le temps de réaction avec les minéraux présents.

IV.2.1.2.1. Hypothèse de la présence d'une nappe de versant dans les altérites

Aucun comportement spécifique n'est mis en évidence dans le diagramme de Piper (Figure IV.16) au cours des trois années d'étude. Or, nous avons émis l'hypothèse de la présence d'une nappe de versant dans les altérites du dessous qui alimenterait les eaux du sol de la station 3 en 2005. Les graphiques de la figure IV.17 mettent en évidence un comportement particulier en 2005 pour cette station.

Pendant les campagnes de 2005, au niveau de la station 3, les eaux circulant dans le sol sont plus riches en calcium, sodium, hydrogénocarbonate, en manganèse et dans une moindre mesure en fer dissous. Ces eaux pourraient être alimentées par une nappe de versant chargée en ces éléments. Dans ce milieu confiné, plus réducteur (teneurs plus importantes en manganèse et fer dissous), le temps de réaction serait plus long, les eaux pourraient donc être plus concentrées en éléments issus de l'altération. Ce comportement particulier en 2005 n'est pas distingué dans le diagramme de Piper indiquant que les eaux issues de la nappe sont du même type (même composition chimique en proportion) que celles qui circulent dans le sol, mais sont néanmoins plus riches en ions.

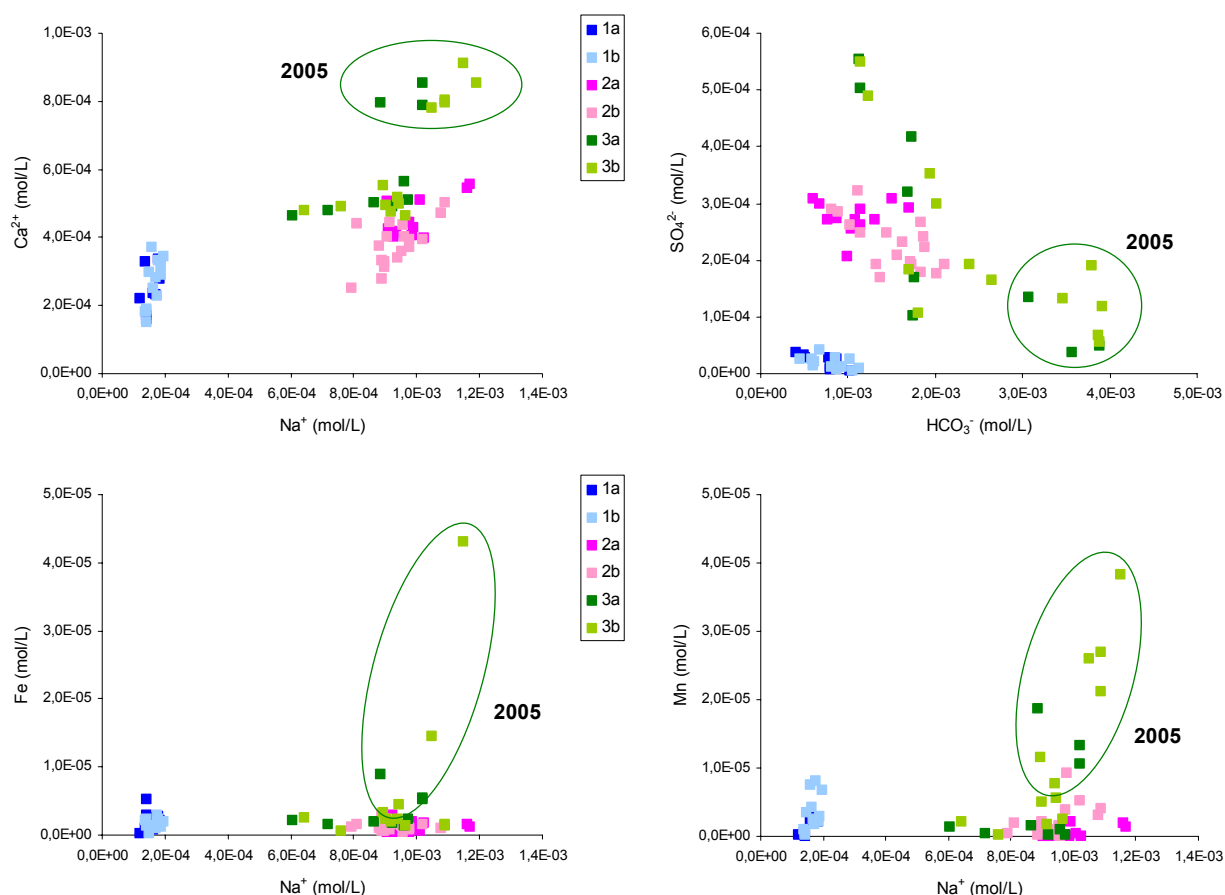


Figure IV.17 : Relations $\text{Ca}-\text{Na}$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{HCO}_3^-$, $\text{Fe}-\text{Na}$ et $\text{Mn}-\text{Na}$ dans les six piézomètres de mars 2004 à mai 2006 (phase dissoute).

IV.2.1.2.2. Dynamique du nitrate dans les solutions du sol

Dans les stations 2 et 3, le nitrate présente des comportements particuliers au cours du temps. D'importantes diminutions des teneurs sont observées pendant les campagnes de 2005 (stations 2 et 3) et 2006 (station 2 uniquement). Ces comportements peuvent s'expliquer par différents phénomènes : assimilation par la végétation, absorption et/ou dénitrification. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au cas de la station 2. Les teneurs en nitrate sont maximales en hiver. La présence d'ions nitrate en solution pourrait être attribuée au processus de nitrification. En effet, l'azote organique apporté par la matière organique conduit, par hydrolyse, à la production d'ion ammonium, qui peut être oxydé par les bactéries en nitrite puis en nitrate. En milieu réducteur, ce qui est le cas pendant la période étudiée (cf. IV.2.4), le nitrate pourrait être réduit en azote gazeux par les bactéries dénitrifiantes. Une partie du nitrate pourrait également avoir été assimilée par la végétation au printemps.

Dans le cas de l'hypothèse d'une diminution des teneurs en nitrate par dénitrification, ce processus pourrait être suivi de la réduction des oxydes de manganèse puis des oxydes de fer, entraînant ainsi la libération de Mn(II) et Fe(II) dissous dans la solution. Les évolutions temporelles du manganèse et du fer dissous (Figure IV.18) montrent une probable réduction des oxydes de manganèse et donc une augmentation de la teneur en Mn dissous à partir du mois de mars. En ce qui concerne le fer, la corrélation est beaucoup moins évidente. En 2005, on observe une augmentation des teneurs en Fe dissous à partir de mars qui pourrait être liée à une réduction des oxydes de fer. Par contre en 2006, les concentrations augmentent en mars puis diminuent très fortement jusqu'en mai. Dans le cas du fer, d'autres processus, indépendants de cette réaction, pourraient être à l'origine de ces évolutions.

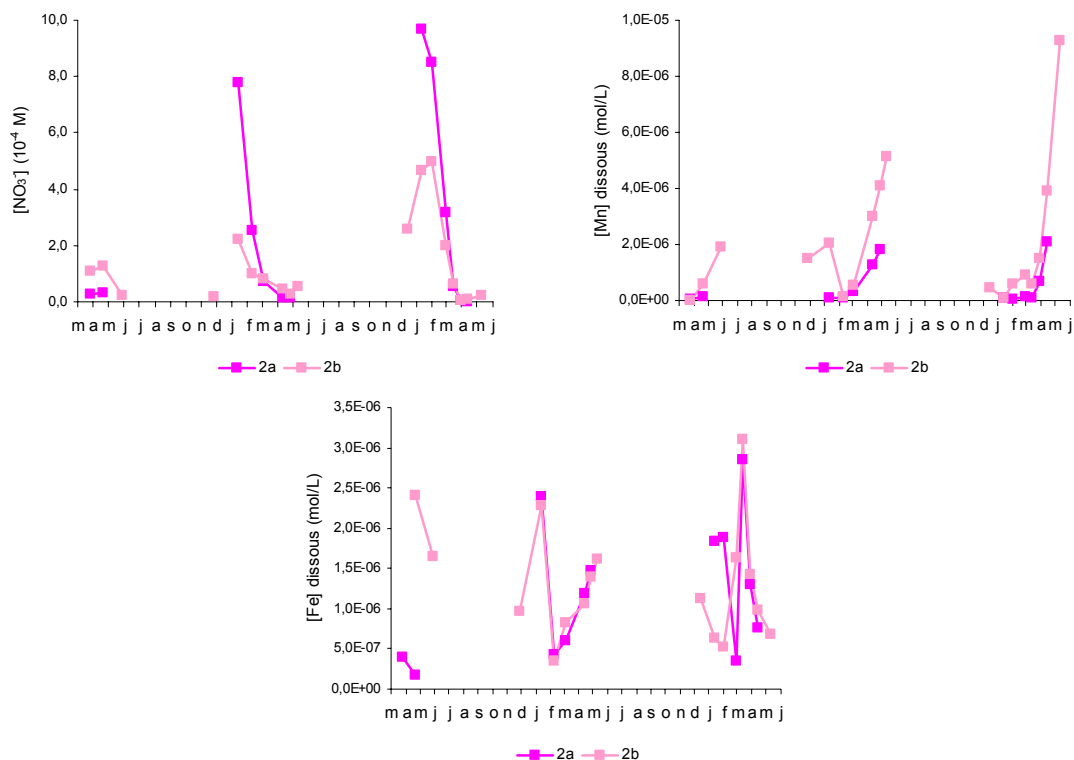


Figure IV.18 : Evolutions des teneurs en NO_3^- (10^{-4} mol/L), Mn et Fe dissous (mol/L) de mars 2004 à mai 2006 pour 2a et 2b.

IV.2.1.2.3. Processus affectant la mobilité des éléments majeurs et mineurs

Des corrélations ont été testées pour les éléments majeurs et mineurs afin de déterminer leurs affinités et mettre ainsi en évidence des liens dans les solutions. La figure IV.19 présente les coefficients de corrélation R entre les concentrations en éléments majeurs et mineurs dissous pour les différentes stations. Les corrélations supérieures à 80% pour des couples cations/anions seront considérées comme significatives.

Les principaux sels (potentiels) mis en évidence sont : des carbonates de calcium, de sodium, de magnésium, de manganèse, voire de fer. Or ces minéraux n'ont pas été observés par les analyses DRX. Il semblerait donc que ce soient des minéraux secondaires. Les cations, tels que Ca, Na, Mg, Mn voire Fe, ont pu être libérés en solution après altération des minéraux primaires (feldspaths, micas, argiles,...) entraînant par la suite une augmentation des teneurs en HCO_3^- , issus des échanges avec l'atmosphère (hydrolyse du CO_2 atmosphérique puis dissociation de H_2CO_3 en HCO_3^-), pour compenser le déficit en anions dans les solutions du sol. Suivant les conditions du milieu, ces ions en solution peuvent précipiter et former ainsi des carbonates qui pourront également se dissoudre. Ces processus pourraient expliquer les corrélations observées dans nos échantillons.

Pendant la période considérée (mars 2004 à mai 2006), certains éléments présentent des variations importantes au cours du temps, principalement dans les stations 2 et 3. Plusieurs phénomènes se superposent dans la régulation de la composition chimique des eaux. Il s'agit notamment de l'influence du climat (dilution, concentration par évaporation), qui s'ajoute aux mécanismes propres du sol. L'hydrodynamique du système joue un rôle très important car elle règle la vitesse des différents phénomènes. En effet, une circulation importante facilite le lessivage, tandis qu'une circulation lente favorise les réactions plus lentes. Il est difficile de partir de la composition chimique d'un eau pour rechercher son origine. Les différents phénomènes peuvent conduire à des convergences chimiques.

1a	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₄ SiO ₄	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Fe	Mn
HCO ₃ ⁻	1,00	0,74	0,31	0,85	0,91	0,27	0,01	-0,82	0,34	0,13	-0,10	-0,13	0,76
Na ⁺		1,00	0,75	0,46	0,80	-0,31	-0,10	-0,70	-0,14	0,10	-0,46	0,17	0,92
K ⁺			1,00	0,07	0,43	-0,71	-0,10	-0,27	-0,05	0,25	-0,64	0,58	0,52
Ca ²⁺				1,00	0,87	0,51	0,43	-0,48	0,44	0,24	-0,22	-0,44	0,47
Mg ²⁺					1,00	0,09	0,16	-0,70	0,13	0,09	-0,45	-0,23	0,77
H ₄ SiO ₄						1,00	0,45	0,03	0,50	0,19	0,52	-0,53	-0,14
Cl ⁻							1,00	0,51	0,33	0,38	-0,30	-0,41	-0,20
SO ₄ ²⁻								1,00	0,08	0,13	-0,08	0,07	-0,82
NO ₃ ⁻									1,00	0,22	0,17	0,15	-0,28
PO ₄ ³⁻										1,00	-0,04	0,18	0,15
F ⁻											1,00	-0,16	-0,21
Fe												1,00	0,00
Mn													1,00

1b	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₄ SiO ₄	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Fe	Mn
HCO ₃ ⁻	1,00	0,83	0,13	0,90	0,95	0,16	0,20	-0,53	0,65	0,08	-0,29	0,03	0,85
Na ⁺		1,00	0,42	0,70	0,88	-0,15	0,20	-0,46	0,38	0,04	-0,52	0,14	0,52
K ⁺			1,00	0,14	0,25	0,14	0,34	0,11	-0,05	0,20	0,31	-0,03	
Ca ²⁺				1,00	0,94	0,31	0,51	-0,15	0,72	0,29	-0,24	-0,28	0,85
Mg ²⁺					1,00	0,10	0,36	-0,36	0,57	0,14	-0,40	-0,13	0,78
H ₄ SiO ₄						1,00	0,44	0,42	0,38	0,10	0,39	-0,18	0,37
Cl ⁻							1,00	0,63	0,49	0,39	-0,06	-0,43	0,29
SO ₄ ²⁻								1,00	-0,05	0,33	0,12	-0,47	-0,28
NO ₃ ⁻									1,00	0,59	0,04	-0,05	0,68
PO ₄ ³⁻										1,00	-0,13	-0,18	0,14
F ⁻											1,00	0,19	-0,09
Fe												1,00	0,02
Mn													1,00

2a	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₄ SiO ₄	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Fe	Mn
HCO ₃ ⁻	1,00	0,55	-0,20	0,67	0,43	0,58	0,25	0,06	-0,72	-0,22	0,40	-0,34	0,68
Na ⁺		1,00	0,02	0,68	0,64	0,27	0,29	0,62	-0,19	-0,45	0,13	-0,05	0,63
K ⁺			1,00	-0,40	-0,27	-0,22	-0,27	0,30	0,27	0,41	0,27	0,32	0,00
Ca ²⁺				1,00	0,90	0,10	0,58	0,14	-0,45	-0,19	-0,21	-0,31	0,44
Mg ²⁺					1,00	-0,16	0,70	0,19	-0,28	-0,19	-0,34	-0,14	0,49
H ₄ SiO ₄						1,00	-0,13	0,23	-0,48	-0,40	0,62	-0,47	0,24
Cl ⁻							1,00	0,20	-0,62	0,14	-0,05	-0,18	0,34
SO ₄ ²⁻								1,00	-0,07	-0,23	0,34	-0,03	0,27
NO ₃ ⁻									1,00	-0,15	-0,42	0,45	-0,46
PO ₄ ³⁻										1,00	-0,15	0,08	-0,37
F ⁻											1,00	0,00	0,31
Fe												1,00	-0,08
Mn													1,00

2b	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₄ SiO ₄	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Fe	Mn
HCO ₃ ⁻	1,00	0,61	-0,14	0,68	0,96	0,69	0,07	-0,62	-0,75	-0,41	-0,07	-0,14	0,67
Na ⁺		1,00	-0,38	0,62	0,69	0,24	0,44	-0,27	-0,37	-0,42	-0,29	-0,13	0,52
K ⁺			1,00	0,23	-0,13	-0,07	0,22	-0,41	-0,17	-0,03	0,66	0,35	-0,12
Ca ²⁺				1,00	0,72	0,12	0,61	-0,66	-0,66	-0,51	-0,05	-0,07	0,28
Mg ²⁺					1,00	0,69	0,15	-0,61	-0,65	-0,40	-0,16	-0,16	0,60
H ₄ SiO ₄						1,00	-0,28	-0,28	-0,47	-0,05	0,06	0,04	0,53
Cl ⁻							1,00	-0,33	-0,47	-0,35	0,05	0,35	-0,05
SO ₄ ²⁻								1,00	0,58	0,44	-0,35	-0,15	-0,45
NO ₃ ⁻									1,00	0,36	-0,22	-0,23	-0,45
PO ₄ ³⁻										1,00	-0,08	0,09	-0,25
F ⁻											1,00	0,17	0,33
Fe												1,00	-0,12
Mn													1,00

3a	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₄ SiO ₄	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Fe	Mn
HCO ₃ ⁻	1,00	0,33	-0,33	0,95	0,87	-0,66	-0,52	-0,81	0,60	-0,75	0,02	0,86	0,91
Na ⁺		1,00	0,67	0,59	0,75	0,22	0,54	0,26	0,06	-0,37	-0,38	0,32	0,36
K ⁺			1,00	-0,03	0,15	0,69	0,89	0,72	-0,30	0,33	-0,37	-0,12	-0,13
Ca ²⁺				1,00	0,97	-0,46	-0,26	-0,60	0,53	-0,72	-0,08	0,86	0,91
Mg ²⁺					1,00	-0,34	-0,06	-0,42	0,42	-0,70	-0,16	0,79	0,84
H ₄ SiO ₄						1,00	0,59	0,81	-0,19	0,52	-0,32	-0,51	-0,57
Cl ⁻							1,00	0,81	-0,47	0,37	-0,28	-0,39	-0,35
SO ₄ ²⁻								1,00	-0,62	0,56	-0,17	-0,65	-0,68
NO ₃ ⁻									1,00	-0,37	-0,15	0,49	0,53
PO ₄ ³⁻										1,00	0,39	-0,37	-0,46
F ⁻											1,00	0,28	0,23
Fe												1,00	0,98
Mn													1,00

3b	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₄ SiO ₄	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Fe	Mn
HCO ₃ ⁻	1,00	0,71	-0,51	0,94	0,86	0,43	-0,25	-0,79	0,53	-0,64	0,49	0,11	0,93
Na ⁺		1,00	0,11	0,79	0,88	0,43	0,42	-0,13	0,51	-0,68	0,32	0,14	0,81
K ⁺			1,00	-0,36	-0,29	0,06	0,58	0,83	-0,20	0,01	-0,39	-0,25	-0,36
Ca ²⁺				1,00	0,91	0,39	-0,01	-0,64	0,69	-0,69	0,32	0,09	0,98
Mg ²⁺					1,00	0,30	0,22	-0,45	0,52	-0,64	0,43	0,14	0,92
H ₄ SiO ₄						1,00	-0,14	-0,23	0,07	-0,83	-0,28	-0,14	0,27
Cl ⁻							1,00	0,71	0,25	-0,12	-0,19	0,24	0,07
SO ₄ ²⁻								1,00	-0,31	0,32	-0,36	0,00	-0,59
NO ₃ ⁻									1,00	-0,44	0,01	0,39	0,73
PO ₄ ³⁻										1,00	0,21	0,00	-0,63
F ⁻											1,00	0,28	0,43
Fe												1,00	0,22
Mn													1,00

Figure IV.19 : Coefficients de corrélation R entre les concentrations en éléments majeurs et mineurs dissous dans les solutions du sol issues des six piézomètres.

Les épisodes de pluie peuvent entraîner des dilutions et favoriser des dissolutions. Après une période estivale, chaude et sans précipitation (ou faibles précipitations), le niveau de la nappe s'abaisse en raison de l'évaporation des eaux. Celle-ci induit la précipitation de sels dans les horizons de surface du sol. Sous l'effet de pluies importantes, le niveau remonte et les eaux « douces » d'infiltration (peu minéralisées) peuvent (1) dissoudre les sels, entraînant une augmentation de la conductivité et des teneurs en certains ions, et/ou (2) diluer les eaux, entraînant alors une diminution importante des teneurs en éléments.

La figure IV.20 recense les différents épisodes pluvieux importants de mars 2004 à mai 2006 et les différents prélèvements d'eaux effectués au cours de cette période.

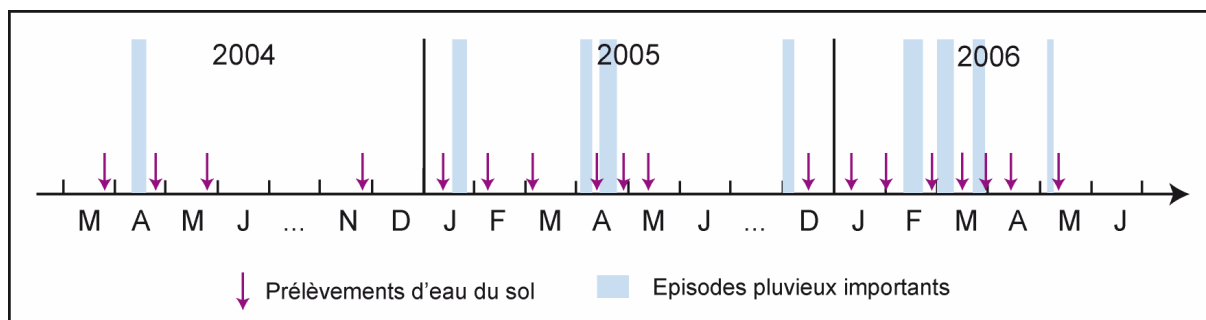


Figure IV.20 : Recensement des épisodes pluvieux importants de mars 2004 à mai 2006 (d'après Météo France) et positionnement des prélèvements effectués pendant cette période.

En 2006, les épisodes pluvieux importants sont beaucoup plus nombreux qu'en 2005. De décembre 2005 à mai 2006, nous observons des comportements différents : les teneurs en K^+ , SO_4^{2-} et Cl^- diminuent fortement, par contre les teneurs en Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- et $Mn(II)$ augmentent. Les augmentations observées pourraient être liées à la dissolution des minéraux secondaires comme les carbonates de calcium, de magnésium et de manganèse. Concernant les diminutions des teneurs en K^+ , SO_4^{2-} et Cl^- , un processus de dilution pourrait être envisageable.

Pendant les campagnes de 2005, peu d'épisodes pluvieux importants sont recensés. Néanmoins, les éléments majeurs et mineurs présentent des variations importantes de novembre 2004 à mai 2005. Pour la station 3, la présence d'une nappe de versant à cette période pourrait expliquer les variations observées. Par contre, pour la station 2, il est particulièrement difficile d'expliquer, suite aux épisodes pluvieux, quels processus sont à l'origine de ces évolutions. De plus, pendant ces campagnes, nous avons mis en évidence une recharge en eau, dans les chambres des piézomètres, particulièrement lente. La circulation des eaux dans le sol semble difficile et pourrait donc favoriser les réactions lentes. Les processus d'altération des minéraux primaires et secondaires, ainsi que les processus de dilution pourraient se produire dans les solutions du sol après les épisodes pluvieux mais avec un certain temps de retard.

Les différents résultats obtenus (corrélations entre éléments, évolutions temporelles) montrent la difficulté d'établir des comportements particuliers (dissolution, dilution) des éléments majeurs et mineurs à partir de la composition des solutions du sol. Néanmoins, dans ce type de sol (couverture colluvionnaire argilo-limono-sableuse sur des altérites argileuses de micaschistes), nous avons mis en évidence la possible formation de minéraux carbonatés.

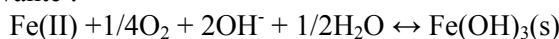
IV.2.2. Conditions redox des solutions du sol

IV.2.2.1. Cinétiques d'oxydation du fer et du manganèse

Dans ce travail, les filtrations des solutions du sol n'ont pas été effectuées sous atmosphère inerte. Une partie du fer(II) et du manganèse(II) a donc pu s'oxyder pendant ces opérations et passer ainsi du compartiment dissous, aux compartiments colloïdaux et particulaires. Le but de ce paragraphe est donc d'estimer cette perte afin de valider notre méthode de fractionnement.

De nombreux auteurs (Stumm et Lee, 1961 ; Sung et Morgan, 1980 ; Nico *et al.*, 2002 ; Rosso et Morgan, 2002 ; Katsoyiannis et Zouboulis, 2004 ; Morgan, 2005 ; Hopkinson et Barbeau, 2007 ; Morgan et Lahav, 2007) ont travaillé sur les vitesses de cinétiques d'oxydation du fer et du manganèse dans différentes conditions. L'oxydation de Fe(II) et Mn(II) par O₂ dépend du pH et de la pression partielle pO₂. Les cinétiques de ces réactions sont différentes. Les vitesses d'oxydation du fer sont beaucoup plus rapides que celles du manganèse (Stumm et Morgan, 1996 ; Nico *et al.*, 2002). Notre démarche a donc consisté à estimer, tout d'abord, la perte de Fe(II) dans nos échantillons d'eau.

Considérons la réaction suivante :



La vitesse d'oxydation du fer(II) peut s'écrire (d'après Stumm et Lee, 1961 ; Sung et Morgan, 1980) :

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k[\text{OH}^-]^2 p\text{O}_2 [\text{Fe(II)}]$$

avec k, la constante de vitesse, exprimée en M⁻².atm⁻¹.min⁻¹.

A pH et pO₂ constants, cette équation se réduit à une équation de pseudo-ordre 1. On a alors :

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_1 [\text{Fe(II)}]$$

où k₁ = k.[OH⁻]².pO₂ exprimée en min⁻¹ et [OH⁻] = K_e / [H⁺].

Après intégration, on obtient :

$$[\text{Fe(II)}]_t = [\text{Fe(II)}]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$$

Dans le cas des réactions du 1^{er} ordre, nous pouvons déterminer le temps de demi-réaction, t_{1/2} tel que [Fe(II)]_t = [Fe(II)]₀/2.

Ainsi, t_{1/2} = ln 2 / k₁.

Pour calculer la constante de vitesse k₁, nous avons utilisé les résultats sur l'oxygène dissous obtenus par Vennink (2004) lors de la campagne de février 2004 (cf. § IV.1.6). A cette période, le pourcentage de saturation en oxygène dissous est de 50% pour les stations 1 et 2, et de 30% pour la station 3. Les calculs ont donc été réalisés dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire à 50% de saturation. En considérant pO₂ = 0,21 atm (à 25°C), nous avons donc dans notre cas pO₂ = 0,1 atm.

D'après les conditions du milieu (cf. annexe 1) et d'après les travaux antérieurs (Tamura *et al.*, 1976 ; Sung et Morgan, 1980), nous avons considéré la constante de vitesse k égale à 1,36.10¹⁴ M⁻².atm⁻¹.min⁻¹ (à 25°C). Sung et Morgan (1980) ont étudié l'influence de la température sur la vitesse d'oxydation et ont mis en évidence des temps d'oxydation plus importants avec la diminution de la température (Figure IV.21).

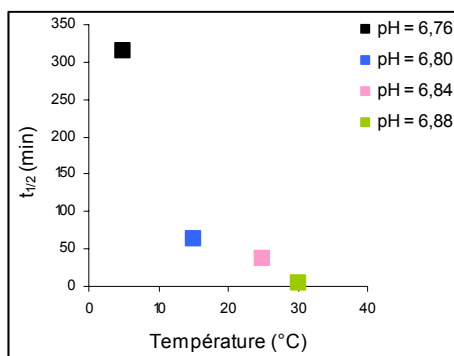


Figure IV.21 : Variation des temps d'oxydation (temps de demi-réaction t_{1/2}) en fonction de la température. Les conditions du milieu sont les suivantes : alcalinité = 9.10⁻³ M, force ionique = 0,11 M, pO₂ = 0,20 atm, [Fe(II)]₀ = 34,7 μM (d'après Sung et Morgan, 1980).

Dans notre cas, la température varie de 1,2 à 19,0°C. Le temps de demi-réaction ainsi déterminé à 25°C sera plus ou moins sur-estimé. Ainsi, les t_{1/2} obtenus (à 25°C) ont été corrigés à partir des résultats obtenus par Sung et Morgan (1980). Par exemple, pour 25°C, Sung et Morgan ont trouvé un t_{1/2} de 37,9 min et pour 5°C un t_{1/2} de 315,6. On obtient ainsi un facteur de 8,3. Nous avons donc calculé les temps de demi-réaction pour chaque échantillon, à la température et au pH déterminés sur le terrain. Les résultats sont les suivants :

- pour la station 1 : $t_{1/2}$ varie de 116 minutes à plusieurs jours ;
- pour la station 2 : $t_{1/2}$ varie de 37 minutes à 47 heures ;
- pour la station 3 : $t_{1/2}$ varie de 1 minute à 19 heures.

Les résultats sont différents d'une station à l'autre et pourraient s'expliquer par le fait qu'à l'aval (station 3), l'hydromorphie, et donc les conditions redox qui l'accompagnent, semble plus importante. En effet, les phénomènes de réduction ont plus de chance de se développer à l'aval, là où les sols sont saturés le plus longtemps et où la teneur en matière organique est plus importante. Si le milieu est plus réduit, alors une partie plus importante de Fe(II) présent en solution pourra se réoxyder au contact de l'air pendant la filtration.

Les valeurs de $t_{1/2}$ permettent d'estimer le pourcentage de perte de Fe(II) pendant la filtration. En moyenne la filtration a duré 20 minutes. La figure IV.22 présente la comparaison des évolutions des concentrations en fer dissous mesurées et celles en fer dissous théoriques (pourcentages de perte de Fe(II) calculés pour chaque échantillon à partir des $t_{1/2}$ estimés) au cours de la période étudiée.

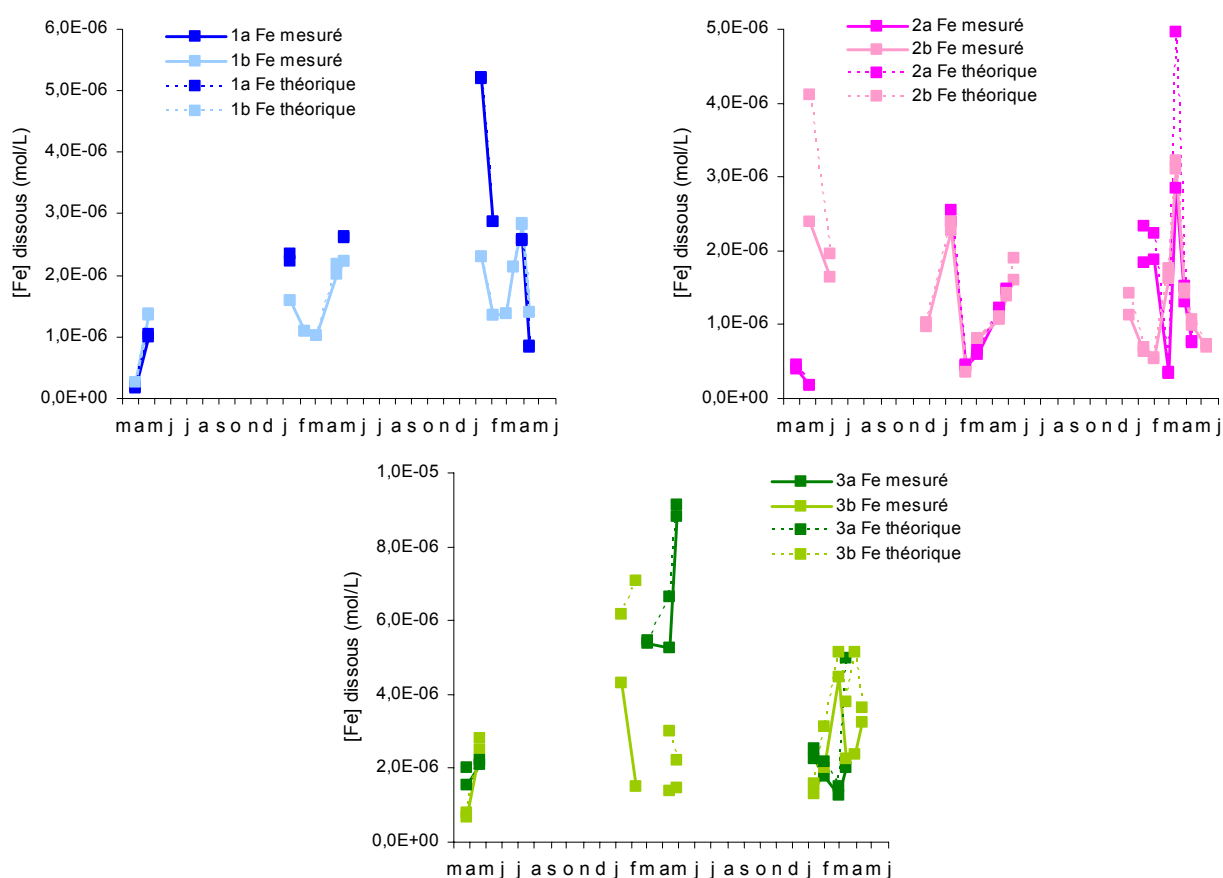


Figure IV.22 : Evolutions des teneurs en fer dissous (en mol/L) dans les solutions du sol issues des six piézomètres de mars 2004 à mai 2006 : comparaison entre les concentrations mesurées et les concentrations théoriques.

Pour la plupart des échantillons (65 sur 74), nous avons une perte d'environ 10% en moyenne (30% au maximum pour quelques échantillons). Pour les autres, la perte en Fe(II) est beaucoup plus importante. Il s'agit des eaux issues de la station 2 (mars 2006 dans 2a ; campagnes de 2004 dans 2b) et principalement de la station 3 (avril 2005 et mars 2006 dans 3a ; janvier/février 2005 et février/mars 2006 dans 3b).

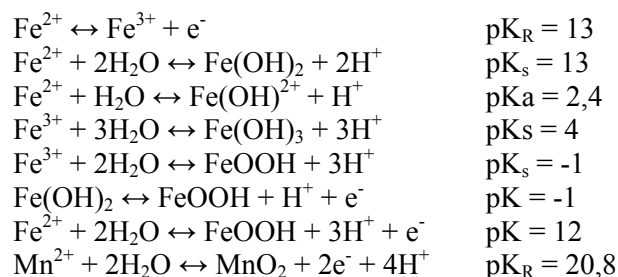
En général, les concentrations en fer dissous déterminées lors des analyses ont été très légèrement sous estimées (10% en moyenne), ce qui valide notre méthode de filtration sur site.

Dans le cas du manganèse, l'oxydation de Mn(II) par O_2 étant beaucoup plus lente, le pourcentage de perte serait très faible, voire quasiment nul. Les calculs n'ont donc pas été réalisés.

IV.2.2.2. Estimation de l'état redox du milieu

Les espèces chimiques concernées par les réactions d'oxydoréduction sont le nitrate et le nitrite (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+), le manganèse ($\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$), le fer (oxydes de $\text{Fe(III)}/\text{Fe}^{2+}$), voire également le sulfate ($\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$). En milieu temporairement engorgé par l'eau et suite à l'alternance de phases d'oxydation et de réduction, Fe, Mn et certains métaux traces passent alternativement sous des formes solubles (très mobiles) puis sous des formes solides (temporairement immobiles). Ces éléments se trouvent alors redistribués dans les sols et s'accumulent soit dans des horizons particuliers, soit sous forme de concrétions. Dans cette étude, le potentiel redox n'a pas été mesuré directement sur le terrain. Cette mesure est souvent délicate et déficiente à cause de l'électrode. De plus, des travaux (Michard, 1989 ; Stumm et Morgan, 1996) ont montré que les systèmes redox dans les eaux naturelles ne sont pas à l'équilibre chimique. Plusieurs réactions ont lieu en même temps sans que l'une d'elles soit prédominante.

Pour les trois sites, les teneurs relativement importantes en fer et manganèse dans les solutions du sol permettent de prendre en considération ces éléments dans la régulation des conditions redox du milieu. Les réactions redox sont définies et mesurées par un potentiel (Eh ou pe). Dans ce travail, les valeurs de pe ($\text{pe} = -\log(e^-)$) ont été calculées à partir d'un diagramme pe-pH. Dans le cas du fer, les espèces considérées sont : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 et FeOOH . Dans le cas du manganèse, le pH des solutions étant toujours inférieur à 8,00 (pour rappel, le pH des échantillons varie de 5,56 à 7,5), le seul solide pouvant apparaître est MnO_2 . Il n'y a donc que deux domaines possibles : Mn^{2+} ou MnO_2 . Les différentes équations mises en jeu et leurs constantes associées sont les suivantes (d'après Michard, 1989) :



Pour chaque concentration totale en Fe et Mn dissous, les diagrammes pe-pH sont établis, les valeurs de pe peuvent être ainsi déterminées pour chaque échantillon à partir des valeurs de pH. Les teneurs en Fe(II) n'ayant pas été mesurées sur le terrain (teneurs en Fe^{2+} en limite de détection, cf. résultats de Vennink (2004)), les valeurs de pe obtenues à partir des concentrations totales en fer dissous sont des valeurs estimées. La figure IV.23 présente un exemple de diagrammes réalisés dans le cas du fer (avec FeOOH et Fe(OH)_3) et dans celui du manganèse.

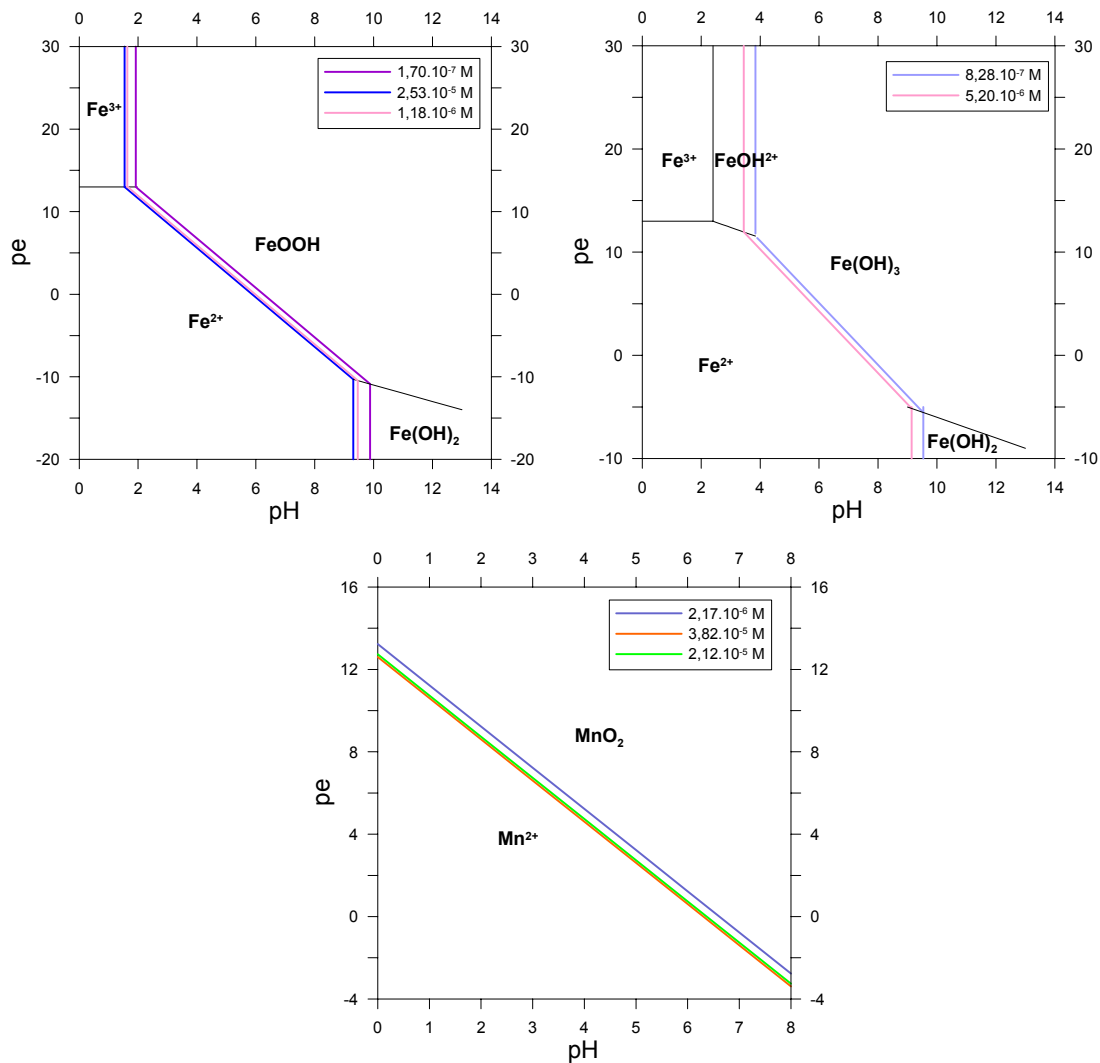


Figure IV.23 : Exemple de diagrammes pe - pH du fer et du manganèse pour différentes concentrations de solutions du sol.

Suivant les espèces du fer considérées ($Fe(OH)_3$ ou $FeOOH$), les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Gamme de pe dans le cas du fer ($FeOOH$ ou $Fe(OH)_3$) et du manganèse dans les solutions du sol issues des six piézomètres.

	Cas de Fe		Cas de Mn
	FeOOH	Fe(OH) ₃	
1a	-1,5 à 1,3	3,2 à 6,3	0,1 à 2
1b	-2,2 à 1,3	4 à 6,3	-0,3 à 2,2
2a	-4,2 à 0,3	0,7 à 4,8	-0,7 à 1,5
2b	-3,3 à 0	1,7 à 4,7	-0,7 à 1,3
3a	-4,7 à -1,5	0,3 à 3,3	-1,5 à 0,2
3b	-6 à -2,3	-0,7 à 2,3	-2,5 à -0,2

Les résultats sont très différents suivant les espèces prises en compte. Néanmoins, les valeurs de pe pour Fe (en considérant $FeOOH$) et celles pour Mn sont assez proches avec des différences de 1,2 à 2,5. Par la suite nous prendrons en compte un contrôle géochimique par la goéthite et les valeurs estimées de pe correspondront à la moyenne des pe pour le fer ($FeOOH$) et pour le manganèse.

Pour un pH de 7, trois domaines d'état de réduction du sol sont définies par Sposito (1981) : (1) le domaine I de sol modérément réduit avec $pe > 2$, (2) le domaine II de sol réduit avec $-2 < pe < 2$ et (3) le domaine III de sol très réduit à $pe < -2$. Les eaux sont donc relativement réductrices et leur pe diminue du site 1 au site 3 (Figure IV.24). Néanmoins, les différences observées entre les valeurs de

pe du fer et celles du manganèse laisse à supposer que l'état redox du milieu ne semble pas fixé par l'un ou l'autre de ces systèmes (soit Fe, soit Mn) (Stefansson *et al.*, 2005). Plusieurs couples redox doivent intervenir. De plus, le système peut fonctionner hors équilibre à cause notamment de la dynamique des eaux.

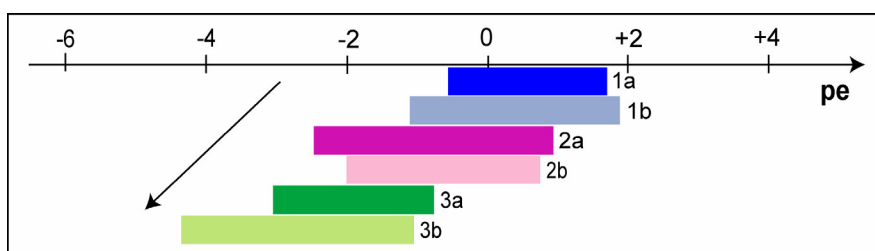


Figure IV.24 : Gamme de *pe* moyens (Mn et Fe) estimés dans les solutions du sol issues des six piézomètres.

IV.2.3. Distribution des éléments traces dans les solutions du sol

Afin d'étudier la répartition dans le temps et dans les différents piézomètres des teneurs en éléments traces dans les solutions du sol, nous avons déterminé la dynamique des éléments dans la fraction dissoute ($< 0,45 \mu\text{m}$) et dans la fraction particulaire ($> 0,45 \mu\text{m}$). Ici, la fraction particulaire correspond à des solides amorphes, et éventuellement aux carbonates, aux sulfures et aux cations échangeables à la surface des minéraux silicatés. Les minéraux silicatés n'ont pas été détruits (cf. III.3.4.2.). Un des objectifs était d'étudier également l'évolution temporelle, de mars 2004 à mai 2006, de la distribution dissous/particulaire des ETM pour chaque station. Cette étude semble difficile car la proportion de particules dans les échantillons a pu être surestimée. Les prélèvements d'eau ont été effectués à l'aide d'une pompe à vide. La dépression créée était au maximum de 1 bar. Il est donc peu probable que des particules aient été décrochées de la matrice solide. Par contre, dans la chambre des piézomètres, le milieu est calme ce qui pourrait favoriser la formation de particules et entraîner ainsi une quantité de particules plus importante que dans le reste de la solution. Ce processus va dépendre de la dynamique du système. Une circulation lente des eaux favorisera la formation de particules (probablement le cas en 2005), tandis qu'une circulation rapide n'entraînera pas ce phénomène (cas de 2006). Nous n'avons donc pas étudié la distribution dissous/particulaire des ETM au cours du temps. Par contre, par la suite (Chapitre VI), nous nous y intéresserons pour le Cd, Cu, Pb et Zn uniquement pendant les campagnes de 2006.

IV.2.3.1. Alcalins et alcalino-terreux traces

Des corrélations binaires entre les alcalins/alcalino-terreux et les éléments majeurs/mineurs ont été testées pour les trois stations à la fois dans la fraction particulaire et dans la fraction dissoute. La figure IV.25 représente ces différents liens.

Dans la fraction dissoute, les relations entre Sr, Rb, Ba et les cations majeurs montrent que ces éléments pourraient avoir la même origine minéralogique (exemple : Sr^{2+} peut se substituer à Ca^{2+} dans certains minéraux comme les carbonates) et avoir été libérés en solution par les mêmes mécanismes. Dans certains piézomètres, Sr et Ba sont liés à HCO_3^- . De plus, pour ces échantillons, Ca et HCO_3^- sont corrélés positivement (cf. Figure IV.19). Le strontium et le baryum pourraient être liés à la dissolution des carbonates.

Dans la fraction particulaire, les corrélations positives entre Rb, Ba et Mg, Fe et COP montrent que ces éléments ont pu être mobilisés dans la solution par les mêmes mécanismes que les particules minérales et organiques, ou bien associés (adsorption, précipitation ou co-précipitation) avec les argiles, les oxyhydroxydes de fer et/ou complexés par la matière organique.

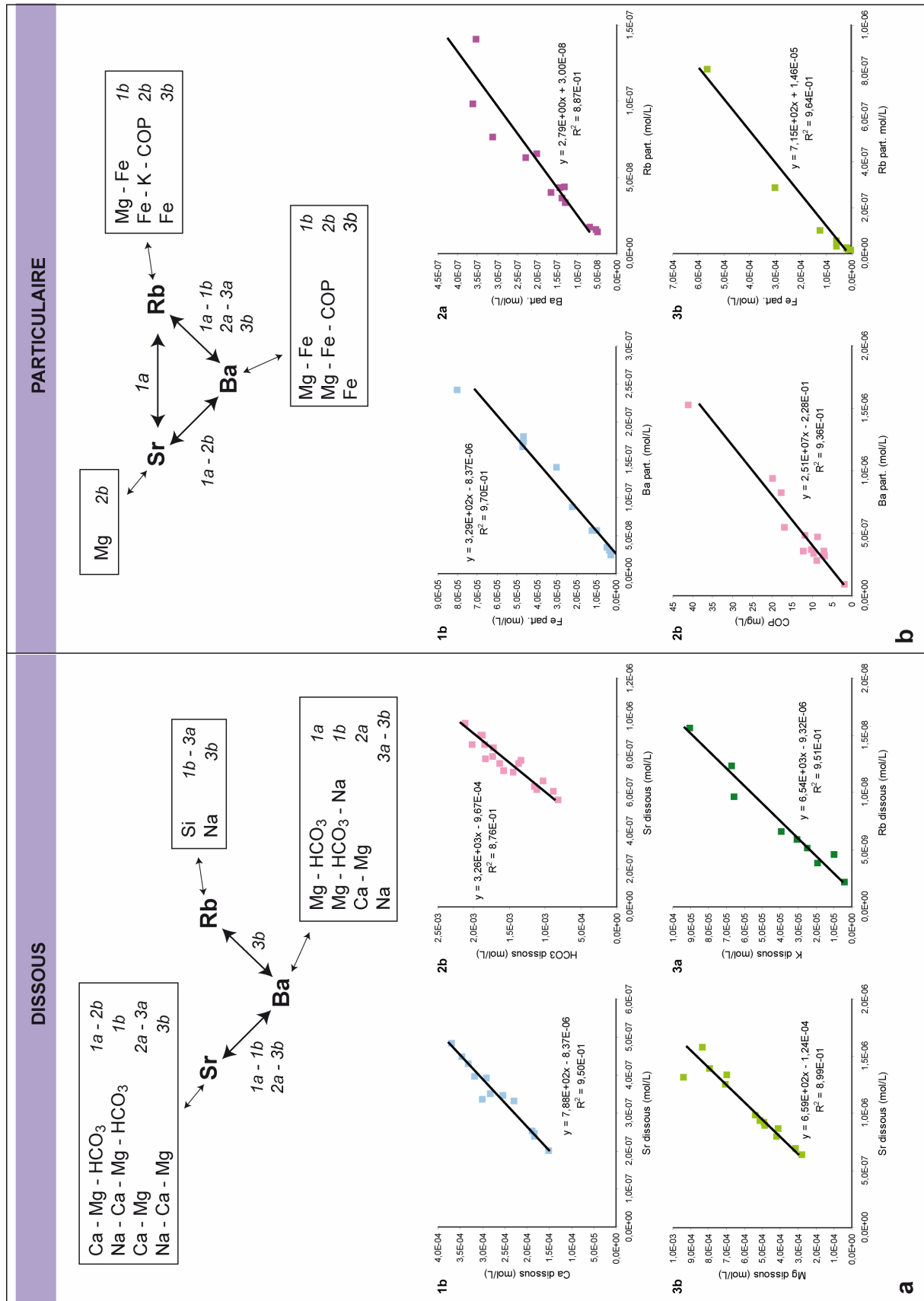


Figure IV.25 : Relations entre les teneurs en Sr, Ba, Rb et les éléments majeurs : a) dans la fraction dissoute et b) dans la fraction particulaire.

IV.2.3.2. Métaux traces

Station 1 :

Les relations entre les éléments dans la fraction particulaire permettent de distinguer plusieurs groupes. Dans 1a, Cr est lié à Al ($R^2 = 0,986$) ; Co, Pb et Zn sont liés à Fe ($R^2 = 0,999$; $0,992$ et $0,992$ respectivement). Dans 1b, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, U et Zn sont liés à Mg, Fe et Al (Tableau IV.4). Aucune corrélation n'est observée entre les métaux traces et la matière organique. Dans la fraction dissoute, très peu de corrélations sont observées. Seul Cr est lié à Al dans 1a et 1b ($R^2 = 0,986$ et $0,906$ respectivement).

Tableau IV.4 : Corrélations entre certains ETM et Al, Mg, Fe pour 1b dans la fraction particulaire. Les teneurs en ETM sont exprimées en mol/L.

trace metal	best fit equation	correlation coefficient R^2
Co	[Co] = $4.05E-4$ [Al] - $7.94E-11$	0.993
	[Co] = $1.35E-3$ [Mg] + $3.51E-9$	0.948
	[Co] = $4.15E-4$ [Fe] + $1.27E-8$	0.987
Cr	[Cr] = $1.07E-3$ [Al] + $2.00E-9$	0.999
	[Cr] = $3.64E-3$ [Mg] + $1.12E-8$	0.979
	[Cr] = $1.05E-3$ [Fe] + $3.53E-8$	0.991
Cu	[Cu] = $4.44E-4$ [Al] + $1.21E-8$	0.990
	[Cu] = $1.49E-3$ [Mg] + $1.68E-8$	0.960
	[Cu] = $4.41E-4$ [Fe] + $2.59E-8$	0.979
Ni	[Ni] = $5.24E-4$ [Al] + $5.55E-9$	0.995
	[Ni] = $1.77E-3$ [Mg] + $1.06E-8$	0.972
	[Ni] = $5.15E-4$ [Fe] + $2.17E-8$	0.989
Pb	[Pb] = $1.52E-4$ [Al] + $1.55E-9$	0.996
	[Pb] = $5.14E-4$ [Mg] + $2.94E-9$	0.979
	[Pb] = $1.48E-4$ [Fe] + $6.25E-9$	0.986
U	[U] = $5.34E-6$ [Al] + $3.46E-11$	0.996
	[U] = $1.82E-5$ [Mg] + $8.34E-11$	0.985
	[U] = $5.13E-6$ [Fe] + $1.98E-10$	0.990
Zn	[Zn] = $2.12E-3$ [Al] + $2.16E-8$	0.994
	[Zn] = $7.23E-3$ [Mg] + $4.11E-8$	0.979
	[Zn] = $2.03E-3$ [Fe] + $8.68E-8$	0.988

Dans 1b, Al, Fe et Mg ont le même comportement. Il semblerait que ces éléments soient contrôlés par les mêmes mécanismes. L'absence de corrélation entre la matière organique et les métaux traces pourrait être attribuée au fait que la fraction réactive de la MO pourrait ne pas être impliquée dans la relation (Harter, 1983 ; McBride *et al.*, 1997). Les corrélations entre les métaux et Mg sont positives et significatives. Les métaux traces pourraient ainsi être impliqués dans différentes réactions avec des minéraux argileux.

Station 2 :

Dans la fraction particulaire, plusieurs relations entre les éléments ont été observées. Dans 2a, Cr, Ni et U sont liées à Al ($R^2 = 0,929$; $0,903$; $0,934$ respectivement) et Cd est lié au carbone organique particulaire (COP, $R^2 = 0,719$). Dans 2b, Co, Cu, Pb, U et Zn sont liés à Mg (Tableau IV.5), Al, Cr, Cu, Ni, Pb et U sont fortement corrélés avec Fe (Figure IV.26), Co, Cr, Cu, Ni, Pb, U et Zn sont liés à Al et COP (Tableau IV.6). Aucun lien n'est observé dans la fraction dissoute.

Tableau IV.5 : Corrélations dans la fraction particulaire entre certains métaux traces et Mg dans 2b. Les teneurs en ETM sont exprimées en mol/L.

trace metal in 2b	best fit equation	correlation coefficient R ²
Co	[Co] = 1.23E-3 [Mg] + 1.07E-8	0.974
Cu	[Cu] = 1.70E-3 [Mg] + 4.37E-8	0.903
Zn	[Zn] = 8.24E-3 [Mg] + 4.82E-8	0.961
Pb	[Pb] = 5.33E-4 [Mg] + 7.80E-9	0.971
U	[U] = 2.23E-5 [Mg] + 4.03E-10	0.942

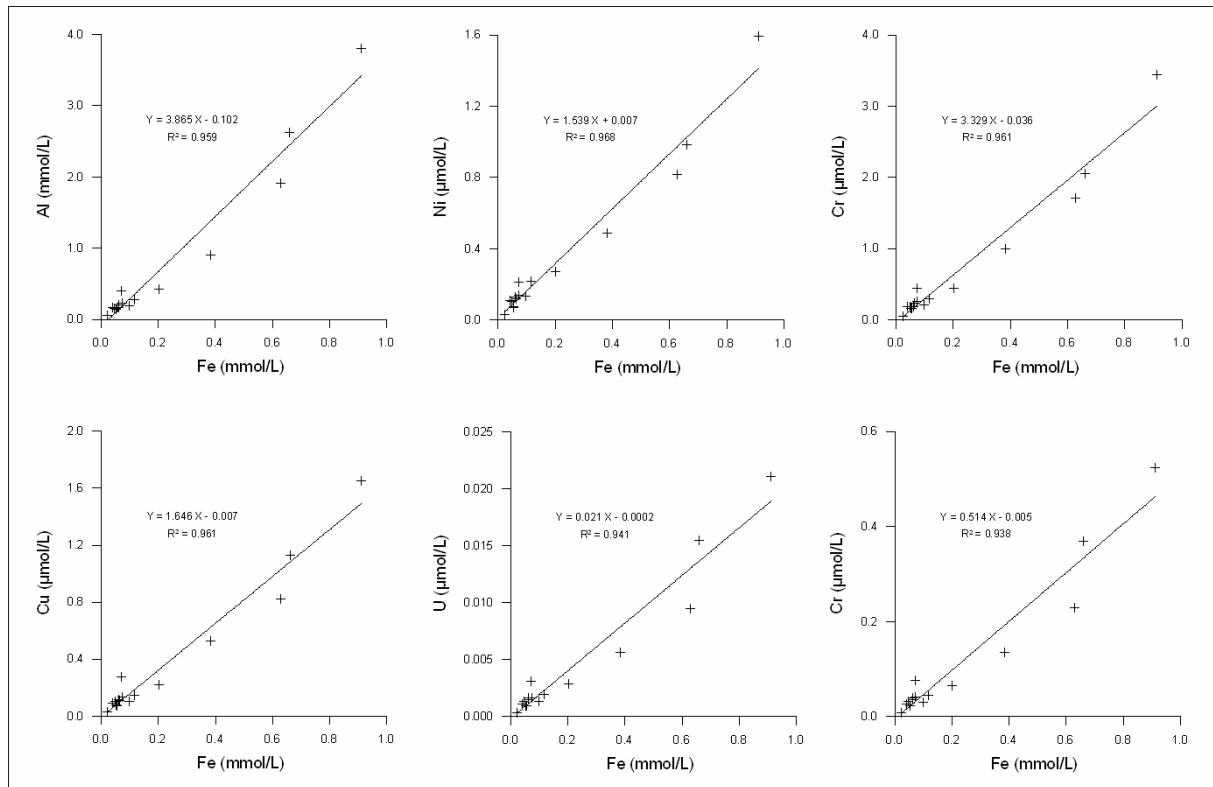


Figure IV.26 : Corrélations dans la fraction particulaire entre certains métaux traces et Fe dans 2b.

Tableau IV.6 : Corrélations dans la fraction particulaire entre Al, COP et les métaux traces dans 2b. Les teneurs en ETM sont exprimées en mol/L.

trace metals	best fit equation (Al)	correlation coefficient R ² (Al)	best fit equation (POC)	correlation coefficient R ² (POC)
Co	[Co] = 3.14E-4 [Al] + 1.25E-8	0.981	[Co] = 7.61E-9 [POC] - 1.74E-9	0.949
Ni	[Ni] = 3.76E-4 [Al] + 5.46E-8	0.980	[Ni] = 1.19E-8 [POC] + 5.31E-9	0.952
Cu	[Cu] = 4.18E-4 [Al] + 3.86E-8	0.994	[Cu] = 1.29E-8 [POC] - 1.46E-8	0.953
Zn	[Zn] = 2.07E-3 [Al] + 3.52E-8	0.989	[Zn] = 4.85E-8 [POC] - 1.14E-8	0.953
Pb	[Pb] = 1.37E-4 [Al] + 6.88E-9	0.994	[Pb] = 3.27E-9 [POC] + 1.83E-9	0.954
U	[U] = 5.54E-6 [Al] + 3.47E-10	0.994	[U] = 1.36E-10 [POC] + 8.20E-11	0.962
Cr	[Cr] = 8.56E-4 [Al] + 5.50E-8	0.993	[Cr] = 2.39E-8 [POC] - 1.97E-8	0.959

Les corrélations observées dans la fraction particulaire impliquent des particules de type oxyhydroxydes de fer (Fe), de type hydroxydes d'aluminium (Al) et des argiles (Mg). Les liens avec le COP peuvent impliquer des composés organiques ou des composés mixtes.

Station 3 :

Dans la fraction particulaire, les corrélations entre les éléments permettent de distinguer plusieurs comportements. Dans 3a, Pb et U sont liés à Si ($R^2 = 0,850$ et $0,888$ respectivement), Al, Co et Cr sont liés à Mg ($R^2 = 0,943$; $0,900$ et $0,919$ respectivement), Co, Cr, Pb et Zn sont fortement corrélés avec Al (Tableau IV.6). Dans 3b, aucune corrélation n'est observée entre Si, Mg et les ETM, Co Cr, Cu, Ni, U et Zn sont liés à Fe (Figure IV.27) et Al (excepté Ni) (Tableau IV.7), Cr et Cu sont liés à COP ($R^2 = 0,980$ et $0,987$ respectivement).

Dans la fraction dissoute, Co et Mn sont liés à Fe dans 3a ($R^2 = 0,947$ et $0,964$ respectivement), Mn et U sont liés à Ca ($R^2 = 0,955$ et $0,849$ respectivement) et Mg ($R^2 = 0,844$ et $0,758$ respectivement) dans 3b.

Tableau IV.7 : Corrélations dans la fraction particulaire entre certains ETM et Al dans 3a et 3b. Les teneurs en métaux sont exprimées en mol/L.

trace metals	best fit equation in 3a	correlation coefficient R^2 in 3a	best fit equation in 3b	correlation coefficient R^2 in 3b
Co	$[Co] = 3.61E-4 [Al] - 2.59E-10$	0.950	$[Co] = 2.68E-4 [Al] + 7.24E-9$	0.977
Cr	$[Cr] = 9.12E-4 [Al] - 2.32E-9$	0.963	$[Cr] = 8.24E-4 [Al] + 2.65E-8$	0.986
Cu	-	-	$[Cu] = 3.54E-4 [Al] + 9.65E-9$	0.991
Pb	$[Pb] = 2.77E-4 [Al] - 1.59E-9$	0.875	-	-
U	-	-	$[U] = 8.12E-6 [Al] + 1.20E-10$	0.973
Zn	$[Zn] = 2.16E-3 [Al] - 1.35E-8$	0.973	$[Zn] = 1.25E-3 [Al] + 6.92E-8$	0.970

Dans la fraction particulaire, les corrélations observées entre Si, Mg et certains ETM dans 3a et l'absence de ces liens dans 3b, montrent que les ETM ont un comportement différent dans les deux horizons de sol. Dans l'horizon éluvial appauvri, ces métaux pourraient être impliqués dans des interactions avec les minéraux argileux (comme pour les stations 1 et 2). De plus, les liens importants entre les ETM et Fe montrent de fortes affinités avec les oxyhydroxydes. Dans la fraction dissoute, les corrélations de Ca, Mg avec Mn et U pourraient s'expliquer par la présence de composés riches en calcium et/ou magnésium (tels que carbonates, feldspaths, biotite) incorporant Mn et U.

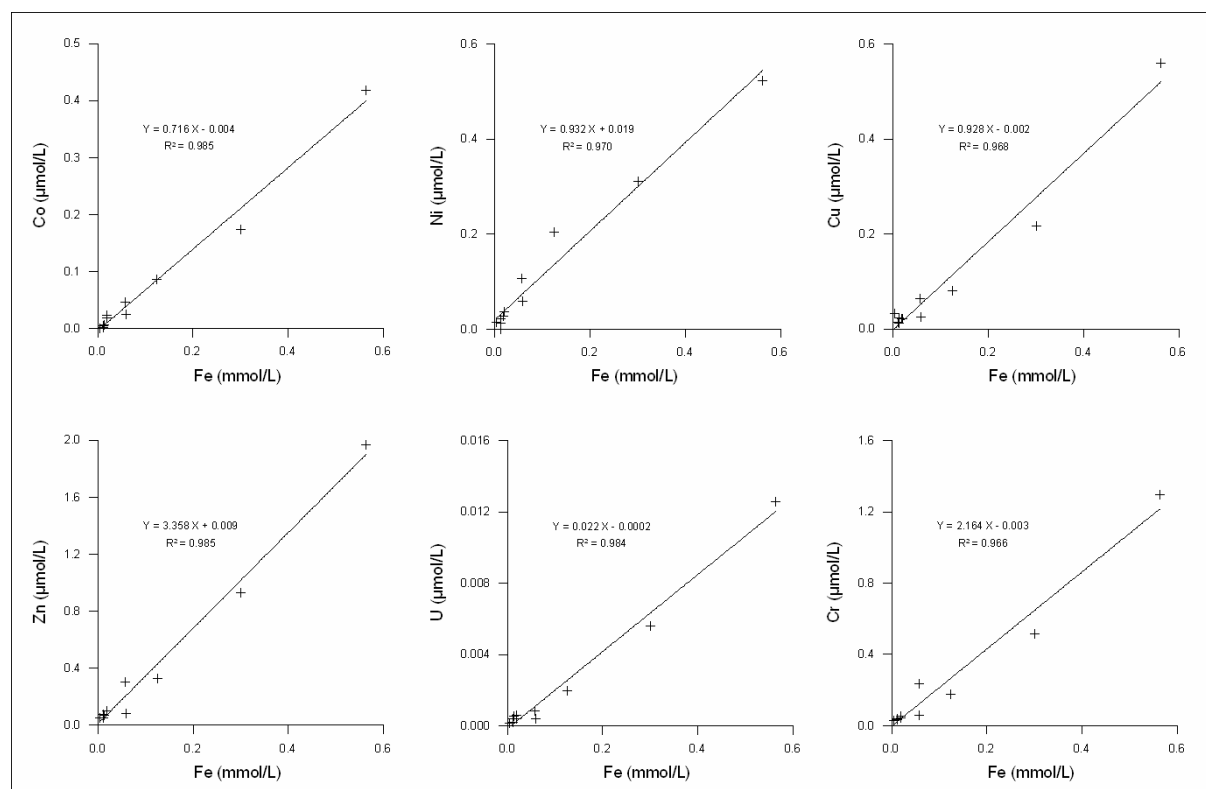


Figure IV.27 : Corrélations dans la fraction particulaire entre certains ETM et Fe dans 3b.

Mécanismes globaux pour les stations 1, 2 et 3 :

Pour chaque station, plusieurs comportements peuvent être soulignés : (1) des corrélations significatives entre Co et Mn dans la fraction dissoute (Figure IV.28a), (2) de fortes corrélations entre U et Fe dans la fraction particulaire (Figure IV.28b), et (3) de fortes affinités entre les métaux traces et les particules.

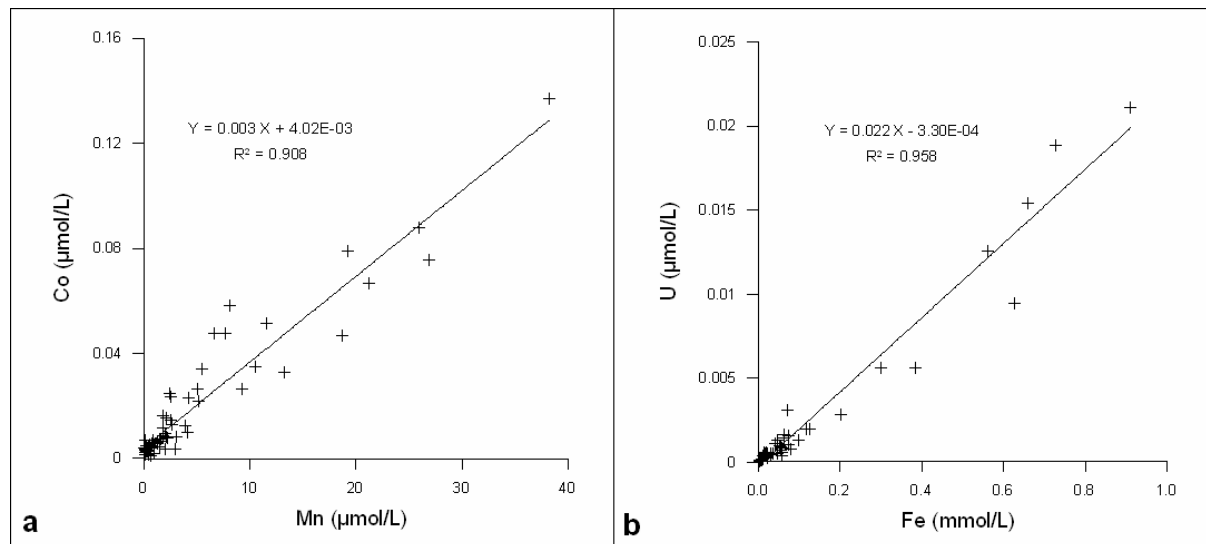


Figure IV.28 : a) Corrélations dans la fraction dissoute entre Co et Mn (piézomètres 1a, 1b, 2a, 2b, 3a et 3b). b) Corrélations dans la fraction particulaire entre U et Fe (piézomètres 1b, 2a, 2b et 3b).

Dans tous les piézomètres, Co est corrélé positivement à Mn. De nombreuses études ont montré que le cobalt a une grande affinité pour les oxyhydroxydes de manganèse. Cette corrélation résulte de la dissolution en solution des oxyhydroxydes de Mn portant Co. Le cobalt est alors probablement libéré (ou réduit) quand les oxyhydroxydes sont réduits (Spencer *et al.*, 1972 ; Murray, 1975). Dans les solutions du sol, la coprécipitation et l'adsorption semblent être les mécanismes expliquant les liens Co-Mn (Crowther *et al.*, 1983).

De fortes corrélations entre U et Fe sont observées dans la fraction particulaire. Ce résultat est particulièrement surprenant étant donné qu'en conditions anoxiques et réductrices, U est immobilisé sous forme UO_2 ou autres minéraux de U(IV), tandis que les oxyhydroxydes de fer ont été réduits et ont libérés du Fe(II) en solution. Ce résultat pourrait s'expliquer par la présence d'uranium à la fois sous forme U(IV) et U(VI). Certains auteurs ont mis en évidence cette hypothèse et ont montré que les espèces prédominantes dans des eaux de $\text{pH} \approx 7$ sont $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ et $\text{U}(\text{OH})_4^0$ (Ragnarsdottir et Charlet, 2000).

Les solutions du sol ont été collectées dans l'horizon éluvial appauvri et dans l'horizon concrétionné, dans le but d'étudier l'impact de la nature de ces horizons sur la distribution des métaux traces dans les eaux. Les concrétions riches en oxyhydroxydes peuvent stabiliser les ETM par des processus d'adsorption et/ou de coprécipitation lorsque les conditions sont oxydantes (Jenne, 1968 ; Stumm et Morgan, 1996). En conditions réductrices, les ETM (sous forme soluble ou particulaire) peuvent être libérés dans la solution du sol par dissolution réductrice des oxyhydroxydes. Pour la station 1, des corrélations sont observées entre Fe et (1) Co, Pb, Zn dans 1a, et (2) Co, Ni, Cu, Zn, Pb, U, Cr dans 1b. La présence de ces concrétions met en évidence une distribution différente pour Ni, Cu, U et Cr. Pour la station 2, les résultats montrent une distribution différente dans 2b pour tous les ETM (excepté Cr). Pour la station 3, des liens Fe-métaux traces (Co, Ni, Cu, Zn, Pb, U et Cr) sont observés seulement dans 3b. L'impact de la nature de l'horizon concrétionné sur la composition de la solution (en terme d'ETM) est fort pour les stations 2 et 3. Cet impact pourrait être lié (1) à la composition des concrétions ou (2) à l'hydrodynamique et à la réactivité chimique dans la solution. Étant donné les caractéristiques du sol (texture, porosité) et les propriétés physico-chimiques des eaux (notamment conditions redox), les corrélations Fe-ETM observées dans l'horizon concrétionné semblent être liées principalement à l'hydrodynamique du système et à la réactivité dans la solution.

Pour chaque piézomètre, nous avons mis en évidence de fortes affinités entre les métaux et les particules. Plusieurs comportements ont été observés : (1) de fortes corrélations Al-ETM, (2) pas de lien Al-Si, (3) des comportements similaires pour Al et Fe, (4) des corrélations Mg-ETM et (5) parfois des liens COP-ETM. Ces résultats montrent que Al est principalement sous forme d'oxyhydroxydes. De plus, l'existence de ces différentes corrélations suggèrent un mélange intime des différents composés. Les oxyhydroxydes de Fe et d'Al, porteurs d'ETM pourraient être liés aux argiles d'où les corrélations entre Fe, Al, ETM et Mg. Des études ont également mis en évidence des mécanismes similaires entre oxyhydroxydes, argiles et ETM (Jenne, 1968, Evans, 1989 ; Förstner et Wittmann, 1979 ; Benjamin et Leckie, 1981 ; Bilinski *et al.*, 1991). Les argiles et les oxyhydroxydes pourraient également posséder à leur surface des revêtements de MO, comme classiquement observé dans les sols.

Par contre, pour les trois stations, il n'y a aucune corrélation entre les éléments traces et le COD, alors que certains éléments (comme Co, Cu, Pb, U, Zn) sont connus pour former des complexes solubles avec la matière organique. Bien que nous ayons enregistré des teneurs importantes en COD dans nos échantillons (jusqu'à 20 mg/L). Le fait qu'aucun de ces métaux ne soit corrélés au COD pourrait s'expliquer de différentes manières.

- Les ions métalliques ne sont pas liés à la minéralisation de la matière organique. En d'autres termes, il n'y a pas de lien simple entre le COD et les conditions redox.
- Les éléments métalliques n'ont pas ou peu d'affinité pour la matière organique présente ou bien celle-ci n'est pas accessible aux ions.
- Plusieurs mécanismes sont en compétition, masquant les corrélations avec le COD.

IV.2.4. Composition des particules

Dans les travaux antérieurs (Salvador-Blanes, 2002 ; Cornu *et al.*, 2005), des études minéralogiques (DRX) ont été réalisées. Quelques échantillons issus de nos prélèvements ont pu également être analysés par DRX. L'étude de la composition des phases minérales majeures a mis en évidence la présence de quartz, feldspaths (potassiques et plagioclases sodiques), micas (muscovites), argiles (smectites, illites, kaolinites) et oxyhydroxydes de fer (goethite).

Afin de déterminer, au cours de la période étudiée, l'influence de la nature des particules sur leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis des métaux, la composition des phases particulaires a été estimée de mars 2004 à mai 2006 à partir des analyses chimiques de la fraction particulaire. Pour cela, nous avons pris en compte un certain nombre d'éléments, exprimés sous forme d'oxydes, susceptibles d'entrer dans la composition des particules : SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 , CaO , Na_2O , MgO , K_2O , P_2O_5 , ainsi que la matière organique (COP) (Annexe 7, Tableau 1). La composition des particules dans les six piézomètres est présentée figure IV.29. En raison de certaines teneurs en éléments particulièrement faibles, des regroupements ont été réalisés.

Concernant les particules minérales, elles sont composées en majorité de fer, d'aluminium et de silicium. Des variations de la composition sont observées au cours de la période d'étude. De 2004 à 2006, dans 1a, 1b, 3a et 3b, les solutions du sol s'enrichissent en particules siliceuses, au détriment des particules de fer et d'aluminium. Ce résultat est également observable sur la figure IV.30. Pour les trois stations, les proportions de Al, Si et Fe dans les particules ont été reportées sur un diagramme ternaire. De nombreuses particules sont riches en silicium.

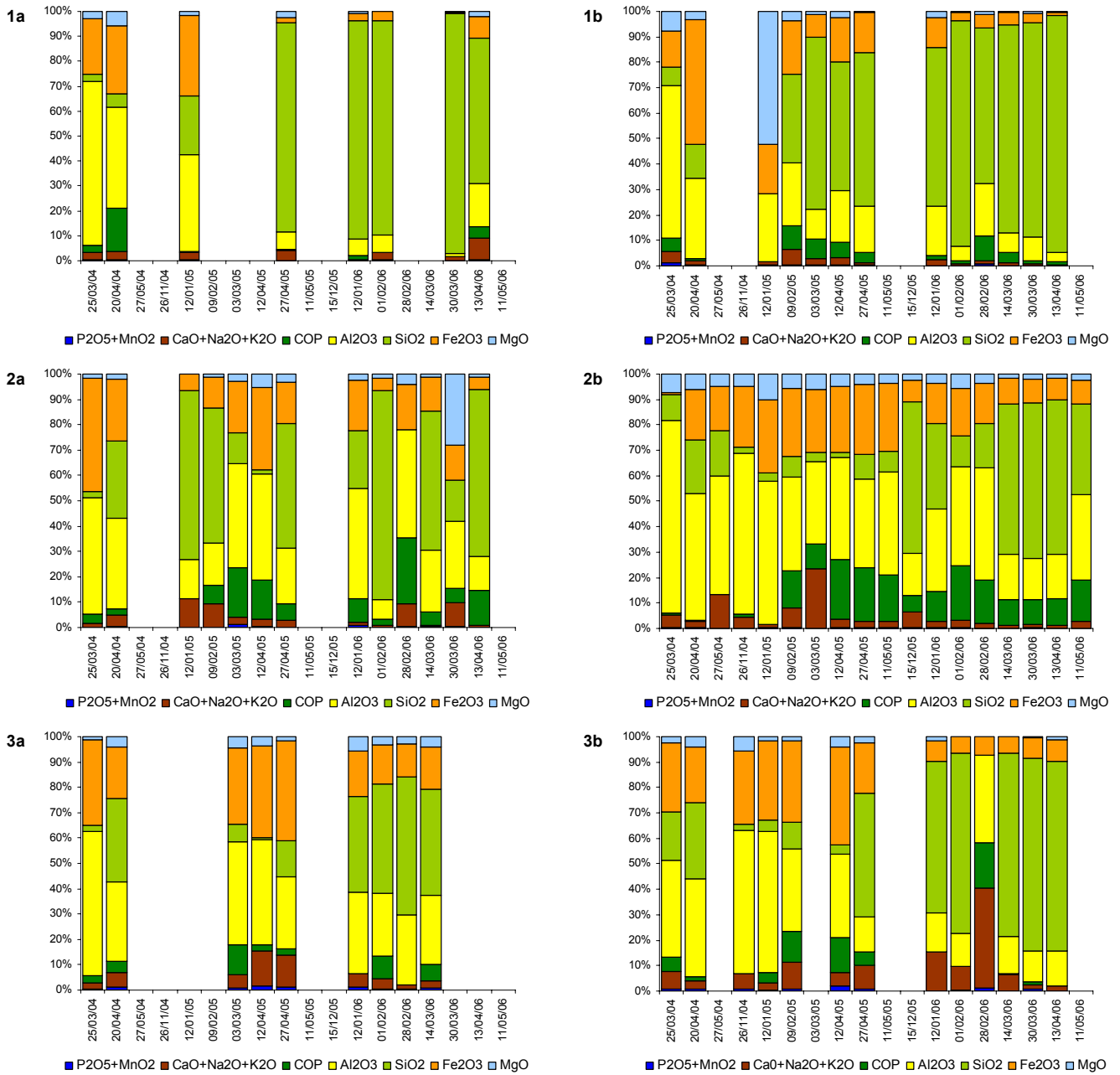


Figure IV.29 : Evolutions temporelles de la composition des particules dans les solutions du sol de mars 2004 à mai 2006.

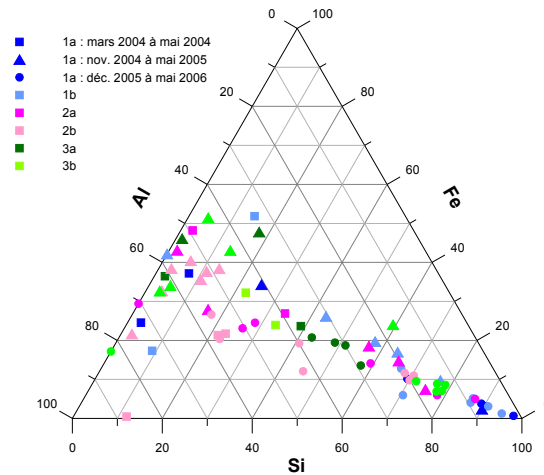


Figure IV.30 : Diagramme ternaire en Si-Al-Fe des particules minérales dans les solutions du sol.

La qualité et la quantité de particules dans les eaux du sol varient au cours de la période d'étude. La présence de ces particules en solution peut être le résultat de plusieurs mécanismes :

- altération de la roche-mère ;
- dissolution de la matrice lors de changements physico-chimiques du milieu (par exemple, dissolution de carbonates) ;
- précipitation de nouvelles phases particulières telles que les oxyhydroxydes de fer et aluminium ;
- dispersion et libération des particules du sol dans la solution.

En raison des différents facteurs (hydrodynamique, prélèvements) pouvant affecter la proportion de particules dans les eaux, nous travaillons en qualité et non pas en quantité sur toute la période d'étude. Pour les trois stations, les particules les plus abondantes sont des particules de silicium, de fer et d'aluminium.

IV.2.5. Synthèse des résultats sur le comportement des éléments présents dans les eaux du sol

Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication. L'article a été accepté avec révisions dans *Applied Geochemistry* (Elsevier) (Annexe 8).

■ La **réactivité chimique et l'hydrodynamique** sont différentes pour les trois stations.

■ La régulation de la mobilité des éléments étudiés dans les solutions du sol est liée à différents facteurs, notamment aux propriétés du sol, aux caractéristiques physico-chimiques (pH, pe, ...) et à la dynamique de la solution de sol et des transferts de l'eau.

■ Pendant les différentes périodes étudiées (de mars à mai 2004 ; de novembre 2004 à mai 2005 ; de décembre 2005 à mai 2006), le **milieu est réducteur et ne semble pas à l'équilibre**. Néanmoins, plusieurs réactions peuvent se produire, notamment dissolution des carbonates, des oxydes de fer, d'aluminium, et de manganèse, et minéralisation de la matière organique.

■ Les particules présentes sont essentiellement minérales (riches en Si, Fe et Al) et sont probablement en partie des gels de silice ou des alumino-silicates amorphes ainsi que des oxyhydroxydes de fer et d'aluminium. Néanmoins, certains prélèvement d'eau montrent des teneurs non négligeables en COP. Les phases particulières organiques peuvent également constituer des phases porteuses pour les métaux, sous forme libre dans la solution ou sous forme de revêtement à la surface des particules minérales (associations organo-minérales). La qualité des particules varient au cours de la période d'étude.

■ De nombreuses relations entre les éléments présents en solution mettent en évidence des comportements spécifiques, notamment la **dissolution de carbonates** libérant différents éléments (Ba, Ca, Mg, Sr) en solution. Dans la fraction dissoute, très peu de corrélations sont observées. Cette absence de relations entre les éléments sous forme dissoute peut être liée à la proportion importante d'éléments liés aux particules, au fait que le système ne semble pas être à l'équilibre, et/ou à la compétition entre les différents mécanismes impliqués dans la distribution des éléments en solution. Par contre, **dans la fraction particulaire, de nombreux éléments (Ba, Rb et métaux traces) sont corrélés, notamment avec le fer, l'aluminium, le magnésium, le carbone organique particulaire et dans une moindre mesure avec le silicium**, et différents comportements sont observés pour chaque piézomètre (Figure IV.31). Ces différentes relations peuvent s'expliquer soit parce que les éléments traces sont libérés dans la solution par les mêmes mécanismes que les particules minérales et/ou organiques, soit parce qu'ils sont liés (adsorption, précipitation ou co-précipitation) aux oxydes de fer, d'aluminium, aux argiles et/ou complexés à la matière organique. En conditions réductrices, les oxydes de Fe et de Mn peuvent se dissoudre, libérant ainsi en solution les éléments (sous forme particulaire ou dissoute). D'autres mécanismes peuvent également être à l'origine des différentes relations observées.

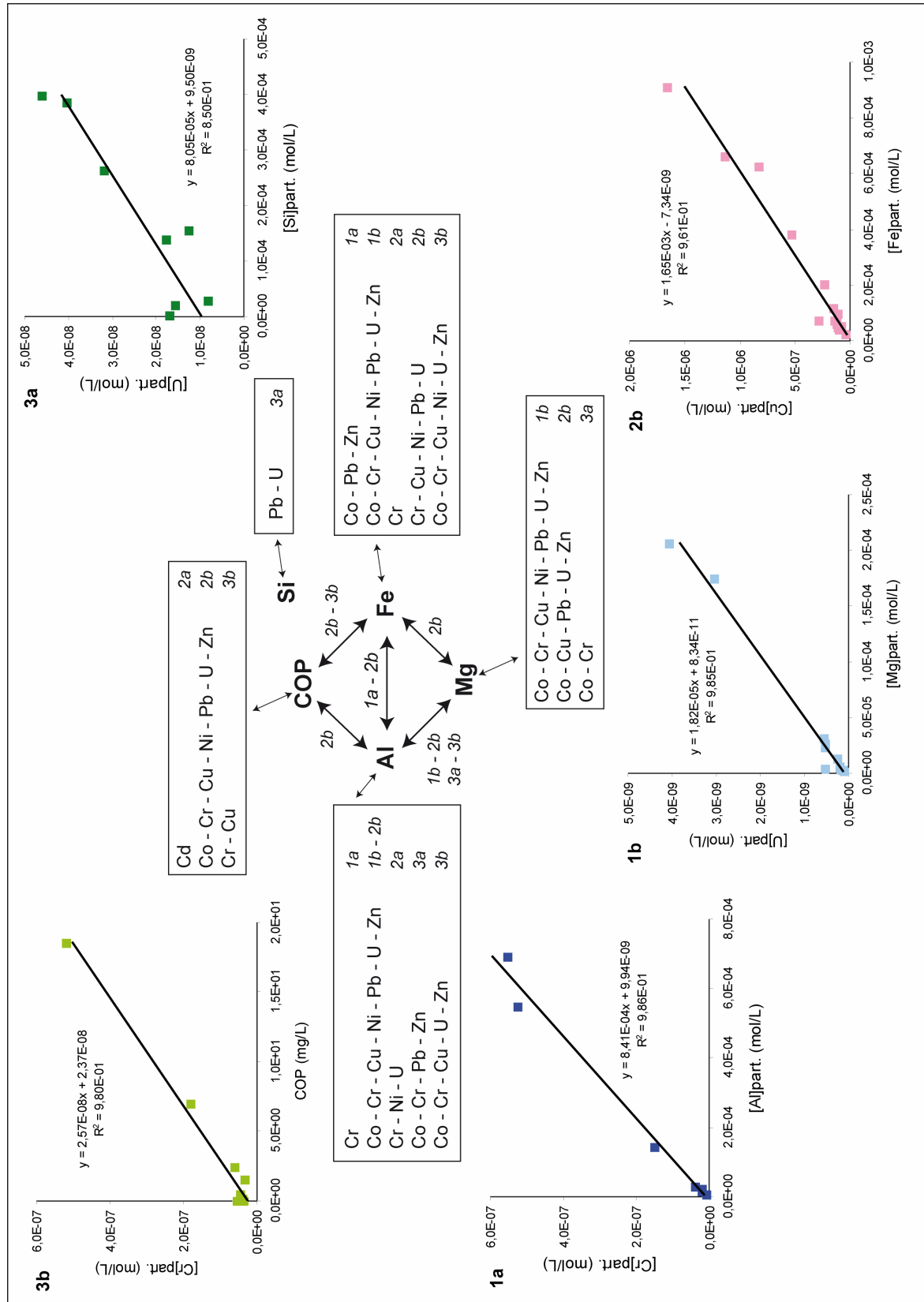


Figure IV.31 : Corrélations entre les métaux traces et Fe, Al, Mg, COP et Si pour les différents piézomètres et exemples graphiques de corrélations.

Les corrélations entre les métaux traces et Fe peuvent être dues effectivement à des mécanismes similaires de libération en solution tels que des mécanismes de dissolution d'oxydes, mais aussi à la compétition des ions Fe^{2+} avec les autres ions métalliques divalents pour les sites d'échange d'ion.

Les corrélations entre certains métaux traces et le magnésium proviennent de la présence d'argiles dans les eaux du sol. Mg est un cation constitutif des argiles. De plus, les particules d'argile peuvent également être liées entre elles par des ponts cationiques de magnésium. Le fait que les corrélations ETM/Mg observées soient significativement positives montre que ce ne sont pas des réactions d'échange de cations qui contrôlent les métaux en solution, mais plutôt que le magnésium impliqué dans ces corrélations est issu des ponts entre argiles. Dans 2b, Co, Cu, Pb, U et Zn sont corrélés à Mg, mais également à COP. Ces métaux pourraient alors être associés à des argiles possédant à leur surface des revêtements de matière organique.

Dans 3a, Pb et U particuliers sont corrélés positivement à Si particuliers indiquant que ces métaux peuvent être associés également aux argiles ou à des gels de silice. Les corrélations entre métaux et Al, Fe, Mg mettent en évidence différents liens possibles dans les solutions du sol :

- métaux liés aux argiles ;
- métaux liés aux oxyhydroxydes de fer et d'aluminium ;
- métaux liés aux argiles via les oxyhydroxydes de Fe et Al.

Pour chaque station, nous avons mis en évidence différents liens dans les solutions du sol, néanmoins il est particulièrement difficile de savoir quels processus sont à l'origine de ces relations. Nous pouvons juste parler d'associations des métaux avec les phases solides, impliquant les mécanismes de complexation, précipitation, co-précipitation ou adsorption, ces différents processus n'étant pas indépendants les uns des autres.

En plus des corrélations avec Fe, Al, Mg, COP et Si, plusieurs métaux traces sont corrélés entre eux dans la fraction particulaire (Tableau IV.8).

Tableau IV.8 : Corrélations entre les différents métaux dans la fraction particulaire pour les six piézomètres.

1a	1b	2a	2b	3a	3b
Co/Zn Co/Pb Cu/Zn Cu/Cd Cu/Pb Zn/Cr Zn/Cd	tous les métaux sont corrélés entre eux sauf Cd	Co/Cu Co/Pb Ni/Cu Ni/U Ni/Cr Cu/Pb Cu/U Cu/Cr Zn/Cr Pb/U Pb/Cr U/Cr	tous les métaux sont corrélés entre eux sauf Cd	Co/Zn Co/Pb Zn/Cr Pb/U Pb/Cr	Co/Ni Co/Cu Co/Zn Co/U Co/Cr Cu/Zn Cu/U Cu/Cr Zn/Pb Zn/U Zn/Cr Pb/U Pb/Cr

Pour chaque station, les différentes corrélations binaires observées indiquent que ces éléments sont probablement mobilisés en solution par les mêmes mécanismes et peuvent également avoir une spéciation similaire en solution.

■ Dans ce travail, nous avons étudié la distribution des éléments traces dans la fraction dissoute (< 0,45 µm) et dans la fraction particulaire (> 0,45 µm). Or une séparation plus fine sur la fraction dissoute a été effectuée (filtration à 0,1 µm puis à 0,025 µm). Les résultats bruts de la répartition des éléments étudiés sont reportés en annexe 9. Pour de nombreux éléments et suivant l'échantillon considéré, la concentration augmente au cours de la filtration en cascade et montre l'inadéquation de cette technique.

■ Les corrélations entre métaux traces et Fe sont beaucoup plus importantes dans l'horizon riche en concrétions que dans l'horizon blanchi, montrant ainsi **l'impact de la nature des horizons sur la composition des solutions du sol**. Cet impact semble principalement lié à la réactivité chimique et à l'hydrodynamique dans la solution.

■ Pour les trois stations, aucune corrélation dans le dissous n'est observée entre les métaux et la MOD. Les réactions de complexation en solution pourraient être en compétition avec d'autres mécanismes, notamment des réactions d'adsorption avec les particules minérales et/ou organiques, ou alors la complexation en solution n'est pas le mécanisme prépondérant dans les eaux du sol.

Pour répondre à ces interrogations, une étude expérimentale (voltamétrie et potentiométrie) de l'affinité des métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) vis-à-vis de la MO a été effectuée. Cette étude fait l'objet du chapitre V.

CHAPITRE V

Etude de la spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn par DPASV

CHAPITRE V

Etude de la spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn par DPASV

Les techniques voltamétriques sont souvent utilisées afin d'estimer la complexation des métaux par la matière organique (e.g. Allen *et al.*, 1970 ; Duinker et Kramer, 1977 ; Neubecker et Allen, 1983 ; Filella *et al.*, 1990 ; Pardo *et al.*, 1994 ; Botelho *et al.*, 2002). En effet, elles permettent notamment de déterminer la fraction de métal complexé par des ligands organiques.

Les métaux ont une affinité plus ou moins forte pour la MO. Aussi, la présence de cette dernière (dissoute, colloïdale ou particulaire), exprimée en concentration de carbone organique (dissous, colloïdal ou particulaire), peut engendrer des réactions de complexation en solution et/ou d'adsorption (notamment complexation de surface).

Dans ce chapitre, nous étudierons, plus particulièrement, la complexation potentielle de Cd, Cu, Pb et Zn dans les solutions du sol par polarographie (DPASV).

V.1. Mesure de la capacité de complexation d'une eau par DPASV

L'analyse de la spéciation, par DPASV en mode HMDE, des solutions du sol a été restreinte au cadmium, cuivre, plomb et zinc en raison de leurs comportements spécifiques en solution (cf. Chapitre IV). Les analyses polarographiques ont été réalisées sur les échantillons d'eaux pour lesquels nous avons suffisamment de volume. Les différents protocoles, pour chacun des métaux, sont détaillés dans le chapitre III.

Les eaux naturelles contiennent des ligands organiques et inorganiques dissous capables de former des complexes avec les ions métalliques présents en solution. L'objectif des analyses polarographiques sur ces solutions est de quantifier (dans les conditions opératoires) le nombre de sites complexants potentiellement accessibles aux cations métalliques, c'est-à-dire de déterminer la capacité de complexation (*CC*) mais aussi la constante de formation des complexes ($\log K$) de la solution. La *CC* traduit directement la concentration de sites potentiellement capables de former des complexes. Elle va dépendre directement de la qualité de l'échantillon. En effet, la *CC* sera plus importante dans des eaux plus riches en matière organique si la proportion de sites complexants ne varie pas au cours du temps. De plus, deux valeurs de *CC* du même ordre de grandeur ne caractérisent pas une qualité identique de ligand. Tous les métaux présents en solution peuvent être potentiellement complexés par l'excès de ligands organiques.

La complexation métal-ligand est définie par :

- un équilibre $M + L \leftrightarrow ML$

- une constante globale de stabilité conditionnelle $K = \frac{[ML]}{[M].[L]}$

(qui dépend des conditions opératoires de la solution)

- une capacité de complexation (*CC*) de la solution

La mesure par DPASV de la *CC* consiste en un dosage voltamétrique des ligands présents dans la solution, préalablement filtrée à 0,45 μm , par des ajouts de microquantités de métal. La filtration des

échantillons est importante car les particules peuvent par adsorption retenir le métal d'un échantillon et créer des phénomènes sur la goutte de mercure entraînant la perturbation de la mesure de la CC, d'autant plus si la solution contient de la matière organique. L'élimination des particules est importante pour la mesure de la CC due aux ligands organiques et inorganiques dissous.

Si la solution ne contient pas de ligand complexant, la réponse de l'électrode sera linéaire. Par contre, la présence de substances organiques réagissant avec le métal ajouté, entraînera une réponse non linéaire. Cette réponse va dépendre du type d'espèce chimique présente en solution.

Dans les conditions opératoires, la forme de la courbe de dosage résulte de la présence ou non en solution d'espèces labiles ou non labiles. Les complexes électrochimiquement labiles se dissocient très rapidement pendant l'étape de réduction et l'ion ainsi libéré peut subir la réduction sur l'électrode de mercure. Le courant limite ainsi mesuré correspond à la somme du courant dû au complexe et du courant dû au métal libre. Si le complexe est électrochimiquement non labile, la dissociation ne se produit pas. Le courant mesuré correspond au seul flux de métal labile, c'est-à-dire ici l'ion libre. Enfin, lorsqu'une seule partie du complexe se dissocie, le courant mesuré résulte à la fois de l'ion libre et de la décomposition partielle du complexe.

Dans tous les cas, les courbes peuvent être modifiées par des phénomènes d'adsorption du ligand, du complexe ou des colloïdes présents en solution.

Pour les différents métaux étudiés, nous avons posé l'hypothèse d'un modèle à un ligand ainsi que la formation d'un complexe de type 1:1.

V.2. Résultats des mesures en DPASV obtenus sur les solutions du sol

Le présent paragraphe concerne les résultats obtenus pour déterminer la spéciation chimique potentielle du cadmium, cuivre, plomb et zinc dans les solutions du sol circulant dans l'horizon blanchi et dans l'horizon concrétionné afin d'évaluer leur impact sur la spéciation. Pour cela, par DPASV, nous avons pu mettre en évidence différents processus entre les métaux et les composés organiques, et donc quantifier les sites potentiellement disponibles pour ces ETM. Ces résultats sont exposés sous la forme de deux articles soumis pour publication dans deux revues internationales avec comité de lecture.

Le premier article, concernant l'étude du cuivre en solution, a été accepté pour publication dans *Electroanalysis* (Wiley InterScience) (Electroanalysis 20, 2008, No. 8, 841-850). Le deuxième article, concernant l'étude du cadmium, plomb et zinc, a été soumis pour publication dans *European Journal of Soil Science* (Blackwell).

Dissolved Cu(II) Speciation in Unpolluted Soil Solutions of a Planosolic Horizon

Aurélie Pelfrène*, Nathalie Gassama, Daniel Grimaud

GéEAC, UPRES EA-2100, Université François Rabelais Tours, UFR Sciences et Techniques, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

*e-mail: aurelie.pelfrene@etu.univ-tours.fr

Received: September 20, 2007

Accepted: December 10, 2007

Abstract

Dissolved Cu(II) speciation in unpolluted soil solutions from different horizons was studied using differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). Three sites were selected according to topography and monitored for three years. Experiments evidence Cu(II) can be bound by DOM (Dissolved Organic Matter) through complexation and/or adsorption reactions. The complexation capacity and the corresponding conditional stability constant were determined for complexation reactions. The adsorbing sites were titrated. A potential binding coefficient was calculated to compare both type of reactions. Results show adsorption is less frequent than complexation but exhibits higher binding coefficient.

Keywords: Copper speciation, Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV), Soil solutions

1. Introduction

Trace metals can be involved in numerous chemical, biochemical and physical processes governing their speciation and, therefore, their mobility and bioavailability. In natural waters, a variety of compounds can form complexes with or adsorb dissolved metal ions. These complexing or adsorbing substances can be organic and/or inorganic (organic matter, carbonate, iron and manganese oxyhydroxides, clay minerals for examples). Association with these compounds is of special interest regarding the environmental impact of trace metals. In particular, organic matter may compete with rock surfaces because of their high sorption capacities [1]. So sorption and/or complexation processes between cations and organic matter play an important role in the metal mobilization and transportation in the soil waters [2-5].

The study of complexation reactions in natural waters and the interaction of trace metals with organic matter have been the subject of a great number of studies [6-11]. Town and Filella [12] have done a compilation of published data for complexation of trace metals in natural waters.

Electrochemical techniques, and especially stripping voltammetry, are extensively used for determination of trace metal speciation in the natural environment [13-16]. In order to investigate Cu(II) association in soil waters, this work has focused on the determination of the complexation capacity (CC) of natural organic ligands in soil solutions and the corresponding global conditional stability constant (K) with copper which is known to be present in natural waters mainly associated with dissolved organic matter (DOM) [17, 18]. The apparent complexation capacity is defined here as the concentration of DOM able to complex copper ion. Different methods have been developed for estimating the complexation capacity of natural waters [19-22]. The experimental results obtained in this work will be analyzed according to the graphical method [23] and to the linear method described by Ruzic [22].

The objective of this work is to study the potential chemical speciation of copper in subsurface waters circulating in an unpolluted soil. The studied soil, naturally rich in trace elements [24], is a Planosol developed in gneissic parent material. Planosols are characterized by a vertical succession of clay-poor horizons overlying a clay-rich horizon that drastically restricts the vertical flow of water and induces the occurrence of a seasonal water table [25]. According to the water hydrodynamic during the year, oxide concretions develop at the base of the last horizon where trace metals can be accumulated or released depending on the dynamic of oxide formation/dissolution. This soil is subject to seasonal

water saturation period during winter and spring. During this period, soil solutions were collected above and in the gravely and concretion-rich (Fe and Mn oxides) horizon. The interest is to assess the potential impact of horizons on the chemical metal speciation in the soil solutions. To perform this study, we used an electrochemical technique, the differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) to highlight: i) the chemical reactions (complexation and adsorption) between copper and DOM, ii) the quantification of potentially available sites for copper to complexation and adsorption processes, and iii) in the case of complexation reactions, any connection between *CC* and the concentration of dissolved organic carbon (DOC). The determination of the *CC* and *K* by DPASV is experimentally studied in soil solutions using copper as the titrating ion. From acid-base potentiometric titrations the concentration of adsorbing sites has been determined.

1.1. Theory

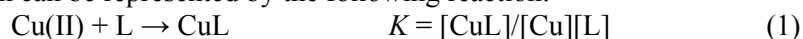
Natural waters are complex mixtures of ligands having several active sites. So, it is very difficult to detect the ligand a metal ion has reacted with and, for a given ligand, the site involved.

The titration of soil solution samples with Cu^{2+} has been followed by DPASV in order to study the properties of the medium. Copper has been chosen as the indicator cation to react with ligands in water because of its strong and non-specific association with nearly all ligands [26].

From DPASV voltammograms, we have considered both complexation and adsorption reactions with organic matter.

1.2. Complexation Processes with Organic Matter

If we suppose that only a 1:1 Cu(II)-ligand complex is formed during titration. The speciation of copper in solution can be represented by the following reaction:



Cu being the Cu(II) not complexed which includes all copper species more labile than CuL, L the unbound ligand and *K* the conditional stability constant. Charges have been omitted for simplicity.

Voltammetric speciation using DPASV is based on the exploitation of current characteristics of voltammetric waves. Several basic assumptions have to be used: i) the electron transfer between Cu^{2+} and Cu^0 is fast enough to have an electrochemically reversible system, ii) CuL is electroinactive, iii) L is in large excess with respect to Cu(II), iv) L reacts only with Cu(II) (no mixed-ligand or polynuclear complexes, no competition with other ions) [27]. The titration curve generally exhibits two distinct regions: a region where L is in large excess compared to Cu and a region where Cu is in excess compared to L with a slope close to the slope of the blank [28]. The extrapolation of this curve allows to determine the complexation capacity of the solution and the conditional stability constant of CuL. If the complex is inert, the peak potential in the presence of ligand will be independent of the analytical concentration of metal and equal to the value obtained in the absence of the ligand. If the complex is labile, the peak potential will be more negative than the peak potential in the absence of ligand but tends towards this potential as the analytical concentration of metal increases.

The complexation capacity (*CC*) (expressed in mol.L^{-1}) amounts to the concentration of copper ion that must be added to saturate available sites and to appear as free ion, which indicates the concentration of organic compounds bind to copper ion. *CC* corresponds to [CuL], i.e. the total quantity of active sites present in water potentially capable to form inert plus labile complexes with Cu(II).

The values of *CC* and *K* can be found from the titration curve obtained by plotting the peak surface area corresponding to the reversible electrochemical copper oxidation as a function of the concentration of added copper. Their values will depend on the metal to which it is complexed and the analytical method and experimental conditions used for the measurement.

The experimental results obtained in this paper were analyzed according to two different methods. These can be explained as follows.

1.3. Graphical Method

According to graphical method, the titration curve (plot of peak current as a function of the concentration of added copper) presents two well defined straight branches. The change of slope in the titration curve occurs when the concentration of added metal is equivalent to the ligand one. The first branch corresponds to the reaction (1), the second branch indicates the saturation of binding sites and the presence of an excess of Cu(II). CC is defined by the intersection of these branches. The value of K can be calculated from the slopes of the two branches of the titration curve and from CC according to the expression [23]:

$$K = (a_2 - a_1)/(a_1 CC)$$

where a_1 and a_2 being the slopes corresponding respectively to the first and the second straight branches of the titration curve.

1.4. Ruzic Method

A more reliable value of CC and K can be found by using the Ruzic method [22]. Complexation capacities and global conditional stability constants are calculated by transformation of the metal titration curves using a linearization equation:

$$[Cu]/([Cu]_T - [Cu]) = [Cu]/CC + 1/(K CC)$$

where $[Cu]$ is the free ion concentration and $[Cu]_T$ the total copper concentration. The plot of $[Cu]/([Cu]_T - [Cu])$ as a function of $[Cu]$ allows to estimate CC from the slope and K from the y-intercept. In order to estimate the results obtained, we made an approximation of the free ion concentrations. Indeed, $[Cu]$ are calculated from the copper calibration curve (blank, KNO_3 0.1 M). The total copper concentration corresponds to the added standard Cu(II) plus the Cu(II) presents in the water samples.

1.5. Limitation of Voltammetric Titration for Natural Water Studies

Natural waters include a very complicated mixture of ligands which can be, at the best, separated into groups of homologous compounds from which the isolation of a pure natural complexant is almost not possible. Also, voltammetric signal measured on such samples is always an average of the contributions of all species. In addition to the concentration of the different species present in solution, the voltammetric signal depends on the involved chemical reactions, chemical kinetics, and diffusional rate of transport [27]. This is referred to the mixture effect. The relative importance of chemical kinetic control and diffusion control depend on the region considered. The first region of the titration curve is mainly governed by kinetic and the second by the diffusion of labile CuL 's. The concentration calculated at the equivalence point as it is defined in the graphical or the Ruzic methods does not rigorously correspond to the CC because i) the diffusion coefficient of the various metals species are different and normally slower than the diffusion coefficient of the free-ion, ii) in the excess metal region of the curve, a contribution of the complex dissociation can be involved [28]. We do not measure only inert complexes but inert plus labile complexes. These last ones can be underestimated because of their low diffusion coefficient.

However, no many ways to assess metal complexation by natural waters are available. This approach is an attempt to quantify these processes.

1.6. Adsorption of Copper on Organic Surface

The concentration of adsorbing sites have been obtained from a potentiometric titration. The aim is to estimate the quantity of potential sites available for copper association, which corresponds to the total concentration of active sites with protonic affinity.

Aliquots of HNO_3 are added to filtered water samples to saturate the sites with proton H^+ . Under these conditions, the activity of free proton is defined by $(H^+)_f = 10^{-pH}$. Then samples are titrated with a strong base (KOH) to neutralize H^+ . At the equivalent point (pH ca. 7) the activity of neutralized H^+ is determined from the inflection point of the titration curve. The concentrations of free and neutralized

H^+ are calculated taking into account the activity coefficients. They are calculated from ionic strength and by using the Güntelberg equation. The concentration of neutralized H^+ ($[H^+]_n$) corresponds to:

$$[H^+]_n = [H^+]_f + [H^+]_{ads}$$

where $[H^+]_f$ being the concentration of initial free proton and $[H^+]_{ads}$ the concentration of adsorbed hydrogen ions, which is referred to as the concentration of potential adsorbing sites.

The quantity of the total binding sites determined by potentiometry includes ion exchange sites and complexing sites forming labile complexes with H^+ . This quantity is not independent from CC.

2. Experimental

2.1. Environmental Settings

The study area is located on the Aigurande plateau in the northern part of the Massif Central (France). The substratum is composed of Paleozoic metamorphic formations (gneiss and amphibolite) and intrusive granitic rocks [29].

Three water sampling sites were chosen along a slope according to topography. For each site, two piezometers were placed in November 2003: above (noted 1a, 2a, 3a respectively for sites 1, 2 and 3 from side upstream to downstream) and in (noted 1b, 2b, 3b respectively for sites 1, 2, 3) the gravely and concretion-rich horizon [30].

2.2. Sampling

Sampling took place from March 2004 to May 2006 (every fifteen days) during the soil saturation period (i.e. from November to May). Soil waters were collected (up to 500 mL when possible) and filtered in the field through 0.45 μm membrane filters (acetate of cellulose) and stored in previously washed polypropylene containers. On the field, two kinds of filtered sample aliquots were collected: i) one was preserved (pH ca. 2) by addition of Suprapur[®] grade nitric acid for total dissolved copper and DOC (Dissolved Organic Carbon) analysis, ii) one, not acidified, for voltammetric and potentiometric titrations.

All samples were kept refrigerated (4°C); all material were cleaned with HNO_3 and deionised water.

2.3. Voltammetric Titrations

Peak current intensity and potential were followed by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) with a hanging mercury drop electrode (HMDE, surface area = 0.5 mm²) on a Metrohm 693 VA Processor combined with a Metrohm 694 VA Stand and an automatic burette (685 Dosimat). A platinum electrode was used as counter electrode and the reference electrode was a Ag/AgCl (saturated 3 M KCl). The methodology consists of adding aliquots of Cu(II) standard solution to the sample and measuring the copper-DPASV peak.

9.5 mL of filtered water sample (not acidified) and 0.5 mL of supporting electrolyte (prepared from KNO_3) were transferred into the voltammetric cell. KNO_3 was used to keep the ionic strength of the solution constant during the titration (0.1 M). After 5 minutes of de-aeration with a nitrogen stream, a DPASV was carried out with the following experimental settings: deposition potential -0.65 V, deposition time 180 s, scan rate 20 mV/s and pulse amplitude 50 mV. After recording the voltammogram, 0.1 mL of standard Cu(II) solution (1 mg.L⁻¹) was added, and after 180 s of equilibration (with stirring and N_2 stream), another DPASV run was made. This procedure was repeated until the peak of free Cu(II) appears at a potential around 0.03 V. The stripping peak current was then plotted as a function of the applied potential. Ultrapure N_2 was used to remove dissolved O_2 from the solution and to provide an inert atmosphere inside the cell.

Duplicates have been done. Before the analysis, measurements with blank solution (0.1 M KNO_3) were made to plot the calibration curve of copper.

2.4. Potentiometric Titrations

Filtered water samples (not acidified) were titrated with 0.2 M HNO₃ to saturate the sites with H⁺ (pH ca. 2) and then with 0.1 M KOH to neutralize H⁺. Acid-base potentiometric titrations were made using an automatic burette. pH was followed with a glass electrode. pH 4 and 7 buffers were used for electrode calibration. Experiments have been done at a 0.1 M ionic strength adjusted with NaNO₃. During the titration, oxygen was purged from the 50 mL samples using a N₂ gas stream. Attainment of equilibrium was considered when the pH became stable (<0.01 pH unit/2 min) usually in less than 2 min. For most titrations, 60-80 additions were made and the waiting time between each addition was around 2-5 minutes. Duplicates have been done.

2.5. Other Parameters

Total dissolved copper concentration and DOC were determined on 0.45 µm filtered and acidified samples. Total dissolved copper concentration was measured by ICP-MS. DOC was measured with a carbon analyzer (Shimadzu TOC-V_{CSH}, NPOC method).

3. Results and Discussion

The main characteristics of the soil solutions from the three sites have been presented and discussed in a previous paper [30]. Table 1 presents the mean values of dissolved organic carbon concentrations and total dissolved copper concentrations for the six sampling piezometers for each year (2004, 2005 and 2006).

A progressive increase of dissolved organic carbon concentrations was found from sites 1 and 2 to site 3, excepted in 2004. No important variation is noticed between the two soil horizons. For the three years, total dissolved Cu(II) concentration ranges from 1.66x10⁻⁸ to 5.90x10⁻⁸ mol.L⁻¹.

DPASV voltammograms obtained during the titration and plot of the peak intensity as a function of added metal provide evidence for various reactions with organic matter (Fig. 1). The various shape of voltammetric titration curves can be explained by complexation (Fig. 1a, b) or adsorption (Fig. 1c) processes, or the both (Fig. 1d). The behaviours observed for all water samples titrated with a Cu(II) standard solution are presented Table 2. In 2004 and 2005 samples, only complexation reactions have been evidenced. In 2006, soil solution samples present reactions of complexation and/or adsorption with organic matter. Each type of behaviour will be differently discussed.

Table 1: Mean pH, DOC and concentration of total dissolved copper for each site in 2004, 2005 and 2006. (n) corresponds to the number of samples considered.

	site	pH	DOC (mg.L ⁻¹)	[Cu] _{total} (10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹)
2004	1a (2)	6.58 ± 0.02	3.9 ± 0.1	4.39 ± 0.01
	1b (2)	6.4 ± 0.1	4.7 ± 0.8	2.82 ± 0.17
	2a (2)	6.69 ± 0.02	4.2 ± 0.3	3.07 ± 0.43
	2b (3)	6.8 ± 0.2	14.6 ± 7.7	5.12 ± 4.24
	3a (2)	6.7 ± 0.2	13.0 ± 0.1	5.19 ± 0.21
	3b (2)	6.8 ± 0.1	12.9 ± 0.9	4.73 ± 0.30
2005	1a (2)	6.1 ± 0.5	6.9 ± 0.7	5.37 ± 0.01
	1b (5)	5.9 ± 0.5	5.1 ± 1.4	3.84 ± 1.57
	2a (5)	6.4 ± 0.4	4.0 ± 1.0	2.86 ± 0.77
	2b (7)	6.4 ± 0.3	5.6 ± 5.9	1.85 ± 0.63
	3a (3)	6.4 ± 0.2	16.0 ± 3.3	4.49 ± 2.37
	3b (5)	7.2 ± 0.4	13.1 ± 3.0	1.66 ± 0.44
2006	1a (4)	6.2 ± 0.2	5.3 ± 0.9	5.60 ± 1.98
	1b (6)	5.8 ± 0.2	4.5 ± 1.3	4.38 ± 0.87
	2a (6)	6.8 ± 0.5	4.8 ± 1.0	3.17 ± 0.58
	2b (8)	6.6 ± 0.3	4.5 ± 1.8	3.10 ± 1.70
	3a (6)	7.1 ± 0.3	15.4 ± 1.0	5.90 ± 0.98
	3b (4)	7.0 ± 0.3	13.3 ± 3.8	4.07 ± 1.69

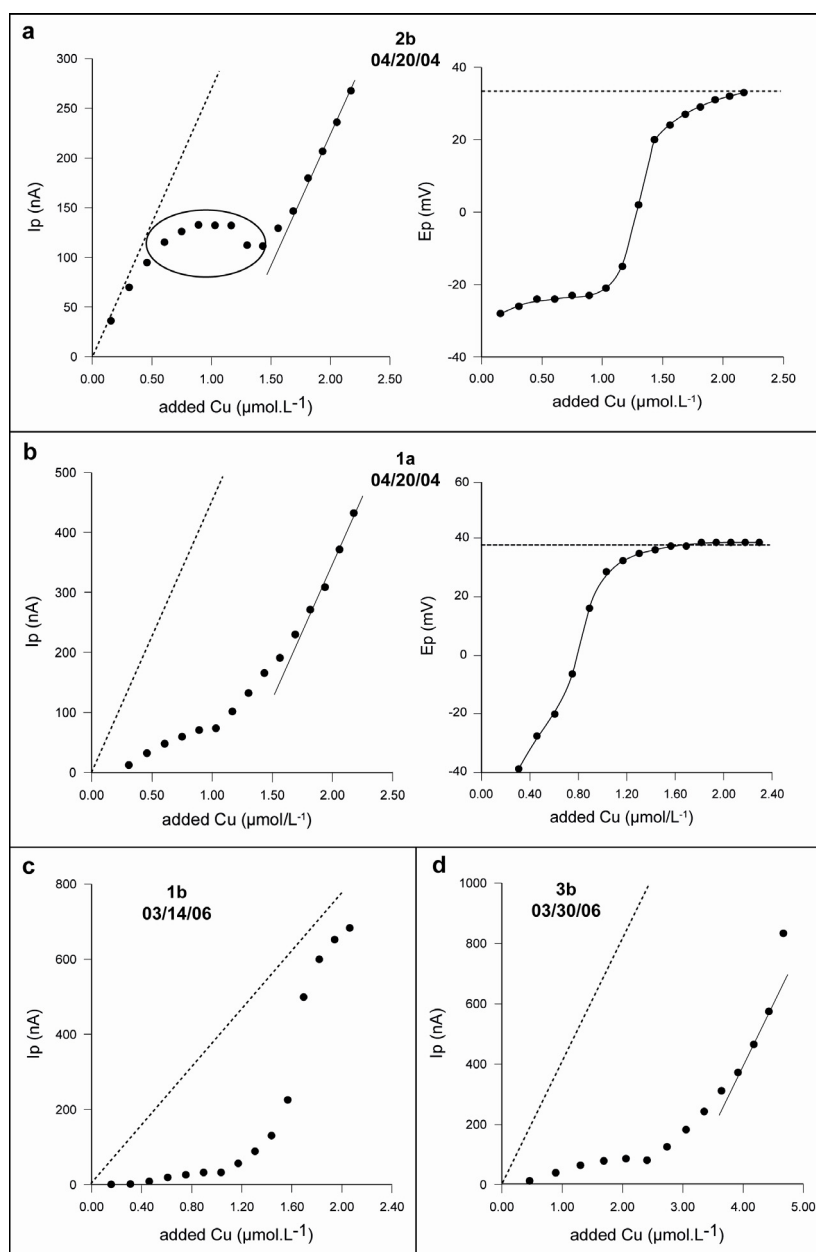


Fig. 1: Examples of voltammetric titration curve of the filtered water samples showing various type of reactions with organic matter: a-b) complexation process with different kinetics. Titration curves and peak potential vs added Cu for the titrations. c) adsorption process. d) both processes. The dotted line is the reference case (blank).

Table 2: Main behaviors observed in water samples from the DPASV voltammograms and titration curves. COMP: complexation reaction, ADS: adsorption reaction, ADS/COMP: both reactions, **: not enough water sample for DPASV analysis, -: no water sampling.

	1a	1b	2a	2b	3a	3b
03/25/04	**	**	**	**	COMP	**
04/20/04	COMP	COMP	**	COMP	COMP	COMP
11/26/04	-	-	-	**	-	COMP
02/09/04	-	**	**	COMP	-	**
03/03/05	-	**	**	COMP	COMP	-
04/12/05	-	COMP	COMP	COMP	COMP	COMP
04/27/05	COMP	COMP	COMP	COMP	COMP	COMP
05/11/05	-	-	-	COMP	-	-
01/12/06	**	ADS	ADS	ADS/COMP	ADS/COMP	ADS/COMP
02/01/06	ADS	ADS	ADS	ADS/COMP	ADS/COMP	ADS/COMP
02/28/06	-	ADS	ADS	COMP	COMP	COMP
03/14/06	-	ADS	ADS/COMP	COMP	COMP	COMP
03/30/06	COMP	COMP	COMP	COMP	-	ADS/COMP
04/13/06	COMP	COMP	COMP	COMP	-	COMP
05/11/06	-	-	-	COMP	-	-

3.1. Complexation Processes

No titration curve shows two well defined straight segments. In each case, a curve appears before the equivalent point (Fig. 1a, b). This could be explained as a delay between the metal ion addition and the measurement. It is likely the reaction with the organic matter contained in the sample was not complete when measuring. This could point out complexation reaction involved exhibit “slow” kinetics with respect to the time-scale of the experiment (6 minutes between the copper addition and the measurement).

Two kinds of complexes can be identified interpreting the complexation titration curves: inert complexes or labile complexes. This distinction corresponds to two limiting cases. Natural media contain both kind of complexes. For all studied samples, the peak potential recorded versus added metal corresponds to the shape of mainly labile systems (Fig. 1a, b) [28].

The complexation capacities (CC) of the soil solutions and the corresponding global conditional stability constants (K) were determined using the graphical method and the linear transformation method described by Ruzic which gives more reliable values. Indeed, the determination of these parameters is more subjective in the case of the graphical method. With the Ruzic method the conditional stability constant (K) can be calculated without making any approximations. In addition K is determined from the whole titration curve and not only from a part of it, as proposed by the graphical method. But for some samples, the rate of the kinetic reaction is really too slow and the Ruzic method can not be applied. We have also estimated CC and K using an extrapolation of the graphical method for some critical samples. Table 3 presents CC and K results obtained with Ruzic and graphical methods for each site from 2004 to 2006.

Table 3: Complexation capacity (CC) and the corresponding global conditional stability constant ($\log K$) values calculated from the Ruzic and the graphical methods for each site. K_b corresponds to the potential binding coefficient (see Sec. 3.5).

		Ruzic		Graphical method		$\log K_b$
		CC (μM)	$\log K$	CC (μM)	$\log K$	
site 1a	04/20/04	1.46	6.86	1.03	6.55	1.2
	04/27/05	-	-	1.24	6.74	1.1
	03/30/06	2.05	6.83	1.3	7.04	1.2
	04/13/06	1.28	7.8	1.3	6.93	1.2
site 1b	04/20/04	-	-	1.03	6.52	1.3
	04/12/05	3.15	6.05	1.01	6.69	1.6
	04/27/05	-	-	3.27	6.58	1.5
	03/30/06	1.82	7.03	1.3	7.03	1.2
site 2a	04/13/06	1.57	7.2	1.3	6.59	1.3
	04/12/05	2.12	6.26	1.16	6.67	1.5
	04/27/05	2.67	6.13	1.3	6.66	1.4
	03/14/06	1.46	7.23	1.18	7.38	1.3
site 2b	03/30/06	2.15	6.53	1.17	7.01	1.4
	04/13/06	2.58	6.25	1.15	6.63	1.5
	04/20/04	-	-	1.43	6.35	1.4
	02/09/05	-	-	1.69	6.7	1.7
site 3a	03/03/05	-	-	1.03	7.41	1.6
	04/12/05	-	-	1.3	8.54	1.6
	04/27/05	-	-	1.3	6.6	1.5
	02/28/06	1.77	6.37	0.89	6.7	1.1
site 3b	03/14/06	-	-	1.01	7.19	1.3
	03/30/06	-	-	1.44	6.48	1.4
	04/13/06	-	-	1.44	6.56	1.6
	05/11/06	1.64	6.81	2.68	6.59	1.8
site 3a	03/25/04	3.95	6.69	3.11	6.44	1.6
	04/20/04	4.24	6.8	3.35	6.8	1.6
	03/03/05	2.95	6.29	3.05	6.21	1.3
	04/12/05	-	-	3.92	6.35	1.8
site 3b	04/27/05	-	-	3.92	6.15	1.9
	02/28/06	4.22	6.93	3.61	6.8	1.6
	03/14/06	4.08	6.54	3.05	6.29	1.6
	04/20/04	4.09	6.45	3.06	6.37	1.6
site 3b	11/26/04	-	-	3.64	6.3	2.1
	04/12/05	-	-	3.85	6.13	2.1
	04/27/05	-	-	4.18	5.91	2.1
	02/28/06	3.49	6.85	3.35	6.26	1.7
site 3b	03/14/06	3.16	6.62	3.05	6.58	1.7
	03/30/06	2.81	7.3	-	-	1.6
	04/13/06	-	-	3.64	6.35	1.8

The CC values determined in all samples are in the range 0.89-4.18 μM for the graphical method and 1.28-4.24 μM for the Ruzic plot. Values calculated from the graphical method are consistently lower than those from the Ruzic plot. Log K values obtained with the graphical method are in the range 5.91-

8.54 and those with the Ruzic method are in the range 6.05-7.80. For each method, CC and K variations are noticed and are within $\pm 1.48 \mu\text{M}$ and $\pm 1.65 \mu\text{M}$ for CC and within ± 0.9 and ± 1.3 for $\log K$ respectively for the Ruzic and the graphical methods. These variations of CC between the sites and along years can be due to chemical modifications in the soil solutions and/or presence of different sort of ligands. The lower CC values, mainly for sites 1 and 2, indicate the presence of lower concentrations of complexing ligands in the soil waters.

Thereafter, to study the variations of the CC of the samples according to DOC, we will consider the mean values calculated from the both methods.

3.2. Adsorption Processes

The concentrations of adsorbing sites have been determined from the inflection points of the potentiometric titration curves. The values are presented in Table 4. The dominance of adsorption reactions is observed only for soil solutions sampled in 2006 from piezometers 1a, 1b and 2a, and notably in winter. For the other piezometers, the reactions are either only complexation reactions or both reactions (adsorption and complexation).

The values of surface site concentrations differ strongly between the three piezometers and in a same piezometer according to time. These values range between 3.15 and 20.7 mM.

Table 4: Concentrations of adsorbing sites calculated from potentiometric titrations for sites presenting adsorption reactions. K_b corresponds to the potential binding coefficient (see § 3.5). **: not enough sample for potentiometric analysis.

		Adsorbing site concentration (mM)	$\log K_b$
site 1a	02/01/06	3.70	4.9
site 1b	01/12/06	3.15	4.8
	02/01/06	8.80	5.3
	02/28/06	7.60	5.3
	03/14/06	17.4	5.6
site 2a	01/12/06	**	**
	02/01/06	20.7	5.9
	02/28/06	8.30	5.5

The concentrations of adsorbing sites are always higher (order of mM) than the complexation capacity values (order of μM) determined by voltammetry.

4.3. Adsorption plus Complexation Processes

For water samples showing ubiquitous reactions, we have determined the part of each process, i.e. CC and K for the complexation and the concentration of adsorbing sites for the adsorption. This behaviour is observed for soil solutions sampled in 2006 only for sites 2 and 3. The values of the different parameters are presented in Table 5. From the DPASV titration curve, the graphical method can not be applied. CC and K values have been calculated using the Ruzic method.

The values of adsorbing site concentrations range between 2.30 and 18.2 mM and differ strongly between the four piezometers. The CC values range between 1.19 and 3.69 μM and are higher in site 3 than in site 2. Results show that there are many more sites potentially available for adsorption reactions than sites potentially available for only complexation reactions. The calculated $\log K$ values range from 6.96 to 8.05.

Table 5: Concentrations of adsorbing sites and CC and K values calculated respectively from potentiometric titrations and the Ruzic method for sites presenting both reactions. K_b corresponds to the potential binding coefficient (see § 3.5). **: not enough sample for potentiometric analysis.

		Adsorbing site concentration	Ruzic method		log K_b	
		(mM)	CC (μM)	log K	complexation	adsorption
site 2a	03/14/06	18.2	1.46	7.23	1.3	5.7
site 2b	01/12/06	6.80	1.32	7.35	1.1	5.1
	02/01/06	16.9	1.19	7.79	1.3	5.7
site 3a	01/12/06	**	3.69	7.14	1.4	**
	02/01/06	2.30	3.61	7.06	1.5	4.6
site 3b	01/12/06	**	3.21	8.05	1.4	**
	02/01/06	6.20	3.32	6.96	1.5	5.1
	03/30/06	11.0	2.81	7.3	1.6	5.5

3.4. Effect of Time, Sampling Points and DOC on DOM Characteristics

Experiments allow to determine various CC and log K values (Table 3 and 5). For our sites, these parameters do not show important and regular time evolution. However, variations are recorded along the three sites (Fig. 2) and different behaviours can be observed: (i) no important difference is noticed between the two horizons, which points out that the impact of horizon nature on the chemical characteristic of DOM in the soil solutions is very low, (ii) a progressive increase of CC is observed from sites 1 and 2 to site 3 (Fig. 2a), which indicates the heterogeneity of the natural organic ligands; in sites 1 and 2, the complexation capacity of water is similar, in site 3, the CC is stronger, and (iii) the log K values are stable from site 1 to site 3 (Fig. 2b).

The complexation capacity of a solution can depends both on the quantity and on the quality of dissolved organic matter. For all sites, the log K values are stable, which indicates that the organic compounds present the same kind of complexing sites. In our case, results show that the CC depends mainly on the quantity of organic compounds.

The complexation capacity increases with the DOC which appears for DOM (Fig. 3). In fact, a progressive increase of DOC, from 5.1 mg L^{-1} to 14.1 mg L^{-1} (from site 1 to site 3) is noticed, which point out that the CC values recorded agree with the hypothesis of water rich in dissolved organic matter and the nature of organic matter (different sort of organic compounds with the same active sites) in the soil solutions could be different for the three sites. In site 3, DOM may be composed of a higher concentration of the same organic molecules than in sites 1 and 2. This important number of organic molecules could involved a small interference and also a global conditional stability constant stable. Another hypothesis, concerning results of site 3, could be that DOM will be composed of bigger organic molecules than in sites 1 and 2 presenting the same kind of functional groups and the same affinities for metal cations. Many studies on organic matter have attempted to evaluate the different surface sites potentially available for elements and metal cations [31-35]. In soils, waters and sediments, humic substances represent the main part of dissolved organic matter and contain a large number of ionisable functional groups, mainly carboxyls, phenolics and alcoholic hydroxyls able to form stable binds with metal ions [36-39]. Others authors [40-41] showed in soils that low molecular weight organic acids ($< 500 \text{ Da}$), such as oxalic, citric, acetic, malic and formic acid can form strong complexes with metal ions and can be responsible for their transportation.

Moreover, the complexation capacity increases with the DOC (Fig. 3), but for some samples CC and DOC are not correlated as well. This results could be explained by the presence of other elements in the solution that complex a high proportion of the DOM. So only a small amount of DOM will be free for titration with Cu(II). Some authors [42-43] showed that the lack of correlation between these parameters, can be attributed to the presence of alkaline-earth cations, such as Ca(II) and Mg(II), that can complex with DOM. In our case, the analyzed samples have mean concentrations of Ca(II) and Mg(II) of 430 and $300 \mu\text{M}$ respectively, i.e. two orders of magnitude higher than the measured CC .

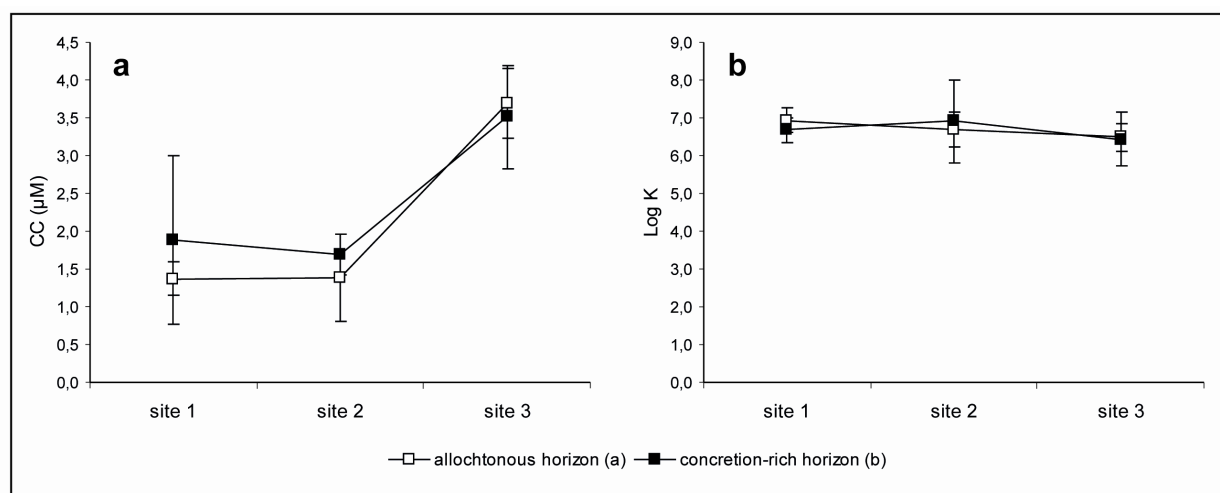


Fig. 2: Mean CC (a) and log K (b) values (from 2004 to 2006) sampled in the allochthonous horizon (piezometers 1a, 2a, 3a) and in the concretion-rich horizon (piezometers 1b, 2b, 3b) vs. sampling sites.

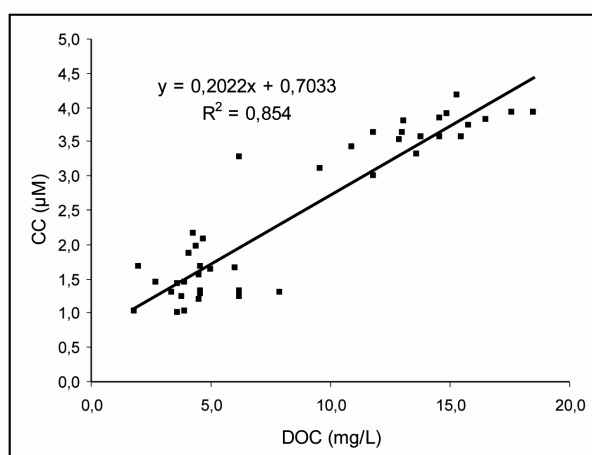


Fig. 3: Correlation between CC (expresses in μM) and DOC (expresses in mg.L⁻¹) for all studied sites from 2004 to 2006 where complexation has been evidence.

3.5. Potential Affinity for DOM and Reality

In order to evaluate the copper binding in all cases (complexation and/or adsorption), we have determined the potential binding coefficients K_b , which corresponds to the ratio of the potential bound (adsorbed or complexed) copper concentration over the total dissolved copper concentration measured in samples. The concentrations are expressed in eq.L⁻¹. To estimate this potential coefficient, we have considered that: (i) the concentration of potentially adsorbed copper corresponds to the concentration of adsorbing sites, (ii) the concentration of potentially complexed copper corresponds to the total concentration of ligand, i.e. the complexation capacity. $K_b \approx 1$ means that all surface reactive sites are occupied by the metal in the natural soil solution.

For all sites, log K_b range from 1.1 to 2.1 for complexation processes (Table 3) and from 4.9 to 5.9 for adsorption processes (Table 4). For samples showing ubiquitous reactions (complexation plus adsorption), we have determined the potential binding coefficient for each process: log K_b range from 1.1 to 1.6 and from 4.6 to 5.7 for respectively complexation and adsorption processes (Table 5). The potential log K_b are higher for adsorption than for complexation processes.

Voltammetric and potentiometric measurements show that Cu has a strong potential affinity for DOM. Potentiometric titrations show DOM presents a lot of accessible sites for adsorption. The number of accessible adsorbing sites is about a thousand times greater than the potential complexing sites titrated by voltammetry. However, the concentration of potentially accessible sites (both adsorbing and complexing) is much more higher than the concentration of Cu in the dissolved phase. As a

consequence, $\log K_b$ is always greater than 0. Very few sites presenting affinity for Cu are effectively bound to Cu.

4. Conclusions

Because a natural water system includes a very large number of interacting components, it is very difficult to predict the actual chemical state of trace metals in such an environment on the basis of the available thermodynamic equilibrium constants. However, it can be possible to determine and explain the conditional equilibrium constants, which accounts for an interesting source of information about the speciation of trace metals in such a complex medium.

In the presence of organic compounds, the electrochemistry of copper is complex and can lead to unexpected observations. This study highlights: (i) the chemical reactions between copper and DOM; indeed our observations led us to suggest reactions of complexation and/or adsorption to explain the behaviour of copper with organic ligands during the DPASV analysis, and (ii) the quantification of potentially available sites for copper to complexation and adsorption processes. In the case of complexation process, the shape of the titration curve depends on various factors: the value of the conditional constant of complex formation, the preconcentration potential and time, the electrochemical lability of the complex, the concentration of complex species and the variety of ligand species.

This work provides evidence that association by naturally occurring organic ligands should play an important role in the speciation of copper and that the complexation capacity of soil solutions depends on the quantity (concentration more or less important of same organic molecules and/or organic molecules more or less big with the same active sites) of DOM. In this paper, the DOM can act as a carrier for copper through complexation and adsorption reactions. These reactions have also been reported in many studies [32, 44-46].

Although the data in this work are fitted to simple ligand models, we can suggest that a variety of complexing ligands of different strengths are present and that different complexation sites are sampled. These procedures for interpretation of titration curves are not always sufficiently accurate and are limited to a set of very simple models. Indeed, some authors reported: (i) the existence of several types of complexation sites on humic acid extracted from soil [47], and (ii) the existence of both 1:1 and 1:2 metal:ligand complexes of copper with ligands in natural waters [48].

Soil water analysis presents some difficulties, mainly the fact that the solutions include a very complicated mixture of ligands. However, these experiments allowed to underline potential relationships between copper and organic matter. The interest will be to compare these experimental results with those obtained in the soil solution, notably in order to evidence various mechanisms in which copper will be involved and to assess competition between them. This study will be addressed in a subsequent paper.

6. Acknowledgements

This work was supported by Le Conseil Régional du Centre as part of the METALOE program. We gratefully acknowledge Martine Bouhnik-Le-Coz (CAREN Géosciences Rennes) for ICP-MS analysis.

7. References

- [1] R.K. Iler, *J. Colloid. Interface Sci.* **1979**, 72, 177.
- [2] J.F. McCarthy, W.E. Sanford, P.L. Stafford, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 3901.
- [3] T. Tosiani, M. Loubet, J. Viers, M. Valladon, J. Tapia, S. Marrero, C. Yanes, A. Ramirez, B. Dupré, *Chem. Geol.* **2004**, 211, 305.
- [4] J.-J. Braun, J.R. Ndam Ngoupayou, J. Viers, B. Dupré, J.-P. Bedimo, J.L. Boeglin, H. Robain, B. Nyeck, R. Freydier, L. Sigha Nkamdjou, J. Rouiller, J.-P. Muller, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, 69, 357.

- [5] K. Knoth de Zarruk, G. Scholer, Y. Dudal, *Chemosphere* **2007**, 69, 540.
- [6] H.E. Allen, W.R. Matson, K.H. Mancy, *J. Water Pollut. Control Fed.* **1970**, 42, 573.
- [7] J.C. Duinker, C.J.M. Kramer, *Mar. Chem.* **1977**, 5, 207.
- [8] T.A. Neubecker, H.E. Allen, *Wat. Res.* **1983**, 17, 1.
- [9] M. Filella, J. Buffle, H.P. Van Leeuwen, *Anal. Chim. Acta* **1990**, 232, 209.
- [10] R. Pardo, E. Barrado, M. Vega, L. Deban, M.L. Tascon, *Wat. Res.* **1994**, 28, 2139.
- [11] C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, M.L.S. Gonçalves, *Electroanalysis* **2002**, 14, 1713.
- [12] R.M. Town, M. Filella, *Aquatic Sciences* **2000**, 62, 252.
- [13] J. Buffle, J.J. Vuilleumier, M.L. Tercier, N. Parthasarathy, *Sci. Total Environ.* **1987**, 60, 75.
- [14] G. Capodaglio, K.H. Coale, K.W. Bruland, *Mar. Chem.* **1990**, 29, 221.
- [15] J.P. Pinheiro, A.M. Mota, M.L.S. Gonçalves, *Anal. Chim. Acta* **1994**, 284, 525.
- [16] S. Capelo, A.M. Mota, M.L.S. Gonçalves, *Electroanalysis* **1995**, 7, 563.
- [17] W.G. Sunda, R.R.L. Guillard, *J. Mar. Res.* **1976**, 34, 551.
- [18] R.F.C. Mantoura, A. Dickson, J.P. Riley, *Estuarine Coastal Mar. Sci.* **1978**, 6, 387.
- [19] G. Scatchard, J.S. Coleman, A.L. Shen, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1949**, 51, 600.
- [20] Y.K. Chau, K. Lum-Shue-Chan, *J. Water Res.* **1974**, 8, 383.
- [21] K.W. Hanck, J.W. Dillard, *Ann. Chem.* **1977**, 49, 404.
- [22] L. Ruzic, *Anal. Chim. Acta* **1982**, 140, 99.
- [23] P. Valenta, in *Trace element speciation in surface waters and its ecological implications* (Eds: G.G. Leppard), Plenum Press, New York **1983**, pp. 49-69.
- [24] S. Salvador-Blanes, *Ph.D. Thesis*, University of Tours, France **2002**.
- [25] D. Baize, *Planosols in the "Champagne Humide" region, France. A multi-approach study*, Pédologie, XXXIX-2, Ghent, **1989**, pp. 119-151.
- [26] H. Irving, R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192.
- [27] H.P. Van Leeuwen, R. Cleven, J. Buffle, *Pure & Appl. Chem.* **1989**, 61, 255.
- [28] H.P. Van Leeuwen, *Sci. Total Environ.* **1987**, 60, 45.
- [29] J.-M. Quenardel, P. Rolin, in *Variscan tectonics in the north atlantic region* (Eds: D.H.W. Hutton, D.J. Sanderson), Geological Society of London, Spec. Pub., n°14, **1984**, pp. 6-70.
- [30] A. Pelfrène, N. Gassama, D. Grimaud, *Appl. Geochem.*, In press.
- [31] F.J. Stevenson, *Humus Chemistry. Genesis, composition, reactions*, Wiley Interscience, New York **1982**.
- [32] S.E. Cabaniss, M.S. Shuman, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1988**, 52, 185.
- [33] F.H. Frimmel, L. Huber, *Environ. Int.* **1996**, 22, 507.
- [34] N. Belzile, H.A. Joly, H. Li, *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 14.
- [35] K. Kalbitz, R. Wennrich, *Sci. Total Environ.* **1998**, 209, 27.
- [36] G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy, *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization*, John Wiley and Sons, New York **1985**.
- [37] E.M. Thurman, *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nijhoff/Dr. W Junk Publishers, Boston **1985**.
- [38] H.J. Kim, K. Baek, B.K. Kim, J.W. Yang, *J. Hazard. Mater.* **2005**, 122, 31.
- [39] A.G.S. Prado, J.D. Torres, P.C. Martins, J. Pertusatti, L.B. Bolzon, E.A. Faria, *J. Hazard. Mater.* **2006**, 136, 585.
- [40] P.A.W. Van Hees, U.S. Lundström, R. Giesler, *Geoderma* **2000**, 94, 173.
- [41] L.H. Wu, Y.M. Luo, P. Christie, M.H. Wong, *Chemosphere* **2003**, 50, 819.
- [42] H.W. Nürnberg, *Analyt. Chem.* **1983**, 316, 557.
- [43] V.N. Iyer, R. Sarin, *Analyt. Lett.* **1992**, 25, 1915.
- [44] J. Buffle, *Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach*, Ellis Norwood, Chichester **1988**.
- [45] M.F. Benedetti, W.H. Van Riemsdijk, L.K. Koopal, D.G. Kinniburgh, D.C. Gooddy, C.J. Milne, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60, 2503.
- [46] D. Buerge-Weirich, P. Behra, L. Sigg, *Aquat. Chem.* **2003**, 9, 65.
- [47] R.F.C. Mantoura, J.P. Riley, *Analytica Chim. Acta* **1975**, 78, 193.
- [48] J. Buffle, F.L. Greter, W. Haerdi, *Analyt. Chem.* **1977**, 49, 216.

Determination of the potential complexation of Cd, Pb and Zn by organic ligands in unpolluted soil waters using differential pulse anodic stripping voltammetry

Aurélie Pelfrène*, Nathalie Gassama, Daniel Grimaud and Sarah Gaspar-Cachorreiro

GéEAC, UMR CNRS 6113, Université François Rabelais Tours, UFR Sciences et Techniques, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

Abstract

Binding of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) to organic ligands in unpolluted soil solutions from different horizons was studied by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). Three sites were selected according to topography and monitored for one year.

Experiments evidence that Cd(II), Pb(II) and Zn(II) can be bound by DOM (Dissolved Organic Matter) through complexation reactions. For each metal, the complexation capacities and the corresponding global conditional stability constants were calculated assuming a 1:1 metal-ligand complex formation. In the presence of natural organic ligands, the electrochemical behaviours of cadmium, lead and zinc are complex and lead to various observations. Zn(II) can be complexed by a higher variety of ligands than Pb(II) and Cd(II). Cd(II) seems to be complexed by more specific ligands. Pb exhibits an intermediate behaviour.

Keywords: Cadmium, Lead, Zinc, Speciation, Differential pulse anodic stripping voltammetry, Soil solutions

1. Introduction

In natural waters, speciation of trace metals is highly linked to the presence of complexing substances, such as natural organic matter (Hart, 1981; Buffle et al., 1984; Buffle, 1988; Byrne, 1996). In order to determine the mobility and the bioavailability of trace metals, the study of complexation reactions in natural waters and their interaction with organic matter have been the subject of a number of studies (Allen et al., 1970; Duinker and Kramer, 1977; Neubecker and Allen, 1983; Filella et al., 1990; Pardo et al., 1994; Town and Filella, 2000; Botelho et al., 2002). Indeed, organic matter contains a large number of complexing sites with different functional groups and different affinities for metal cations (Buffle, 1988), and plays an important role in the metal mobilization and transportation in soil waters (McCarthy et al., 1998; Tosiani et al., 2004; Braun et al., 2005; Knoth de Zaruk et al., 2007).

Electrochemical methods, especially stripping voltammetry, are appropriate techniques to determine trace metal speciation in the natural environment (Buffle et al., 1987; Kyle, 1987; Capodaglio et al., 1990; Pinheiro et al., 1994; Capelo et al., 1995).

The purpose of this work has focused on the study of the chemical speciation of cadmium, lead and zinc in subsurface waters circulating in an unpolluted soil. The studied soil, naturally rich in trace elements (Salvador-Blanes, 2002), is a Planosol developed from crystalline metamorphic parent material. Planosol is characterized by a vertical succession of clay-poor horizons overlying a clay-rich horizon that drastically restricts the vertical flow of water and induces the occurrence of a seasonal water table (Baize, 1989). According to the water hydrodynamic during the year, oxide concretions may develop at the base of the last horizon where trace metals can be accumulated or released depending on the dynamic of both oxide formation and dissolution. The studied soil is subject to seasonal water saturation period during winter and spring. During this period, soil solutions were collected in two different horizons: in the above allochthonous horizon and in the gravely and concretion-rich (Fe and Mn oxides) horizon (Fig.1), in order to assess the impact of horizon nature on the chemical metal speciation in the soil solutions. To perform this study we used the differential pulse anodic stripping voltammetry technique (DPASV) and highlighted: (i) complexation reactions

* Corresponding author

E-mail address: aurelie.pelfrene@etu.univ-tours.fr

between Cd, Pb, Zn and organic compounds, and (ii) the quantification of potentially available sites for these metals. The complexation capacities (CC) and the corresponding global conditional stability constant (K) for cadmium, lead and zinc were calculated. The apparent complexation capacity is defined here as the concentration of DOM (Dissolved Organic Matter) able to complex metal ions. Different methods have been developed for estimating the CC of natural waters (Scatchard et al., 1949; Chau and Lum-Shue-Chan, 1974; Hanck and Dillard, 1977; Ruzic, 1982). In this paper, polarographic curves obtained show significant peaks which may be associated with metal (Cd, Pb, Zn) complexes. From the DPASV measurements, the determination of CC and K is experimentally studied in the soil solutions using the linear transformation described by Ruzic (1982) and the graphical method (Valenta, 1983). These parameters will be discussed as well as the influence of other factors that also affect the voltammograms: (i) the rate of the complexation and dissociation reactions (i.e. the lability of the complexes), and (ii) the heterogeneity of the natural organic ligands due to different complexing groups.

2. Experimental

2.1. Soil solution samples

The studied unpolluted Planosol is located in the northern part of the Massif Central, France, and is developed on crystalline metamorphic formations and granitic rocks (Quenardel and Rolin, 1984). Planosols are characterized by the vertical succession of horizons (Fig. 1). The upper horizon (sandy and organic-rich horizon) is allocthonous and derived from colluvial materials of amphibolitic (site 1) and gneissic (sites 2 and 3) origin. Below these horizons, a gravely and concretion-rich horizon is observed. The deeper horizons (a silty horizon and alterite) are developed in gneiss material (Salvador-Blanes, 2002). The horizons are waterlogged during winter and spring.

Three water sampling sites were chosen along a toposequence according to topography (Fig. 1). For each site, two piezometers were placed: above (noted 1a, 2a, 3a for sites 1, 2 and 3, respectively, from side upstream to downstream) and in (noted 1b, 2b, 3b for sites 1, 2 and 3 respectively) the gravely and concretion-rich horizon (Pelfrène et al., 2008). Piezometers were made of a strainer (20 cm height) in order to collect free water circulating in the soil horizon.

Sampling was done from December 2005 to May 2006 (every fifteen days) during the soil saturation period. Results presented here correspond to soil solutions collected from January to May 2006. Soil waters were collected (up to 500 mL when possible) and filtered in the field through 0.45 μm membrane filters (acetate of cellulose) and stored in previously washed polypropylene containers. On the field, two kinds of filtered sample aliquots were collected: (i) one was preserved (pH ca. 2) by addition of Suprapur[®] grade nitric acid for total dissolved metal (Cd, Pb and Zn) concentrations and DOC (Dissolved Organic Carbon) analysis, (ii) one, not acidified, for voltammetric titrations.

All water samples were kept refrigerated (4°C) and all material has been washed with HNO₃ and deionized water.

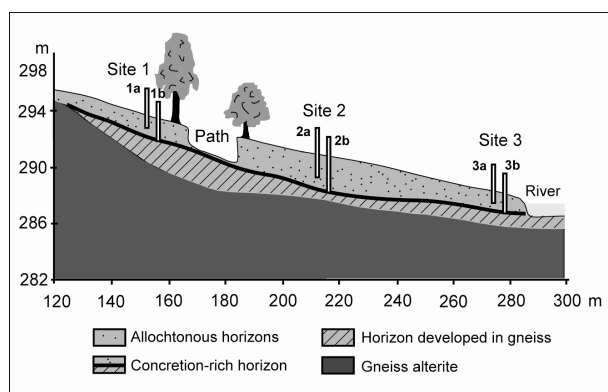


Fig. 1: Schematic diagram of the study area and location of the three water sampling sites (piezometers 1a, 1b, 2a, 2b, 3a and 3b) (modified from Cornu *et al.*, 2005).

2.2. Voltammetric titrations

Peak current intensity and potential were followed by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) with a hanging mercury drop electrode (HMDE, surface area = 0.5 mm²) on a Metrohm 693 VA Processor coupled to a Metrohm 694 VA Stand and an automatic burette (685 Dosimat). A platinum electrode was used as counter electrode and the reference electrode was a Ag/AgCl (saturated 3M KCl). Stock standard solutions of 0.05 and 1.0 mg.L⁻¹ were prepared respectively for Cd and Zn and solutions of 0.1, 1.0 and 2.0 mg.L⁻¹ were prepared for Pb at pH 4-5 with addition of HNO₃, from 1000 mg.L⁻¹ solutions. 9.5 mL of filtered water sample (not acidified) and 0.5 mL of supporting electrolyte (prepared from KNO₃) were transferred into the voltammetric cell. Electrolyte was used to keep the ionic strength of the solution constant during the titration (0.1 mol.L⁻¹). After 5 minutes of de-aeration with a nitrogen stream, DPASV measurements were carried out under the specified conditions: deposition potential -0.90 V, -0.70 V and -1.30 V respectively for Cd, Pb and Zn, deposition time 180 s, scan rate 20 mV/s and pulse amplitude 50 mV. After recording the voltammogram, 100 µL of standard metal solution was added, and after 180 s of equilibration (with stirring and N₂ stream), another DPASV run was made. This procedure was repeated until the peak of free metal appears at a potential around -0.60 V, -0.40 V and -1.00 V respectively for Cd, Pb and Zn. Duplicates have been done. Before the analysis, measurements with blank solution (KNO₃ 0.1 M) were made to plot the calibration curve of metal.

2.3. Other parameters

Total dissolved metal (Cd, Pb, Zn) concentrations were determined on 0.45 µm filtered and acidified samples. Total dissolved metal (Cd, Pb, Zn) concentrations were measured by ICP-MS. DOC was determined using a carbon analyzer (Shimadzu TOC-V_{CSH}, NPOC method).

2.4. Data treatment

Titration of soil solution samples with Cd(II), Pb(II) and Zn(II) have been followed by DPASV in order to study the properties of the medium. Because we have no constraint about complexation reaction occurring during the titration, we have supposed that a 1:1 metal ion-ligand complex is mainly formed to process data. The speciation of metal in solution can be represented by the following reaction:



where M corresponds to the metal not complexed which includes all metal species more labile than ML, L the unbound ligand and K the conditional stability constant. Charges have been omitted for simplicity.

Voltammetric speciation using DPASV is based on the exploitation of current characteristics of voltammetric waves. Several basic assumptions have to be used: (i) the electron transfer between M(II) and M⁰ is fast enough to have an electrochemically reversible system, (ii) ML is electroinactive, (iii) L is in large excess with respect to M(II), (iv) L reacts only with M(II) (no mixed-ligand or polynuclear complexes, no competition with other ions) (Van Leeuwen, 1989).

The titration curve generally exhibits two distinct regions (Fig. 2): a region where L is in large excess compared to M and a region where M is in excess compared to L with a slope close to the slope of the blank (Van Leeuwen, 1987). The extrapolation of this curve allows to determine the complexation capacity of the solution and the conditional stability constant of ML. Indeed, the values of CC and K can be found from the titration curve obtained by plotting the peak intensity (peak surface area) corresponding to the reversible electrochemical metal oxidation as a function of the concentration of added metal. CC corresponds to [ML], i.e. the total quantity of active sites present in water potentially capable to form inert plus labile complexes with M(II). If the complex is inert (Fig. 2a), the peak potential in the presence of ligand will be independent of the analytical concentration of metal and equal to the value obtained in the absence of the ligand. If the complex is labile (Fig. 2b), the peak

potential will be more negative than the peak potential in the absence of ligand but trends toward this potential as the analytical concentration of metal increases.

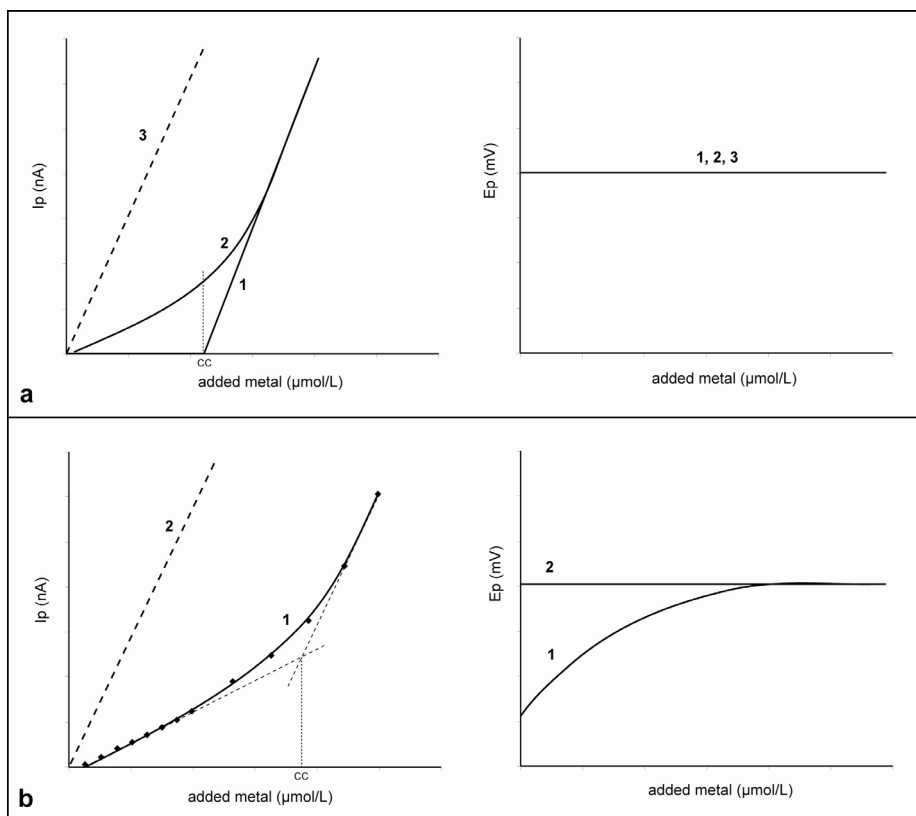


Figure 2: Shapes of voltammetric titration curves of complexing media by metal M and peak potential versus added metal for the titrations. a) Inert complex: (1) very stable; (2) moderately or slightly stable; (3) calibration curve (blank, KNO_3 0.1M). b) (1) Labile complex; (2) calibration curve.

Discrimination between inert and labile complexes is important, but figures 2a and 2b show that this is not possible just by examining the shape of the titration curve. However, this can be done by recording the peak potential (E_p) versus added metal.

CC and K values will depend on the metal to which it is complexed and the analytical method and experimental conditions used for the measurement.

Titration data were processed according to the linear transformation method described by Ruzic (1982) and the graphical method (Valenta, 1983). These methodologies can be explained as follows.

2.4.1. Graphical method

According to the graphical method, the plot of peak current as a function of the concentration of added metal presents two well definite straight branches. The change of slope occurs when the concentration of added metal is equivalent to the ligand one. The first branch corresponds to the reaction (1), while the second branch indicates the saturation of binding sites and the presence of an excess of metal ion. CC is defined by the intersection of branches and K can be found from the slopes of the two branches and from CC according to the following expression (Valenta, 1983):

$$K = (a_2 - a_1)/(a_1 CC)$$

where a_1 and a_2 are the slopes corresponding respectively to the first and the second branches of the titration curve.

2.4.2. Ruzic method

A more reliable value of CC and K can be found by using the Ruzic method. CC and K are calculated by transformation of the metal titration curves using a linearization method. Equation arising from the mathematical treatment is:

$$[M']/([M]_T - [M']) = [M']/[CC] + 1/(K[CC])$$

where $[M']$ is the free ion concentration and $[M]_T$ the total dissolved metal concentration, i.e. the added standard metal plus the metal present in the water samples. The plot of $[M']/([M]_T - [M'])$ as a function of $[M']$ allows to estimate CC from the slope of the titration curve and, K is the conditional stability constant derived from the slope and from the ordinate of the respective plots. In order to estimate the results obtained, we made an approximation of the free ion concentration. $[M']$ are calculated from the metal calibration curve (blank, KNO_3 0.1 M).

2.4.3. Voltammetry application to natural samples

Natural waters include a very complicated mixture of ligands which can be, at the best, separated into groups of homologous compounds from which the isolation of a pure natural complexant is almost not possible. Also, voltammetric signal measured on such samples is always an average of the contributions of all species. In addition to the concentration of the different species present in solution, the voltammetric signal depends on the involved chemical reactions, chemical kinetics, and diffusional rate of transport (Van Leeuwen, 1989). This is referred to the mixture effect. The relative importance of chemical kinetic control and diffusion control depend on the region considered. The first region of the titration curve is mainly governed by kinetic and the second by the diffusion of labile CuL 's. The concentration calculated at the equivalence point as it is defined in the graphical or the Ruzic methods does not rigorously correspond to the CC because (i) the diffusion coefficient of the various metals species are different and normally slower than the diffusion coefficient of the free-ion, (ii) in the excess metal region of the curve, a contribution of the complex dissociation can be involved (Van Leeuwen, 1987). We do not measure only inert complexes but inert plus labile complexes. These last ones can be underestimated because of their low diffusion coefficient.

However, no many ways to assess metal complexation by natural waters are available. This approach is an attempt to quantify these processes.

3. Results

The main characteristics of the soil solutions from the three sites have been presented and discussed in a previous paper (Pelfrène et al., 2008). The mean values of dissolved organic carbon concentrations and total dissolved metal (Cd, Pb and Zn) concentrations are presented in Table 1.

In 2006, a progressive increase of DOC concentrations was found from site 1 to site 3, and for each piezometer a slight decrease from January to May was noticed. For each period of water sampling, no important variation is noticed between the allochthonous horizon (piezometers a) and the concretion-rich horizon (piezometers b). Total dissolved metal concentrations range from 0.00 to 2.01 $nmol.L^{-1}$ for Cd, from 0.13 to 3.76 $nmol.L^{-1}$ for Pb and from 10.6 to 190.5 $nmol.L^{-1}$ for Zn.

3.1. Electrochemical study of Cd

Addition of Cd standard solution allows to obtain voltammogram and corresponding titration curve as exemplified in Figure 3. Voltammetric determinations provide evidence for: (i) complexation reactions with organic matter, and (ii) "fast" kinetic rates.

The complexation capacity (CC) and the global conditional stability constant (K) were evaluated from both Ruzic and graphical methods (Table 2). The CC values for the entire sites are in the range 2.06-9.10 $\times 10^{-8}$ $mol.L^{-1}$ for the Ruzic plot and 3.06-10.80 $\times 10^{-8}$ $mol.L^{-1}$ for the graphical method. Values calculated from Ruzic are slightly lower than those from graphical method. The lower values of CC indicate the presence of lower concentrations of complexing ligands in the soil solutions which not

necessarily implies lower concentration of DOM. Log K values obtained with the Ruzic method are in the range 6.69-8.10 and those with the graphical method are in the range 6.25-7.67.

For each method, CC and K variations are observed between the sites and are within ± 3.52 and $\pm 3.87 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ for CC and within ± 0.70 and ± 0.71 for log K respectively for Ruzic and graphical method. These variations of CC and log K between the sites can be due to chemical modifications in the soil solutions and/or presence of different sort of ligands.

Table 1: General characteristics of water samples from sites 1a, 1b, 2a, 2b, 3a and 3b in 2006.

		DOC (mg L ⁻¹)	[Cd] _{total} (nmol L ⁻¹)	[Pb] _{total} (nmol L ⁻¹)	[Zn] _{total} (nmol L ⁻¹)
site 1a	January 12	6.4	0.45	2.30	171.4
	February 01	5.5	0.31	1.07	31.8
	March 30	4.6	1.23	0.92	54.2
	April 13	4.6	0.98	0.63	48.9
site 1b	January 12	6.1	0.23	0.90	46.8
	February 01	5.1	0.28	1.22	30.6
	February 28	3.7	0.52	0.48	25.4
	March 14	3.9	0.53	1.00	46.5
	March 30	4.5	0.82	0.48	32.4
	April 13	3.6	0.89	0.43	26.3
site 2a	January 12	5.7	0.32	0.96	58.5
	February 01	4.6	0.26	0.65	21.7
	February 28	4.0	0.26	0.13	13.6
	March 14	4.6	0.43	0.64	78.9
	March 30	6.0	1.13	0.38	24.8
	April 13	4.1	1.35	0.49	190.5
site 2b	January 12	6.2	0.22	1.71	49.1
	February 01	4.5	0.26	0.91	10.6
	February 28	4.6	0.00	0.24	30.7
	March 14	3.6	0.48	0.61	32.5
	March 30	3.9	2.01	0.27	33.0
	April 13	2.7	1.18	0.24	22.4
	May 11	4.3	1.20	0.52	55.9
site 3a	January 12	16.5	0.88	3.76	91.9
	February 01	15.8	0.82	0.95	42.2
	February 28	14.9	0.47	0.49	50.3
	March 14	14.6	0.74	0.66	47.1
site 3b	January 12	15.5	0.81	1.36	64.2
	February 01	13.6	0.35	0.97	36.9
	February 28	10.9	0.29	0.86	61.5
	March 14	9.6	0.24	0.45	27.8
	March 30	17.2	0.64	0.73	36.8
	April 13	13.0	0.46	0.86	43.0

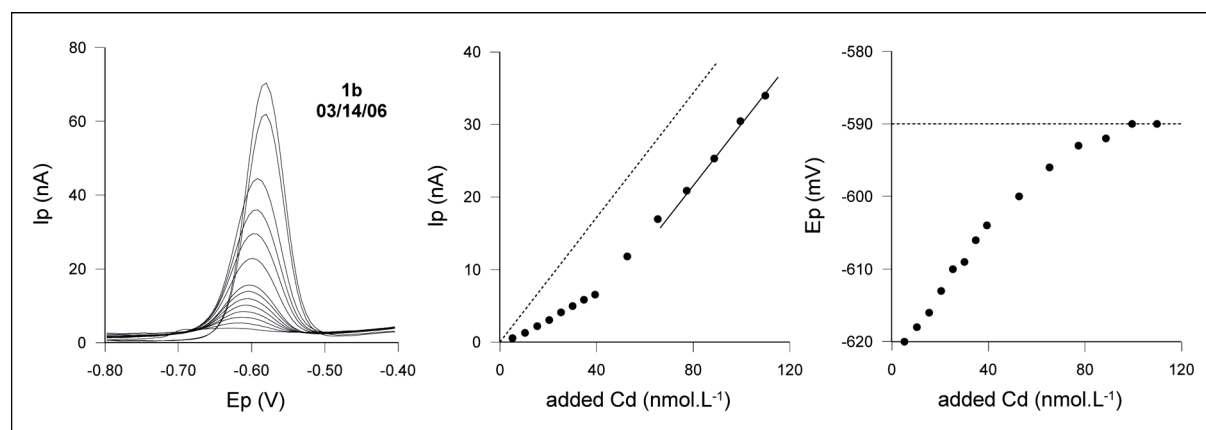


Fig. 3: Example of the voltammetric response and the corresponding titration curves of a filtered soil water sample: peak intensity and peak potential vs. added Cd for the titration. The dotted line is the reference case (blank).

Table 2: Case of Cd. *CC* and log *K* values calculated from Ruzic and graphical methods for each site in 2006.

		Ruzic		Graphical method	
		CC	log K	CC	log K
		(10 ⁻⁸ mol L ⁻¹)		(10 ⁻⁸ mol L ⁻¹)	
site 1a	February 01	4.31	7.69	4.35	7.04
	March 30	3.29	8.07	3.17	7.37
	April 13	4.5	7.69	4.23	7.34
site 1b	January 12	2.68	7.99	5.63	7.67
	February 01	2.22	8.1	7.35	7.47
	February 28	2.69	8.06	4.55	7.21
	March 14	3.3	7.7	4.42	7.15
	March 30	4.13	7.77	4.73	7.1
	April 13	3.94	7.04	5.3	6.61
site 2a	February 01	5.87	7.34	5.61	6.74
	February 28	2.75	7.52	4.19	6.9
	March 14	2.76	7.69	4.14	7.12
	March 30	4.07	7.53	3.75	7.1
site 2b	April 13	2.43	7.59	4.62	7.02
	January 12	4.07	6.92	7.89	7.00
	February 01	2.91	7.42	5.44	6.25
	February 28	3.5	7.49	4.44	6.97
	March 14	2.06	7.71	3.06	6.58
	March 30	4.8	7.12	4.45	6.88
	April 13	3.02	7.43	4.28	6.91
	May 11	2.92	7.15	4.59	6.71
site 3a	February 01	8.17	6.69	10.8	6.88
	February 28	7.5	7.45	8.15	6.87
	March 14	6.17	7.7	6.26	6.87
site 3b	January 12	9.1	6.99	8.48	6.78
	February 01	5.98	7.58	5.62	6.81
	February 28	6.1	7.5	5.85	7.11
	March 14	8.12	6.7	7.7	6.3
	March 30	7.75	7.32	6.94	6.71
	April 13	5.68	7.00	7.92	6.79

3.2. Electrochemical study of Pb

Voltammetric determinations provide evidence for: (i) complexation processes, and (ii) “slow” kinetic rates. Various behaviours are also observed for each site (Fig. 4). Indeed, the amount of lead added to saturate the complexation sites increases from site 1 to site 3. Moreover, the slope breaking between the two segments of the titration curves seems to point out that complexation reactions are slower from site 1 to site 3.

These results and these differences between the three sites can be linked to the variation of the quality and quantity of organic matter.

Concerning the *CC* and *K* values, their determinations are more complex for this metal. In fact, when the rate of the kinetic reaction is too slow, the Ruzic method can not be applied. In the case of Pb, we have estimated *CC* and *K* using an extrapolation of the graphical method (Table 3). The *CC* values are in the range 0.04-0.17 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, 0.40-2.54 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ and 0.82-3.00 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ respectively for sites 1, 2 and 3. Log *K* values calculated from the extrapolation of the graphical method are in the range 7.58-8.26, 6.24-7.69 and 5.89-7.25 respectively for sites 1, 2 and 3.

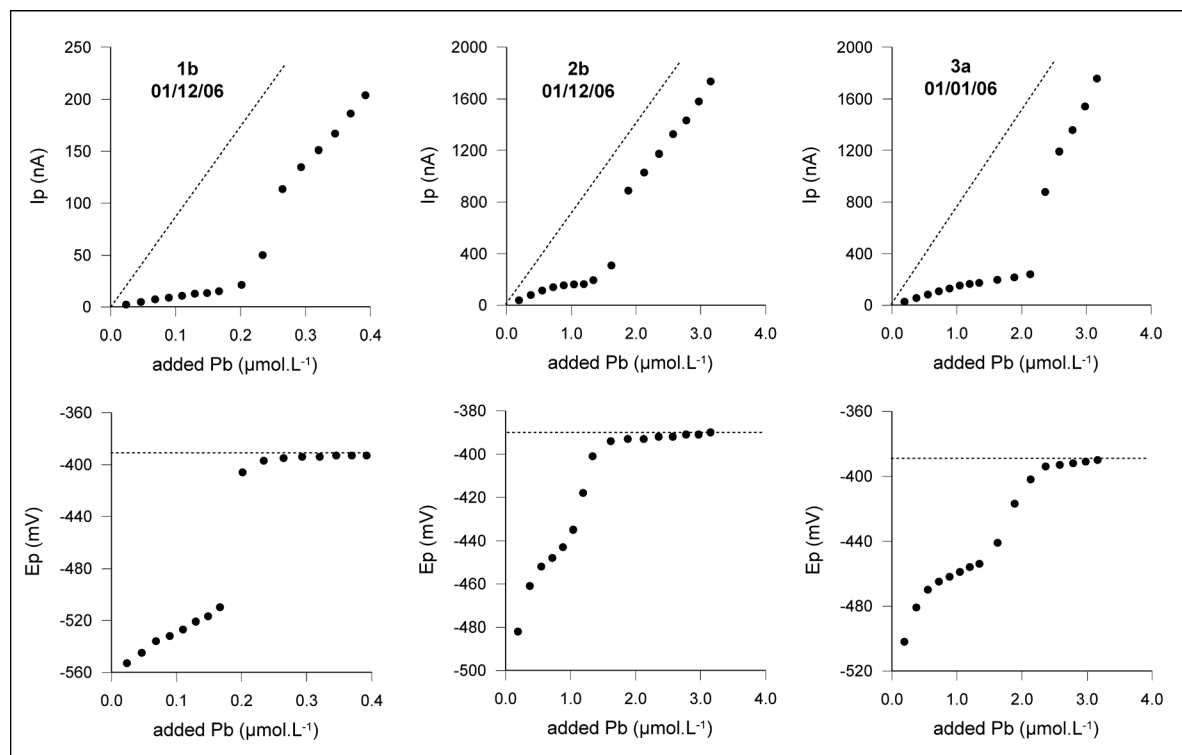


Fig. 4: Case of Pb. Voltammetric titration curves and peak potential vs. added Pb of the filtered water samples from piezometers 1b, 2a and 3b. Each titration curve is typical of each site for the studied period. The dotted line is the reference case (blank).

Table 3: Case of Pb. CC and log *K* values calculated from the extrapolation of graphical method for each site in 2006.

		Graphical method	
		CC (μmol L ⁻¹)	log K
site 1a	February 01	0.04	8.12
	March 30	0.07	7.97
	April 13	0.11	8.26
site 1b	January 12	0.10	7.77
	February 01	0.13	7.62
	February 28	0.14	7.81
	March 14	0.12	7.71
	March 30	0.17	7.61
	April 13	0.17	7.58
site 2a	February 01	0.47	6.9
	February 28	0.59	6.59
	March 14	0.40	6.78
	March 30	0.80	6.86
	April 13	1.38	6.65
site 2b	January 12	0.78	6.57
	February 01	0.66	6.5
	February 28	0.57	6.39
	March 14	0.68	6.46
	March 30	0.83	6.24
	April 13	2.54	7.69
	May 11	1.89	6.53
site 3a	February 01	1.60	6.6
	February 28	2.93	7.25
	March 14	2.38	7.02
site 3b	February 01	1.67	6.58
	February 28	2.90	7.12
	March 14	2.64	6.07
	March 30	0.82	6.65
	April 13	3.00	5.89

3.3. Electrochemical study of Zn

DPASV measurements provide evidence for (Fig. 5): (i) complexation reactions (inert or labile complexes in the used analytical conditions), and (ii) “fast” kinetic rates of labile complex formation. In samples from sites 1a and 1b, zinc forms mainly labile complexes with organic matter. For site 2a all complexes are inert. For sites 2b, 3a and 3b complexes can be either labile or inert.

The complexation capacity and the global conditional stability constant were evaluated from the Ruzic and graphical methods (Table 4). For the inert complexes, only CC can be estimated from the graphical method (see Fig. 2a).

In the case of labile complexes, the CC values are in the range $0.54\text{--}4.35\ \mu\text{mol.L}^{-1}$ for the Ruzic method and $0.71\text{--}1.75\ \mu\text{mol.L}^{-1}$ for the graphical method. Values estimated from the graphical method are consistently lower than those calculated from the Ruzic plot. Log K values obtained with the Ruzic method are in the range $5.57\text{--}6.97$ and those with the graphical method are in the range $5.41\text{--}6.21$.

For each method, CC and K variations are recorded and are within ± 1.91 and $\pm 0.52\ \mu\text{mol.L}^{-1}$ for CC and are within ± 0.70 and ± 0.40 for log K respectively for the Ruzic and graphical methods. As cadmium results, these variations between the three sites can be linked to soil solutions modifications and/or presence of different sort of ligands (DOM).

In the case of inert complexes, the CC values range from $0.01\text{--}0.18\ \mu\text{mol.L}^{-1}$ which is smaller than the CC values for labile complexes.

In samples where labile complexes have been identified, DOM present a great number of binding sites available to Zn with a “weak” strength. In samples where inert complexes have been detected, the number of binding sites is smaller but their log K are stronger.

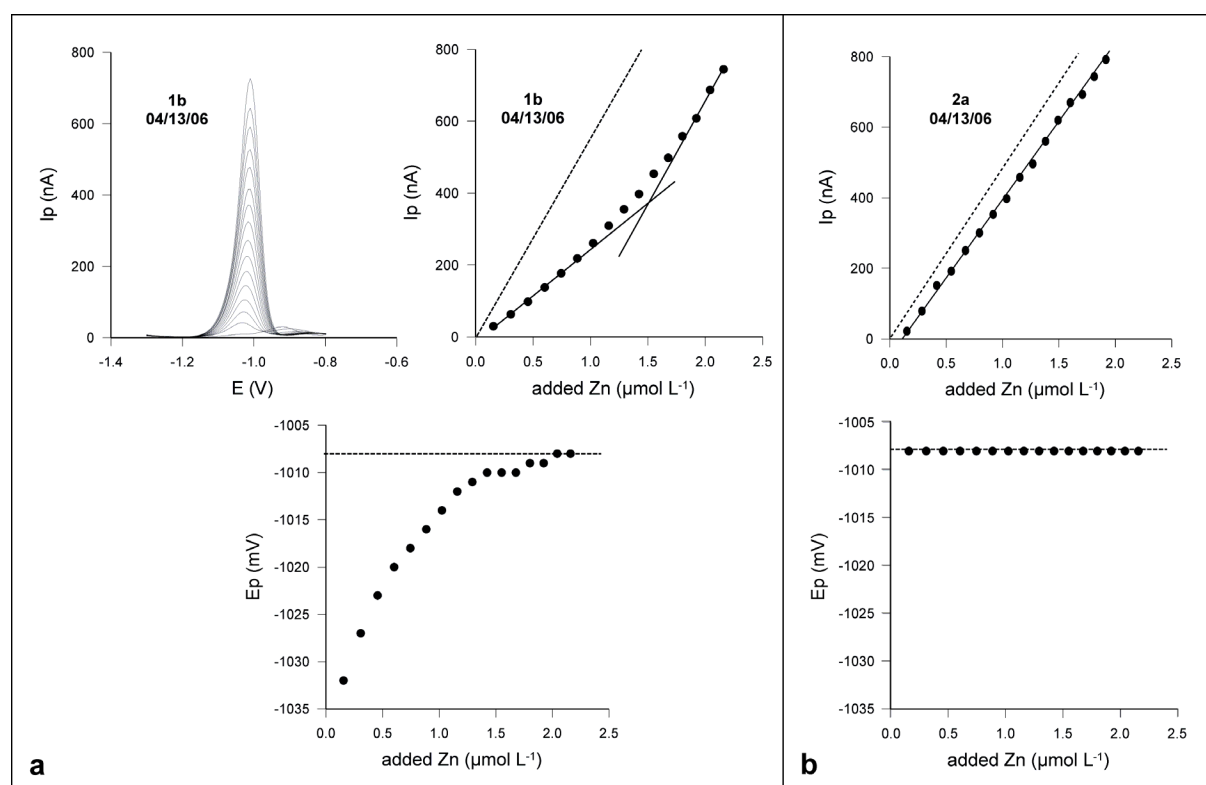


Fig. 5: Complexation of Zn. a) Example of a typical voltammetric response and the titration curve of a filtered soil water sample showing complexation process. b) Example of the titration curve of sample showing inert complex. (---) calibration curve.

Table 4: Case of Zn. *CC* and log *K* values calculated from Ruzic and graphical methods for each site in 2006. **: inert complexes.

		Ruzic		Graphical method	
		CC	log K	CC	log K
		($\mu\text{mol.L}^{-1}$)		($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	
site 1a	February 01	1.06	6.64	1.37	6.02
	March 30	1.57	6.01	1.75	5.61
site 1b	January 12	0.68	6.14	1.4	5.87
	February 01	0.71	6.16	1.21	5.69
	February 28	0.63	6.97	1.36	5.82
	March 14	0.58	6.37	1.1	5.71
	March 30	1.35	6.12	1.14	5.83
	April 13	1.21	6.25	1.17	5.73
site 2a	February 01	-	-	0.18**	-
	February 28	-	-	0.14**	-
	March 14	-	-	0.09**	-
	March 30	-	-	0.14**	-
	April 13	-	-	0.09**	-
site 2b	January 12	-	-	0.01**	-
	February 01	0.54	6.53	1.05	5.9
	February 28	-	-	0.13**	-
	March 14	-	-	0.08**	-
	March 30	1.45	6.12	1.09	6.14
	April 13	-	-	0.03**	-
	May 11	0.87	6.46	0.71	6.01
site 3a	February 01	2.5	5.99	1.00	5.67
	February 28	-	-	0.05**	-
	March 14	-	-	0.08**	-
site 3b	February 01	3.14	5.64	1.24	5.41
	February 28	2.77	5.99	0.91	6.21
	March 14	-	-	0.01**	-
	March 30	-	-	0.02**	-
	April 13	4.35	5.57	0.94	5.77

4. Discussion

The *CC* and log *K* values for complexation of Cd, Pb and Zn recorded variations which can be linked to sampling period and to sampling site.

For Pb and Zn, no time evolution can be clearly assessed. For Cd, the determined *CC* values decrease from January to May for sites 2 and 3. A reverse tendency (not clear) is recorded for site 1. If the decrease noticed in sites 2 and 3 accounts for the degradation of organic matter (according to season), in site 1, the maturation of organic matter seems to be different.

Specific behaviours are observed for the three sites (Fig. 6). (i) For a given sample, the complexation capacity for zinc (when labile complexes are present) is higher than the *CC* for lead and cadmium, which indicates that organic matter presents more binding sites available for Zn than for Pb more than for Cd. (ii) No important variation is noticed between the two horizons, which points out that the impact of the horizon nature on the DOM composition is very low. (iii) A progressive increase of *CC* for sites 1 and 2 to site 3 is observed. (iv) The mean log *K* values are nearly constant between the three sites and are slightly different for each metal (Fig. 6b). The conditional stability constant for Cd is higher than the log *K* for Pb higher than the log *K* for Zn (when labile complexes are present). This may imply that the bonds between ligand and metal is more specific for Cd than for Pb than for Zn. Numerous sites are available to form labile complexes with Zn (high *CC*) but with weak bonds. On the reverse, DOM exhibits little available sites for Cd but with strong bonds. The case of Pb is intermediate. (v) Zn can be held as inert complexes in sites 2 and 3. In these samples, DOM presents little binding sites with high affinity for Zn.

From sites 1 and 2 to site 3, a progressive increase of DOC (which appears for DOM) is recorded (from 5.1 mg.L⁻¹ to 14.1 mg.L⁻¹, Table 1). However, no correlation between *CC* and DOC is evidenced for Pb and Zn (Fig. 7). For Cd, a trend can be observed between *CC* and DOC. Some authors showed that the lack of correlation between these parameters can be attributed to the presence of cations, such as Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ or Fe²⁺/Fe³⁺, that can complex with DOM (Nürnberg, 1983; Iyer and Sarin, 1992; Wood, 1996; Tipping et al., 2002; Tipping, 2005). But in our work, results cannot be explained by a

competition between the studied metals and other cations, because they are present during experiments. These can be linked to the more or less specific bonds between metallic ions and DOM. To quantify DOM concentration, we measure the concentration of DOC. So we have an information on the number of carbon present in the solution but not on the shape of molecules. If molecules are small or present little binding sites, metal ions can easily access to all sites. On the reverse, a competition between sites can occur and some sites can be not available to complexation (because of space).

Although, if DOM presents little specific binding sites for an element, any charge of DOC concentration will have a great impact on CC value. If DOM present a lot of low specific binding sites for an element, charge of DOC concentration can have a small impact on CC value.

According to our results, these may evidence binding sites present in our samples are more specific for Cd than for Pb than for Zn. This result is enhanced by the greater variability of available sites for Zn according to the strength of their bonds (labile / inert complexes).

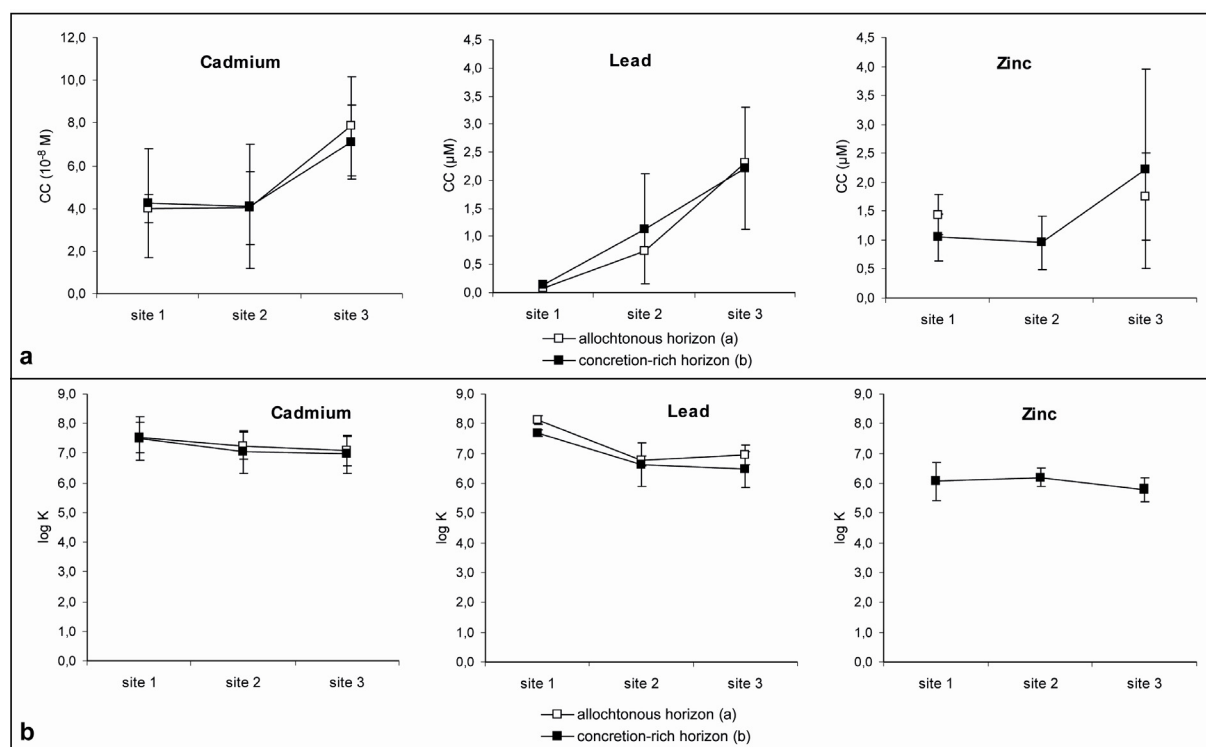


Fig. 6: a) Mean CC values of Cd (expresses in 10^{-8} mol L $^{-1}$), Pb (expresses in μ mol L $^{-1}$) and Zn (only the labile complexes, expresses in μ mol L $^{-1}$) and b) mean log K values of Cd, Pb and Zn, in 2006 in the allochthonous horizon (piezometers 1a, 2a, 3a) and in the concretion-rich horizon (piezometers 1b, 2b, 3b) vs. sampling sites.

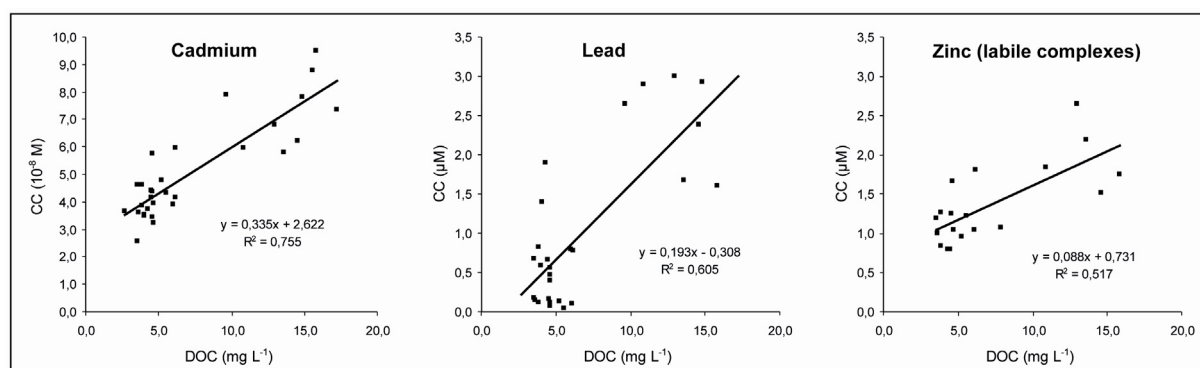


Fig. 7: Correlations between CC (expresses in 10^{-8} mol L $^{-1}$ for Cd and in μ mol L $^{-1}$ for Pb and Zn) and DOC (expresses in mg L $^{-1}$) for all sampling solutions in 2006.

5. Conclusions

The purpose of this paper is to study the chemical speciation of cadmium, lead and zinc in subsurface waters circulating in an unpolluted soil. To investigate metal associations with natural organic ligands in the soil solutions, the complexation capacities and the corresponding global conditional stability constant have been determined from DPASV measurements.

This study highlights: (i) the complexation reactions between Cd, Pb, Zn and organic compounds with different kinetic rates for each metal, (ii) the quantification of potentially available sites for Cd, Pb and Zn. Results show that Zn can be complexed by a higher variety of ligands than Pb or Cd. Cd seems to be complexed by more specific ligands. Pb exhibits an intermediate behaviour.

Soil water analysis present some difficulties, mainly the fact that the solutions include a very complicated mixture of ligands. However, these experiments allowed to underline potential relationships between cadmium, lead, zinc and organic matter. The interest will be to compare more in detail these experimental results with those obtained in the soil solution. This study will be addressed in a subsequent paper.

Acknowledgements

This work was supported by Le Conseil Régional du Centre as part of the METALOE program. We gratefully acknowledge Martine Bouhnik-Le-Coz (CAREN Géosciences Rennes) for ICP-MS analysis.

References

- Allen, H.E., Matson, W.R., Mancy, K.H., 1970. Trace metal characterization in aquatic environments by anodic stripping voltammetry. *J. Water Pollut. Control Fed.* 42, 573-581.
- Baize, D., 1989. Planosols in the "Champagne Humide" region, France. A multi-approach study, *Pédologie*, XXXIX-2, Ghent, pp. 119-151.
- Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R., Gonçalves, M.L.S., 2002. Copper complexation with soluble and surface freshwaters ligands. *Electroanalysis* 14, 1713-1721.
- Braun, J.-J., Ndam Ngoupayou, J.R., Viers, J., Dupré, B., Bedimo, J.-P., Boeglin, J.L., Robain, H., Nyeck, B., Freydier, R., Sigha Nkamdjou, L., Rouiller, J., Muller, J.-P., 2005. Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon. *Geochimica Cosmochimica Acta* 69, 357- 387.
- Buffle, J., 1988. Complexation reactions in natural systems: an analytical approach. *Analytical Chemistry*, Ellis Horwood.
- Buffle, J., Vuilleumier, J.J., Tercier, M.L., Parthasarathy, N., 1987. Voltammetric study of humic and fulvic substances V. Interpretation of metal ion complexation measured by anodic stripping voltammetric methods. *Science of the Total Environment* 60, 75-96.
- Buffle, J., Tessier, A., Haerdi, W., 1984. In: Kramer, C.J.M., Duinker, J.C. (Eds.), *Complexation of trace metals in natural waters*. Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers. The Hague.
- Byrne, R.H., 1996. Specific problems in the measurement and interpretation of complexation phenomena in seawater. *Pure and Applied Chemistry* 68, 1639-1656.
- Capelo, S., Mota, A.M., Gonçalves, M.L.S., 1995. Complexation of lead with humic matter by stripping voltammetry. Prevention of adsorption on Nafion-coated mercury film electrode. *Electroanalysis* 7, 563-568.
- Capodaglio, G., Coale, K.H., Bruland, K.W., 1990. Lead speciation in surface waters of the eastern North Pacific. *Marine Chemistry* 29, 221-233.

- Chau, Y.K., Lum-Shue-Chan, K., 1974. The determination of labile and strongly bound metals in lake waters. *Journal Water Research* 8, 383-388.
- Cornu, S., Deschatrettes, V., Salvador-Blanes, S., Clozel, B., Hardy, M., Branchut, S., Le Forestier, L., 2005. Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. *Geoderma* 125, 11- 24.
- Duinker, J.C., Kramer, C.J.M., 1977. An experimental study on the speciation of dissolved zinc, cadmium, lead and copper in river rhine and north sea water, by differential pulsed anodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry* 5, 207-228.
- Filella, M., Buffle, J., Van Leeuwen, H.P., 1990. Effect of physico-chemical heterogeneity of natural complexants. Part I. Voltammetry of labile metal-fulvic complexes. *Analytica Chimica Acta* 232, 209-223.
- Hanck, K.W., Dillard, J.W., 1977. Determination of the complexing capacity of natural water by cobalt(III) complexation. *Analytical Chemistry* 49, 404-409.
- Hart, B.T., 1981. Trace metal complexing capacity of natural waters: a review. *Environmental Technology Letters* 2, 95- 110.
- Iyer, V.N., Sarin, R., 1992. Modified anodic stripping voltammetry titration technique for estimating complexation capacity of natural waters. *Analytical Letters* 25, 1915-1927.
- Knoth de Zaruk, K., Scholer, G., Dudal, Y., 2007. Fluorescence fingerprints and Cu²⁺-complexing ability of individual molecular size fractions in soil- and waste-borne DOM. *Chemosphere* 69, 540-548.
- Kyle, J.H., 1987. The variation in apparent trace metal complexing capacity of natural waters with plating potential using anodic stripping voltammetry. *Environmental Technology Letters* 8, 181-188.
- McCarthy, J.F., Sanford, W.E., Stafford, P.L., 1998. Lanthanide Field Tracers Demonstrate Enhanced Transport of Transuranic Radionuclides by Natural Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 32, 3901-3906.
- Neubecker, T.A., Allen, H.E., 1983. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. *Water Research* 17, 1-14.
- Nürnberg, H.W., 1983. Investigations on heavy metal speciation in natural waters by voltammetric procedures. *Fresenius Journal for Analytical Chemistry* 316, 557-565.
- Pardo, R., Barrado, E., Vega, M., Deban, L., Tascon, M.L., 1994. Voltammetric complexation capacity of waters of the pisuerga river. *Water Research* 28, 2139-2146.
- Pelfrène, A., Gassama, N., Grimaud, D. Mobility of major-, minor- and trace elements in solutions of a planosolic soil: distribution and controlling factor. *Applied Geochemistry*, in press.
- Pinheiro, J.P., Mota, A.M., Gonçalves, M.L.S., 1994. Complexation study of humic acids with cadmium(II) and lead(II). *Analytica Chimica Acta* 284, 525-537.
- Quenardel, J.-M., Rolin, P., 1984. Paleozoic evolution of the Plateau d'Aigurande (NW Massif Central, France). In: Hutton, D.H.W., Sanderson, D.J. (Eds.), *Variscan tectonic in the north atlantic region*. Geological Society of London, Spec. Pub. N°14, pp. 6-70.
- Ruzic, L., 1982. Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. *Analytica Chimica Acta* 140, 99-113.
- Salvador-Blanes, S., 2002. Déterminisme de la distribution spatiale des éléments majeurs et traces dans les sols en contexte métamorphique (Plateau d'Aigurande, nord du massif central, France). Ph.D. Thesis, University of Tours, France.
- Scatchard, G., Coleman, J.S., Shen, A.L., 1949. The attractions of proteins for small molecules and ions. *Annals of the New York Academy of Sciences* 51, 660-672.

Tipping, E., 2005. Modelling Al competition for heavy metal binding by dissolved organic matter in soil and surface waters of acid and neutral pH. *Geoderma* 127, 293-304.

Tipping, E., Rey-Castro, C., Bryan, S.E., Hamilton-Taylor, J., 2002. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochimica Cosmochimica Acta* 66, 3211-3224.

Tosiani, T., Loubet, M., Viers, J., Valladon, M., Tapia, J., Marrero, S., Yanes, C., Ramirez, A., Dupré, B., 2004. Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin (southern Venezuela): evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load. *Chemical Geology* 211, 305-334.

Town, R.M., Filella, M., 2000. A comprehensive systematic compilation of complexation parameters reported for trace metals in natural waters. *Aquatic Sciences* 62, 252-295.

Valenta, P., 1983. Voltammetric studies on trace metal speciation in natural waters. In: Leppard, G.G. (Ed.), *Trace element speciation in surface waters and its ecological implications*. Plenum Press, New York, pp. 46-69.

Van Leeuwen, H.P., Cleven, R., Buffle, J., 1989. Voltammetric techniques for complexation measurements in natural aquatic media: role of the size of macromolecular ligand and dissociation kinetics of complexes. *Pure and Applied Chemistry* 61, 255-274.

Van Leeuwen, H.P., 1987. Voltammetric titrations involving metal complexes: Effect of kinetics and diffusion coefficients. *Science of the Total Environment* 60, 45-55.

Wood, S.A., 1996. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews* 11, 1-31.

V.3. Résumé des résultats sur l'étude de la spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn

La spéciation chimique du cadmium, cuivre, plomb et zinc a été étudiée plus particulièrement par DPASV. La spéciation du cuivre en solution a été déterminée pour des échantillons de 2004 à 2006. En raison de volume d'échantillons parfois très limité, l'étude du cadmium, du plomb et du zinc n'a pu être effectuée que pour 2006. Ces expériences ont permis de mettre en évidence différents comportements pour chacun des métaux considérés.

Cas du cuivre

- Cu(II) peut être lié à la matière organique dissoute (MOD) par des réactions de complexation en solution et/ou d'adsorption. Les sites potentiellement disponibles ont été quantifiés pour les deux cas : capacité de complexation (CC) et constante de stabilité conditionnelle (K) pour les réactions de complexation et concentration en sites adsorbants pour les réactions d'adsorption.
- Les cinétiques réactionnelles sont plutôt lentes.
- Les processus de complexation sont observés dans tous les piézomètres pour les trois années d'étude, tandis que les phénomènes d'adsorption ne sont observés qu'en 2006.
- La CC augmente des stations 1 et 2 à la station 3 tandis que le $\log K$ est stable pour les trois stations. De plus, la CC augmente lorsque la teneur en COD augmente. Ces résultats montrent que la CC dépend essentiellement de la quantité de MOD présente en solution. La qualité de la MOD semble constante (en terme d'affinité pour le Cu) au cours du temps et entre les stations.
- Les concentrations en sites adsorbants sont très importantes (ordre de grandeur : mM) comparées aux valeurs des capacités de complexation (ordre de grandeur : μM) de la solution.
- Un coefficient de « liaison potentielle » (K_b) a été déterminé pour évaluer les liaisons du cuivre dans tous les cas. Les $\log K_b$ potentiels sont plus importants dans le cas de l'adsorption. Le cuivre a donc potentiellement une affinité plus forte pour les réactions avec les sites de surface ayant des affinités pour H^+ .

Cas du cadmium, plomb et zinc

- Des réactions de complexation avec des ligands organiques ont été mises en évidence pour Cd, Pb et Zn. Dans les conditions opératoires choisies, les expériences en DPASV ont montré, uniquement pour les stations 2 et 3, que certains complexes du zinc étaient inertes. Pour ces échantillons, les CC sont beaucoup plus faibles (0.01-0.18 $\mu\text{mol/L}$) que dans le cas des complexes labiles. Ces résultats montrent qu'un plus grand nombre de sites (avec des liaisons faibles) est disponible pour le métal pour former des complexes labiles (dans les conditions d'analyse).
- Les cinétiques réactionnelles sont différentes : très rapides pour Cd et Zn ; beaucoup plus lentes pour Pb.
- Les sites potentiellement disponibles (CC) pour les cations métalliques ont été quantifiés, indiquant : $CC(\text{Zn}) > CC(\text{Pb}) \gg CC(\text{Cd})$. Le zinc a potentiellement plus d'affinité pour la matière organique.
- Pour Cd, Pb et Zn, les CC augmentent des stations 1 et 2 à la station 3 tandis que les $\log K$ restent stables. De même pour la teneur en COD qui augmente des stations 1 et 2 à la station 3. La CC dépend essentiellement de la quantité de matière organique. Par contre, les teneurs CC/COD ne sont pas corrélées de façon significative. Dans le cas du cadmium, on parlera plutôt de tendance ; avec Pb et Zn, pas de corrélation visible. Tout comme les résultats sur le cuivre, les expériences montrent une augmentation du nombre de sites complexants amont-aval mais une qualité semblable de la MOD.

Les figures V.1 et V.2 récapitulent les différents résultats obtenus pour Cu, Cd, Pb et Zn.

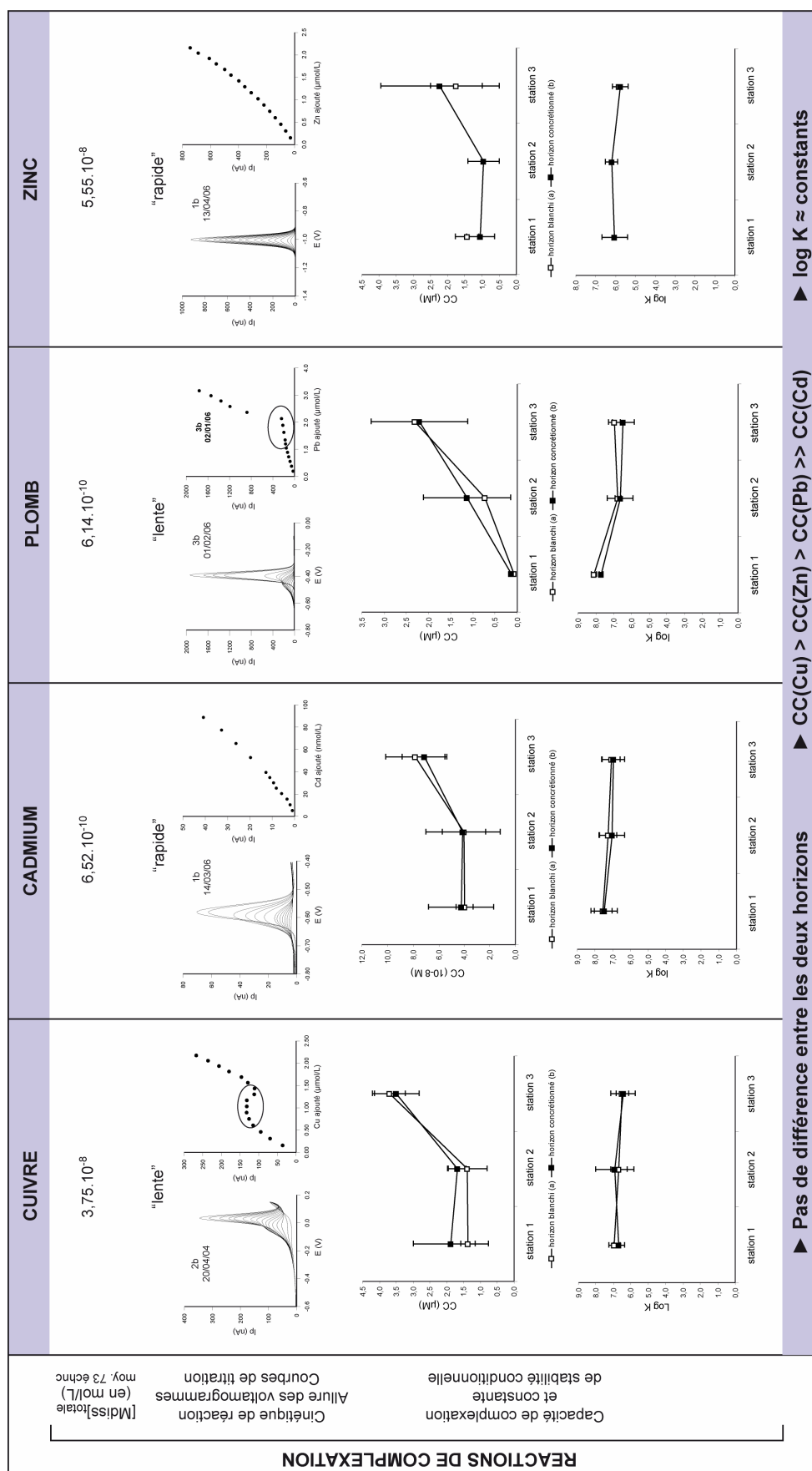


Figure V.1 : Résultats obtenus pour Cu, Cd, Pb et Zn dans le cas de réactions de complexation.

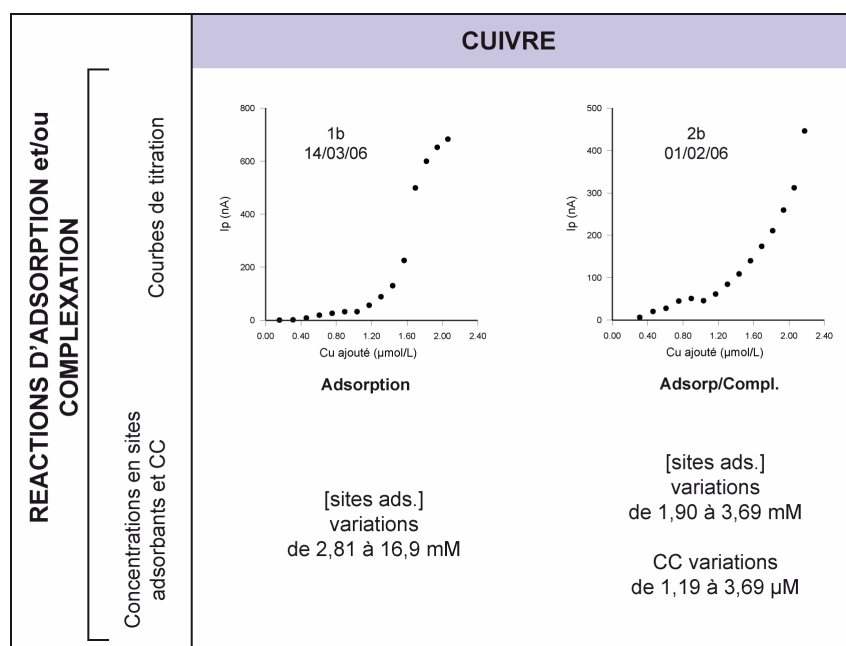


Figure V.2 : Résultats obtenus pour le cuivre dans le cas de réactions d'adsorption.

Les analyses par voltamétrie et potentiométrie ont permis de mettre en évidence des réactions en solution entre les métaux traces et la matière organique dissoute. A l'issue de ces études expérimentales, nous avons obtenu, pour Cd, Cu, Pb et Zn, les capacités de complexation et les constantes de stabilité. Ces grandeurs ont été introduites dans un code de calcul thermodynamique pour tenir compte de l'influence de la matière organique sur la spéciation chimique des métaux étudiés. Ces résultats expérimentaux ont ensuite été comparés aux données de terrain. Cette étude fait l'objet du chapitre VI.

CHAPITRE VI

Compétition entre la matière organique dissoute et les particules présentes dans les solutions du sol

CHAPITRE VI

Compétition entre la matière organique dissoute et les particules présentes dans les solutions du sol

L'étude expérimentale nous a permis de caractériser et de quantifier les affinités du Cd, Cu, Pb et Zn vis-à-vis de la MOD. La capacité de complexation et la constante conditionnelle de stabilité des solutions ont été calculées. Ici, l'objectif est de déterminer la spéciation théorique de ces métaux dans les solutions du sol en introduisant notamment les grandeurs obtenues en voltamétrie et de comparer ces données aux résultats de terrain.

VI.1. Spéciation théorique des métaux traces (Cd, Cu, Pb et Zn) dans les solutions du sol : approche expérimentale

Pour étudier la spéciation théorique de Cd, Cu, Pb et Zn dans les solutions du sol, notre choix s'est porté sur un code de calcul thermodynamique PHREEQCI (Parkhurst et Appelo, 1999) qui permet de déterminer la composition de la solution à l'équilibre en tenant compte d'un certain nombre de réactions chimiques susceptibles de se produire. Les caractéristiques physico-chimiques (pH, pe, température), ainsi que les concentrations totales en éléments des échantillons étudiés ont été introduites dans le code. Les valeurs de pe utilisées pour chaque solution correspondent à la moyenne des pe calculés à partir des espèces du fer et celles du manganèse (Annexe 1).

Ce modèle manque de données sur la matière organique (pas de MO type). Pour pallier ce manque, les valeurs des constantes de stabilité ($\log K$) ainsi que les capacités de complexation (CC) déterminées par voltamétrie ont été introduites pour quantifier l'influence de la matière organique spécifique à chaque échantillon sur la spéciation chimique (Annexe 10). Dans la plupart des cas, la détermination de CC et $\log K$ a été obtenue suivant deux méthodes différentes (méthode de Ruzic et méthode graphique). Les valeurs introduites dans le code de calcul correspondent à la moyenne des deux valeurs.

Les calculs de spéciation à l'aide de PHREEQCI n'ont été réalisés que sur les échantillons analysés en voltamétrie puisque ce sont les seuls sur lesquels nous ayons des informations précises sur la matière organique. Pour le cuivre, il s'agit de plusieurs échantillons d'eau prélevés entre mars 2004 et mai 2006. Pour le cadmium, le plomb et le zinc, les calculs concernent seulement les campagnes de 2006.

Les principales formes chimiques considérées sont les métaux sous forme libre, sous forme de complexes avec des ligands organiques et/ou inorganiques (carbonates, sulfates, hydroxydes, chlorure). Dans ces calculs de spéciation, nous avons considéré uniquement les réactions en solution. Les réactions d'adsorption sur les oxyhydroxydes n'ont pas été prises en compte étant donné le manque d'informations sur ces phases (i.e. concentrations de sites de surface, $\log K$, ...).

Pour chacune des stations étudiées, les différentes distributions potentielles obtenues pour Cd, Cu, Pb et Zn sont reportées figure VI.1. La concentration en métal considérée correspond à la concentration totale (dissous + particulaire) afin de mettre en évidence des mécanismes de compétition avec les particules.

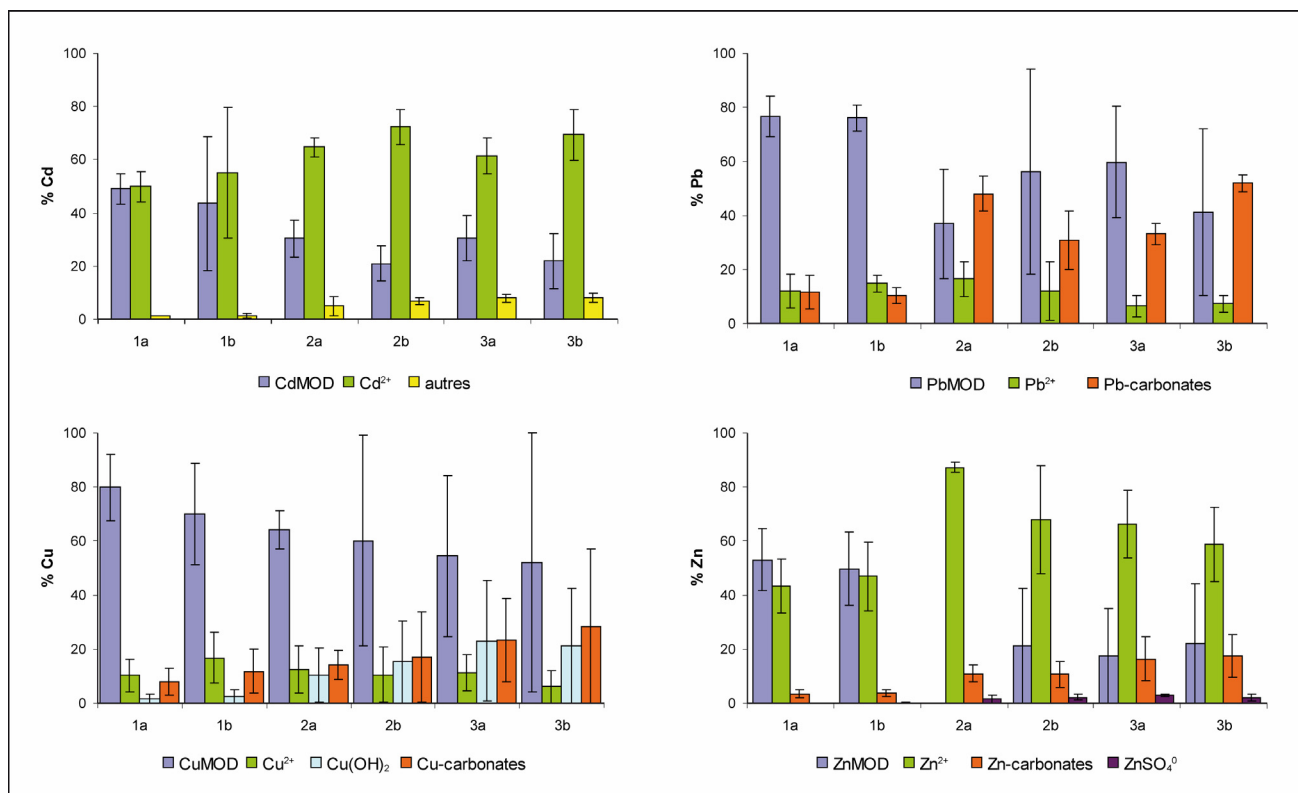


Figure VI.1 : Spéciation théorique de Cd, Cu, Pb et Zn calculée par PHREEQCI dans les solutions du sol issues des différents piézomètres (distribution moyenne des espèces chimiques en % de la concentration totale en métal). MOD = matière organique dissoute. Autres = $[CdSO_4^0] + [CdHCO_3^+] + [CdCl^+]$.

Pour les quatre métaux, des variations importantes sont observées au cours des périodes étudiées. Les évolutions temporelles des distributions potentielles de Cd, Cu, Pb et Zn sont présentées figures VI.2 à VI.5.

Cas du cadmium et du zinc

Dans tous les piézomètres étudiés, les distributions théoriques de Cd et Zn sont assez similaires. Pour la station 1, Cd et Zn sont à la fois sous formes libre et complexées avec la MOD. Par contre, pour les stations 2 et 3, les formes libres prédominent, avec néanmoins 20 à 30% en moyenne de cadmium sous forme CdMOD et 20% en moyenne de ZnMOD. Une partie du zinc est également complexée par les carbonates. La proportion de Zn-carbonates augmente légèrement de la station 1 à la station 3. Pour de nombreux échantillons (stations 2 et 3) le zinc forme des complexes inertes très stables (dans les conditions d'analyse) avec la matière organique. Dans ces cas, il n'est pas possible de faire les calculs de spéciation (CC mais pas de log K). Globalement, les formes libres (Cd^{2+} et Zn^{2+}) sont majoritaires.

Cas du cuivre

La distribution théorique du cuivre varie selon les piézomètres. Cependant, Cu est majoritairement sous forme complexée avec la MOD. Les autres espèces chimiques sont Cu complexé avec des ligands inorganiques (carbonates, hydroxydes) et Cu sous forme libre. La proportion de cuivre sous forme Cu^{2+} est assez constante pour chacun des piézomètres. Par contre, les proportions de $Cu(OH)_2^0$ et Cu-carbonates augmentent de la station 1 à la station 3.

Cas du plomb

Dans les différents piézomètres, la distribution théorique du plomb varie. Pour la station 1, la fraction de plomb sous forme complexée avec la MOD constitue plus de 70% de la concentration totale, les autres formes étant Pb^{2+} et Pb-carbonates. Pour les stations 2 et 3, des variations importantes entre PbMOD et Pb-carbonates sont observées. Moins de 20% du plomb se trouve sous forme libre.

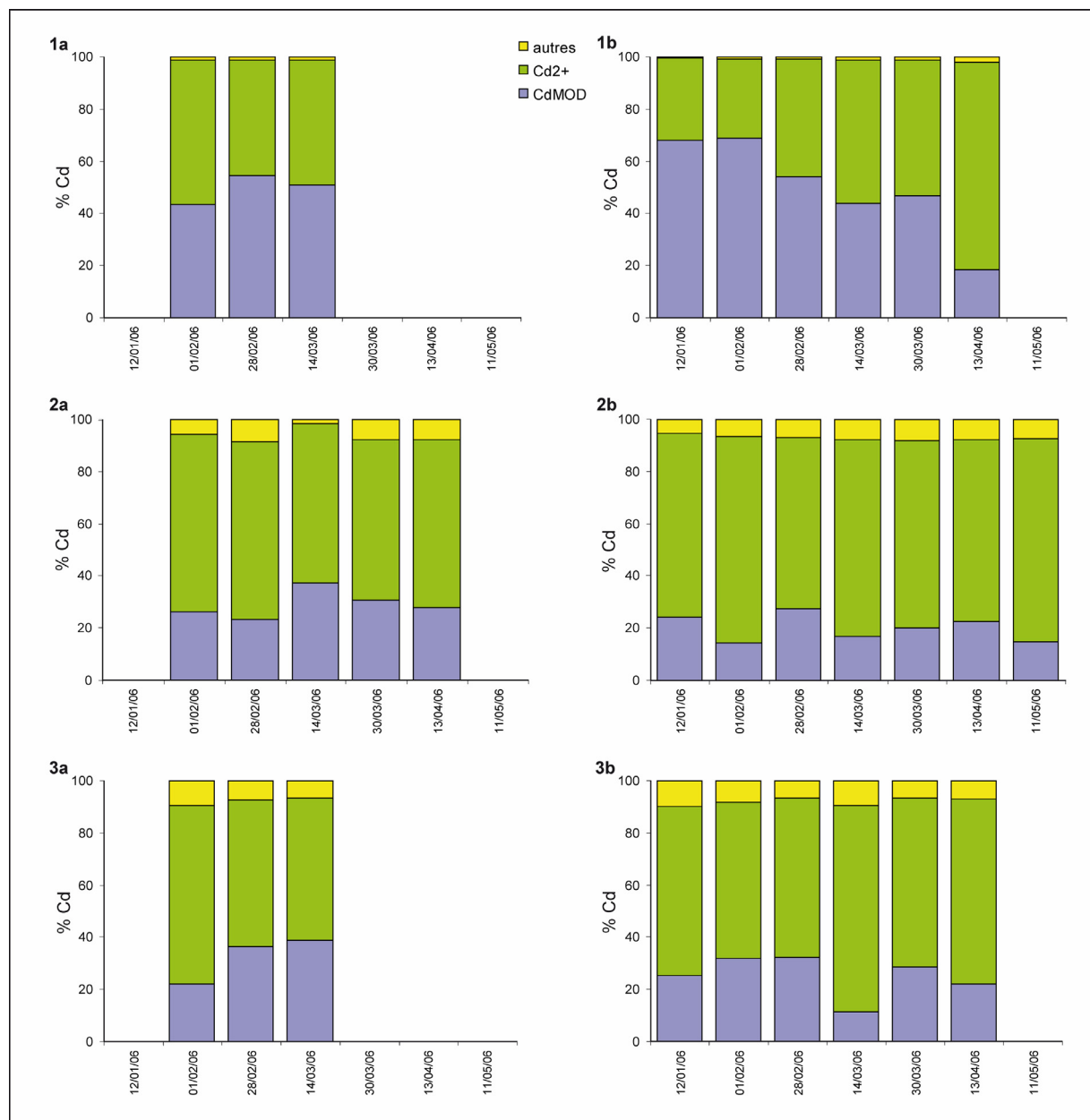


Figure VI.2 : Evolution de la distribution potentielle du cadmium (calculée par PHREEQCI) dans les solutions du sol issues des six piézomètres de janvier à mai 2006.

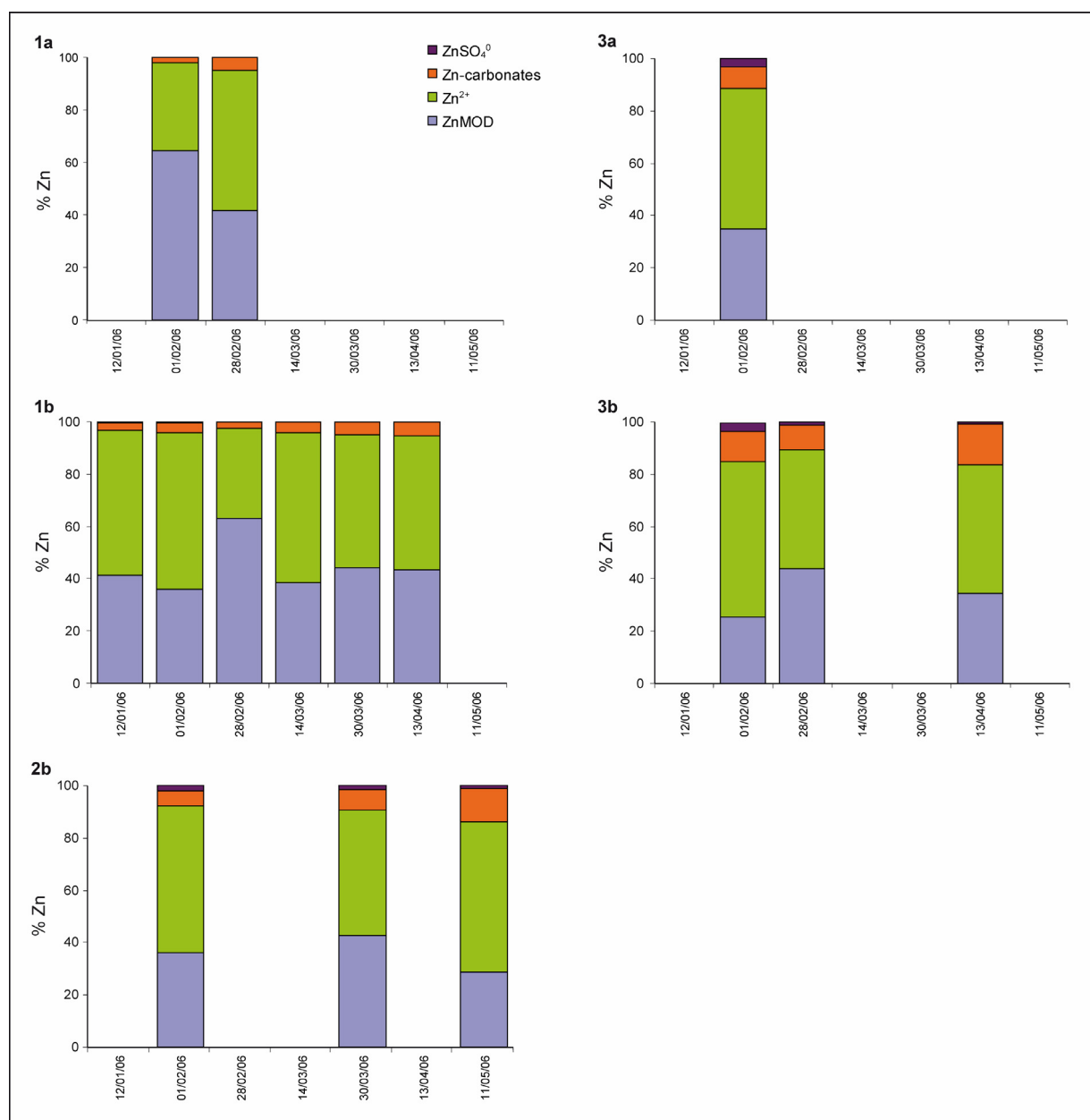


Figure VI.3 : Evolution de la distribution potentielle du zinc (calculée par PHREEQCI) dans les solutions du sol issues des six piézomètres de janvier à mai 2006 (hormis les échantillons présentant des complexes « inertes »).

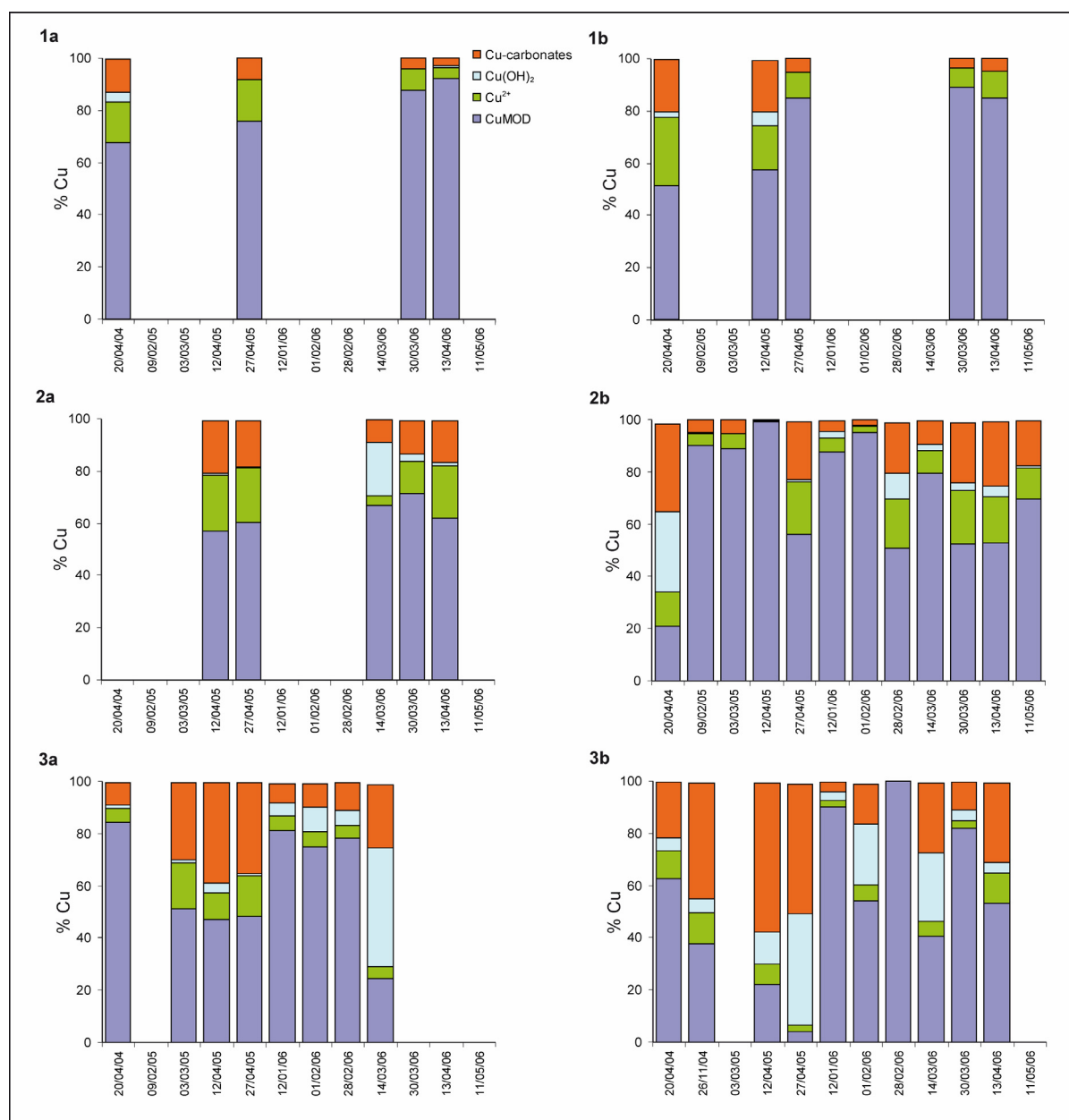


Figure VI.4 : Evolution de la distribution potentielle du cuivre (calculée par PHREEQCI) dans les solutions du sol issues des six piézomètres d'avril 2004 à mai 2006.

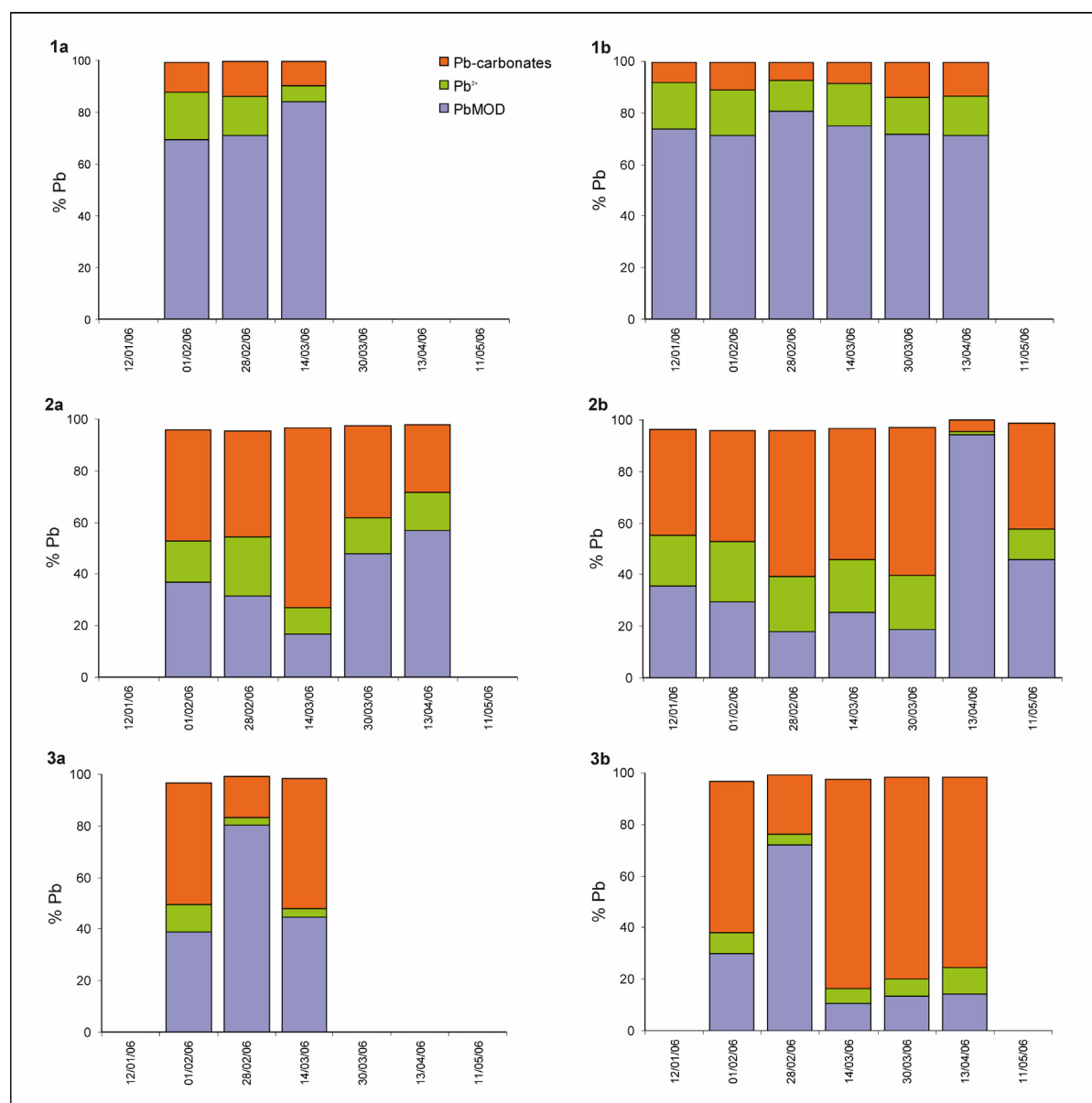


Figure VI.5 : Evolution de la distribution potentielle du plomb (calculée par PHREEQCI) dans les solutions du sol issues des six piézomètres de janvier à mai 2006.

VI.2. Comparaison approche expérimentale / approche analytique

Les analyses par voltamétrie et potentiométrie ont permis de mettre en évidence en solution des réactions potentielles entre les métaux traces (Cd, Cu, Pb et Zn) et la matière organique dissoute, notamment des réactions de complexation, dans le cas de Cd, Cu, Pb et Zn, ainsi que des réactions d'adsorption, uniquement dans le cas du cuivre. Dans la solution du sol, les résultats sont différents. Les associations des métaux traces avec la MOD ne sont pas aussi évidentes que pour les résultats expérimentaux. Dans ce paragraphe, les différentes approches sont comparées, c'est-à-dire :

- les liens observés dans la solution du sol (corrélations binaires entre les éléments) = **approche analytique**
- la spéciation potentielle de Cd, Cu, Pb et Zn déterminée à l'aide de PHREEQCI (avec CC et $\log K$ obtenus par voltamétrie) = **approche expérimentale**

L'intérêt de comparer ces résultats est de mettre en évidence des comportements particuliers pour le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc dans les solutions du sol étudiées. Pour cela, nous prendrons en compte uniquement les résultats des campagnes de 2006.

VI.2.1. Résultats dans la solution du sol

La distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute des métaux traces a été déterminée pour chaque station au sein de chaque piézomètre de janvier à mai 2006. Les différents comportements observés pour les quatre métaux dans chaque piézomètre sont présentés figures VI.6 à VI.11.

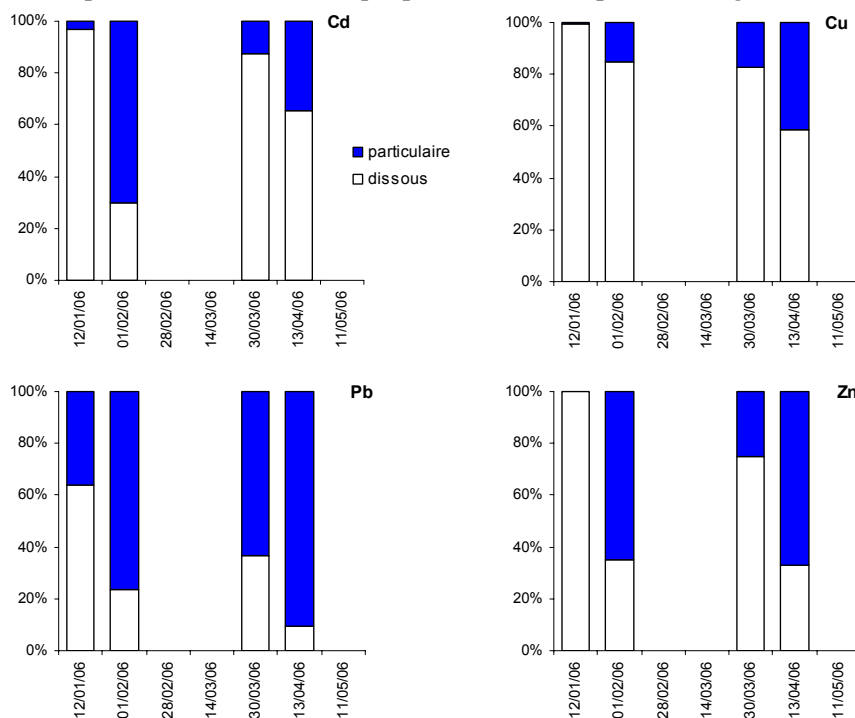


Figure VI.6 : Distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute de Cd, Cu, Pb et Zn (en % mol/L) mesurée dans 1a de janvier à mai 2006.

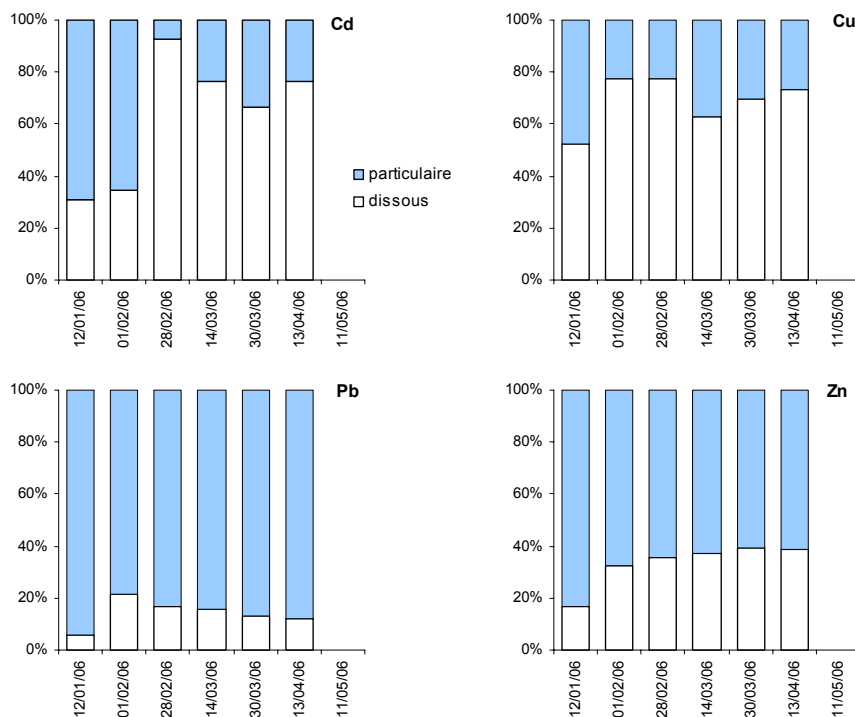


Figure VI.7 : Distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute de Cd, Cu, Pb et Zn (en % mol/L) mesurée dans 1b de janvier à mai 2006.

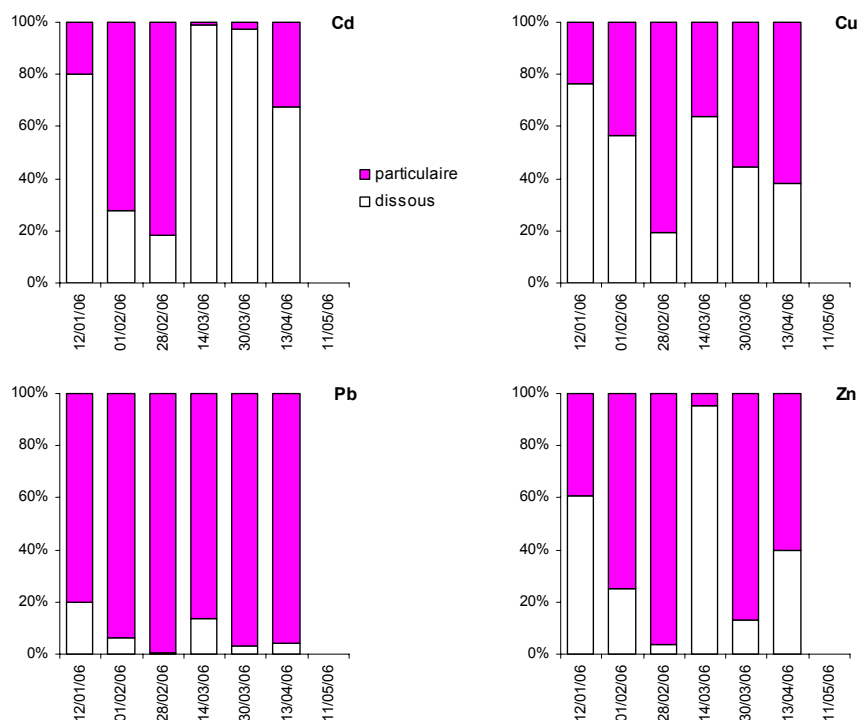


Figure VI.8 : Distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute de Cd, Cu, Pb et Zn (en % mol/L) mesurée dans 2a de janvier à mai 2006.

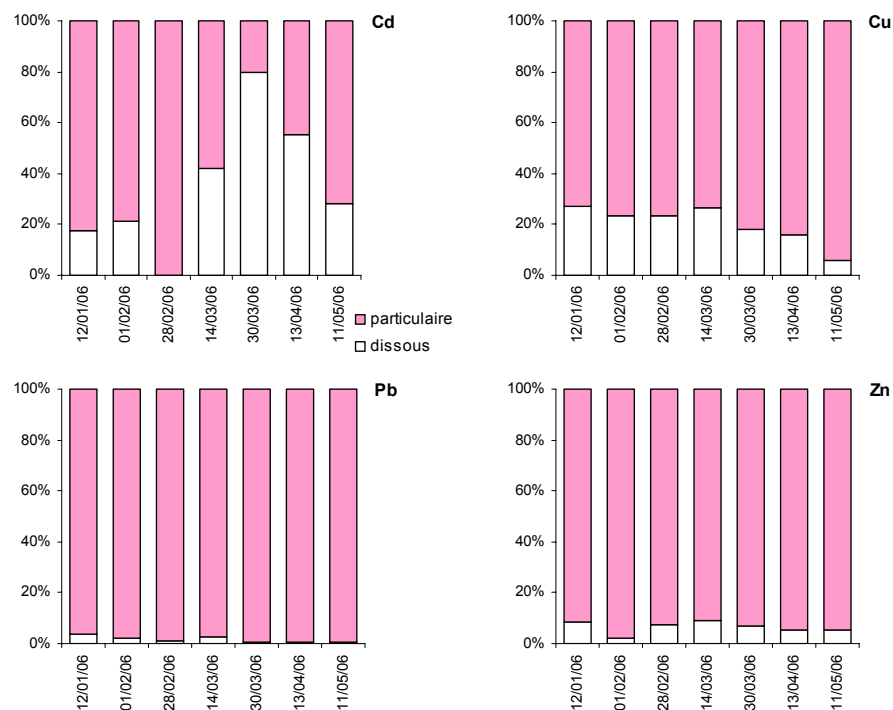


Figure VI.9 : Distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute de Cd, Cu, Pb et Zn (en % mol/L) mesurée dans 2b de janvier à mai 2006.

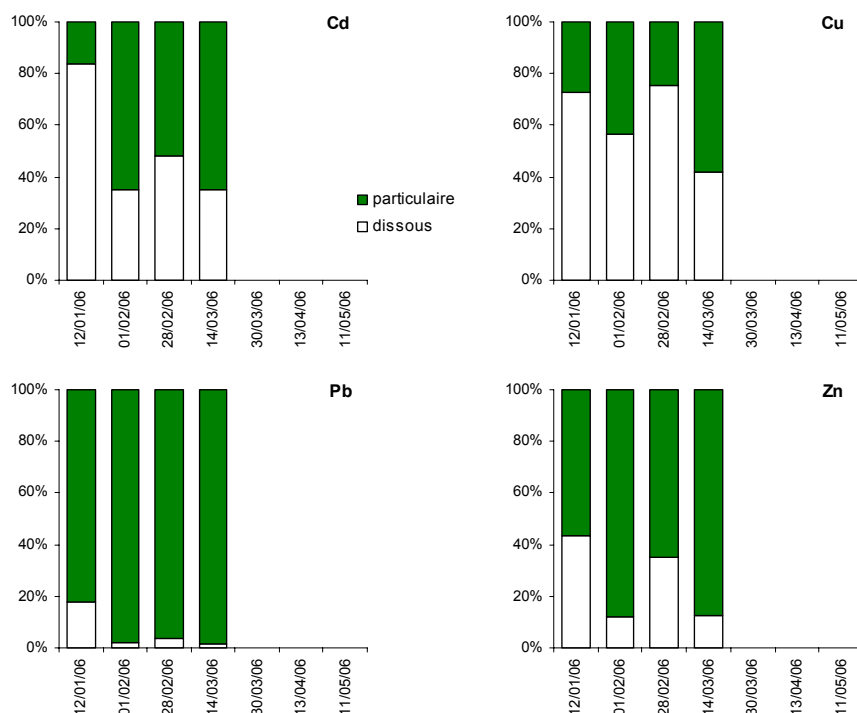


Figure VI.10 : Distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute de Cd, Cu, Pb et Zn (en % mol/L) mesurée dans 3a de janvier à mai 2006.

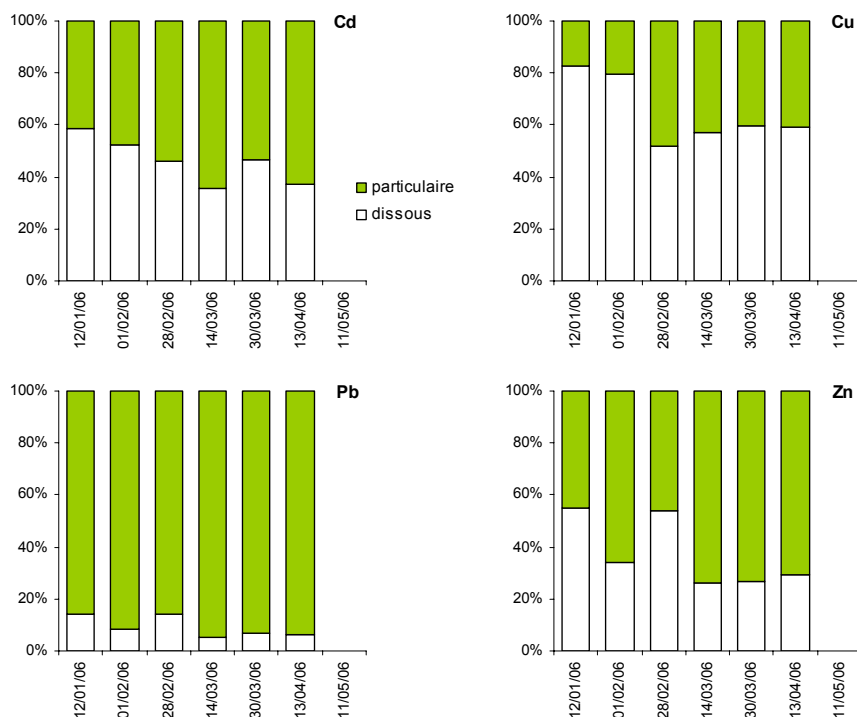


Figure VI.11 : Distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute de Cd, Cu, Pb et Zn (en % mol/L) mesurée dans 3b de janvier à mai 2006.

Le tableau VI.1 présente un récapitulatif des résultats observés pour les trois stations, dans l'horizon éluvial blanchi et dans l'horizon concrétionné, notamment la distribution dissous/particulaire (résumé des figures VI.6 à VI.11) et les corrélations pour les métaux étudiés.

Tableau VI.1 : Distribution et comportement du cadmium, cuivre, plomb et zinc au sein de l'horizon éluvial blanchi et de l'horizon concrétionné mesurés pour les trois stations d'étude (diss. et part. signifient que le métal est principalement sous forme dissoute ou particulaire).

	STATION 1	STATION 2	STATION 3
Horizon blanchi (a)	2006 : Cd, Pb, Zn variations diss./part. Cu diss. Corrélations diss. : Fe/Cu part. : Fe/Pb-Zn	2006 : Cd, Cu, Zn variations diss./part. Pb part. Corrélations part. : COP/Cd	2006 : Cu diss. Cd variations diss./part. Pb, Zn part. Corrélations part. : Al/Pb-Zn Si/Pb
Horizon concrétionné (b)	2006 : Cd, Cu variations diss./part. Pb, Zn part. Corrélations part. : Al/Cu-Pb-Zn Mg/Cu-Pb-Zn Fe/Cu-Pb-Zn	2006 : Cd variations diss./part. Cu, Pb, Zn part. Corrélations part. : Al/Cu-Pb-Zn Mg/Cu-Pb-Zn Fe/Cu-Pb COP/Cu-Pb-Zn	2006 : Cd variations diss./part. Pb, Zn part. Cu diss. Corrélations part. : Al/Cu-Zn Fe/Cu-Zn COP/Cu

Les principaux résultats mis en évidence pour ces éléments sont : (1) des variations entre la forme dissoute et la forme particulaire pour Cd et Cu, (2) Pb et Zn sont, en général, principalement sous forme particulaire. Le cadmium et le cuivre sont donc potentiellement plus disponibles pour se complexer en solution avec la matière organique, (3) aucune corrélation avec le COD n'est observée, et (4) dans la fraction particulaire, les métaux sont corrélés significativement aux particules minérales et/ou organiques, et ce principalement dans l'horizon concrétionné. Par contre, pour tous les piézomètres (excepté dans 2a), la mobilisation du cadmium en solution n'est pas liée à un mécanisme prépondérant. Il semblerait que plusieurs mécanismes soient en compétition.

VI.2.2. Discussion

L'objectif de ce paragraphe est de comparer les résultats déterminés par le code de calcul PHREEQCI (donc sans les particules) sur la spéciation théorique de Cd, Cu, Pb et Zn avec les résultats analytiques obtenus sur le terrain (VI.2.1.).

Cas du zinc

Le calcul thermodynamique (PHREEQCI) donne le zinc principalement sous forme libre, notamment pour les stations 2 et 3, et donc potentiellement accessible aux particules. Dans les échantillons de 2b et 3b, nous observons de fortes corrélations dans la fraction particulaire entre Zn et Al, Mg, COP dans 2b et Al, Fe dans 3b. Dans ces piézomètres, certains échantillons présentent en théorie des proportions non négligeables de zinc complexé à la MOD. Néanmoins ces réactions de complexation en solution semblent être très minoritaires par rapport aux processus d'adsorption sur les particules minérales et/ou organiques et permettraient donc d'expliquer le fait que des liens Zn/COD ne soient pas observés dans les solutions du sol. De plus, une partie du zinc est potentiellement complexé avec les carbonates, et dans une moindre mesure avec les sulfates. Or ces liens ne sont pas observés dans les eaux. Ces résultats mettent en évidence des compétitions entre particules/MOD/carbonates en faveur des particules. Dans les horizons éluviaux, peu de corrélations sont observées. Nous pouvons supposer que dans ces horizons, la mobilisation du zinc n'est pas liée à un mécanisme prépondérant mais que

plusieurs processus sont en compétition. Pour la station 1, la proportion de ZnMOD est plus importante. Néanmoins, le manque de corrélations Zn/COD semble indiquer une compétition en faveur des particules. En effet, Zn est corrélé à Al, Mg et Fe dans 1b et à Fe dans 1a.

Cas du plomb

Dans 1a et 1b, la forme du plomb potentiellement prédominante est PbMOD. Or dans ces piézomètres, Pb est principalement sous forme particulaire. Des corrélations importantes sont observées entre Pb et Fe dans 1a et Al, Mg, Fe dans 1b. Pour la station 1, la matière organique est en compétition avec les particules minérales. Ces dernières semblent contrôler de façon prépondérante la mobilisation du plomb. Dans les stations 2 et 3, la proportion de PbMOD est plus faible, une partie significative du plomb est complexée par les carbonates et très peu de plomb se trouve sous forme libre. Dans ces piézomètres, Pb est principalement sous forme particulaire. Ces résultats semblent mettre en évidence des processus de compétition entre particules/carbonates/MOD, compétition en faveur des particules. Cette hypothèse se confirme pour 3a et 2b où Pb est lié, dans la fraction particulaire, à Al, Si et à Al, Mg, Fe, COP respectivement pour 3a et 2b. Par contre, dans 2a et 3b, aucune corrélation n'est observée, que ce soient avec les particules minérales et/ou organiques ou bien avec les carbonates. Il semblerait que plusieurs mécanismes soient en compétition sans qu'un de ces processus en particulier ne soit prédominant.

Cas du cuivre

Pendant les campagnes de 2006, le cuivre est principalement complexé à la MOD (d'après PHREEQCI). Néanmoins, Cu peut potentiellement se trouver sous des formes complexes carbonatées et/ou hydroxylées dans des proportions tout à fait significatives. Par contre, peu de cuivre se présente sous forme libre. Dans les solutions du sol, nous avons observé des variations entre la forme dissoute et la forme particulaire pour Cu, excepté dans 2b où le cuivre est principalement sous forme particulaire. Ces résultats mettent en évidence des compétitions entre particules/carbonates/hydroxydes/MOD. Dans les piézomètres situés dans l'horizon éluvial blanchi, aucun lien avec le cuivre n'est observé dans la fraction particulaire. Il semblerait donc qu'aucun mécanisme ne soit prépondérant, mais que le cuivre serait probablement mobilisé par plusieurs processus. Par contre, dans les piézomètres situés dans l'horizon concrétionné, Cu est, dans la fraction particulaire, corrélé significativement à Al, Fe, Mg et/ou COP. Dans cet horizon, plusieurs réactions semblent être en compétition de façon plus ou moins importante. Néanmoins, la compétition est en faveur des particules (minérales et/ou organiques).

Cas du cadmium

Le calcul thermodynamique (PHREEQCI) donne le cadmium à la fois sous forme libre et sous forme complexée à la MOD pour la station 1, et principalement sous forme libre pour les stations 2 et 3. Une forte proportion de Cd est donc potentiellement disponible pour les particules. Dans les solutions du sol, des variations entre la forme dissoute et la forme particulaire du cadmium sont observées pendant les campagnes de 2006. Par contre, aucun mécanisme prépondérant ne semble contrôler la mobilisation du cadmium. En effet, aucune corrélation n'est observée, excepté dans 2a où Cd est corrélé positivement au COP.

VI.2.3. Conclusion

La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux dans la solution du sol a permis de mettre en évidence des comportements particuliers du cadmium, cuivre, plomb et zinc et d'émettre des hypothèses quant à leur mobilisation dans les eaux.

Ces résultats montrent que très peu de réactions de complexation en solution avec la matière organique se produisent, ou du moins qu'elles ne sont pas prépondérantes dans ce type de sol. Par contre, les mécanismes d'adsorption et/ou co-précipitation avec notamment les oxydes de fer, d'aluminium, les argiles et/ou le carbone organique particulaire sont prédominants. Nous avons mis en évidence, dans de nombreux cas, une compétition entre les différents mécanismes, c'est-à-dire entre les ligands de la solution, qu'ils soient organiques ou inorganiques, et les sites de complexation de surface. Du fait du très grand excès de sites de surface par rapport à la concentration en ligand, les métaux (Cu, Pb et Zn) s'adsorberont préférentiellement à la surface des particules.

Dans l'horizon éluvial appauvri, la mobilisation des métaux en solution n'est pas liée à un mécanisme prépondérant, mais plusieurs mécanismes semblent être en compétition. Par contre, dans l'horizon concrétionné, Cu, Pb et Zn ont des affinités plus fortes pour les particules minérales et/ou organiques. Dans les solutions du sol de cet horizon, les particules contrôlent la spéciation de ces métaux. Pour le cadmium, aucun mécanisme prépondérant n'est mis en évidence dans l'horizon concrétionné.

CHAPITRE VII

Synthèse et conclusions

CHAPITRE VII

Synthèse et conclusions

Les propriétés du sol (Planosol, sol hydromorphe), les caractéristiques physico-chimiques ($5,6 < \text{pH} < 7,5$; milieu réducteur), ainsi que la dynamique de la solution du sol et les transferts de l'eau (écoulements des eaux de subsurface principalement latéraux ; présence d'une nappe de versant en 2005 pour la station 3 ; circulation de l'eau plus rapide en 2006 comparée à 2005), sont différents facteurs qui régulent la mobilité des ETM dans les solutions du sol.

Dans ce travail, notre étude a porté plus particulièrement sur la spéciation de certains métaux traces (Cd, Cu, Pb et Zn) dans les solutions d'un Planosol non anthropisé. Dans ce type de sol, défini par sa morphologie et son fonctionnement hydrique particulier, les horizons supérieurs perméables présentent un excès d'eau en hiver et au printemps. Pour chaque station, et dans les deux horizons considérés, nous nous sommes intéressés : (i) aux évolutions temporelles des teneurs en ETM de mars 2004 à mai 2006, (ii) aux corrélations binaires entre les éléments présents, et (iii) à leur distribution sous forme dissoute et particulaire (uniquement pour les campagnes de 2006).

A partir des différents comportements observés pour les métaux étudiés, nous nous sommes intéressés plus spécifiquement à leurs affinités pour la matière organique dissoute (études voltamétrique et potentiométrique) ainsi que pour les particules minérales et/ou organiques.

Les paragraphes suivants ont pour but de conclure sur certains comportements ou résultats observés, notamment de mettre en évidence les liens possibles entre métaux et particules, d'expliquer la notion de système non équilibré, ainsi que de montrer l'impact de la nature des horizons sur la composition chimique des solutions.

VII.1. Liaisons potentielles entre ETM et particules minérales et/ou organiques

Les particules jouent un rôle très important dans les solutions du sol étudiées, particulièrement dans l'horizon concrétionné, car elles imposent la spéciation des ETM, et dans le cas présent, celle du cuivre, plomb, zinc et dans une moindre mesure celle du cadmium.

Dans l'horizon concrétionné, un certain nombre de corrélations ont été observées entre le cuivre, le plomb et le zinc, entre ces métaux et l'aluminium, le magnésium, le fer et le COP, ainsi qu'entre Al, Fe, Mg et COP. Ces différentes relations pourraient être le résultat de différentes associations entre les éléments présents et/ou d'une agrégation de plusieurs particules (minérales et/ou organiques) qui libéreraient en solution les différents éléments observés (par exemple, des oxydes de fer, d'aluminium, des particules de carbone, de magnésium, des oxydes métalliques,...). La figure VII.1 présente les liaisons potentielles, énumérées ci-dessus, entre les éléments.

Par contre, aucune corrélation (ou très peu) entre les métaux et le silicium n'est observée, ce qui signifie que très peu de métaux semblent s'adsorber sur les argiles, mais plutôt sur les oxydes ou oxyhydroxydes de fer et d'aluminium. Les teneurs importantes en silicium dissous et particulaire mesurées dans les solutions de sol peuvent provenir de ces argiles, mais également de gels de silice. De la même manière, l'aluminium et le silicium ne sont pas corrélés. Ce résultat s'explique par le fait que les argiles n'ont pas été détruites. Ainsi les teneurs importantes de silicium dissous et particulaire observées dans les solutions du sol seraient plutôt liées à la dissolution de silice amorphe. Les teneurs en aluminium, principalement particulaire, pourraient provenir d'oxydes d'Al liés aux argiles.

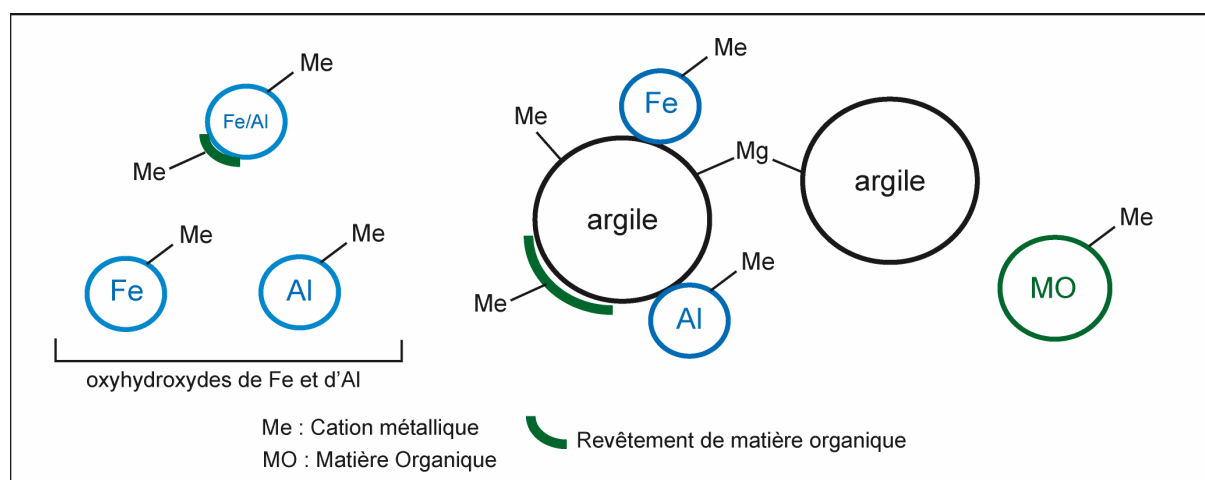


Figure VII.1 : Liaisons potentielles entre les métaux traces et les particules minérales (oxydes ou oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, argiles) et/ou les particules organiques. Les particules d'argile peuvent être également liées entre elles par des ponts cationiques de magnésium.

VII.2 Notion de système hors d'équilibre

Dans les différents chapitres de cette étude, nous avons mis en avant l'aspect cinétique (système non équilibré) pour expliquer le manque de corrélations dans la fraction dissoute. Dans ce paragraphe, nous allons revenir plus en détail sur les conditions du milieu et notamment sur les interactions entre écoulement et réactions chimiques. Le mouvement des métaux traces dans un milieu poreux résulte des processus d'écoulement ainsi que des processus de rétention. Ainsi suivant différents paramètres et mécanismes liés à ces deux processus, le système sera ou non à l'équilibre.

On distingue deux formes de déséquilibre :

- Le déséquilibre chimique : les réactions chimiques auxquelles participent les métaux traces en solution ne sont pas instantanées et dépendent de leur cinétique ainsi que des temps caractéristiques de l'écoulement. Si le temps de séjour de l'eau est très inférieur aux temps caractéristiques des réactions chimiques, alors les métaux seront transportés sans avoir eu le temps d'interagir. Les interactions chimiques dépendent donc de la vitesse d'écoulement de l'eau dans le sol, qui détermine ainsi le temps de séjour. Les réactions d'adsorption et de précipitation/dissolution peuvent être affectées par ce phénomène (Lefèvre *et al.*, 1993 ; Ainsworth *et al.*, 1994). De fortes vitesses d'écoulement diminuent le temps de séjour et favorisent le déséquilibre chimique (Heng *et al.*, 1999a). Ce cas a été observé dans les milieux à structure sableuse et/ou à texture grossière (Korte *et al.*, 1976 ; Alesii, 1980).

- Le déséquilibre physique : il est lié à une régionalisation de l'écoulement (i.e. présence de chemins préférentiels d'écoulement) qui rend difficilement accessibles les sites de surface situés dans les zones immobiles (Fesch *et al.*, 1998b). De la même manière, ce cas a été observé dans des milieux à texture grossière, où l'écoulement est souvent régionalisé (Li et Shuman, 1996).

Ces deux formes de déséquilibre ne sont pas forcément indépendantes l'une de l'autre. Les milieux à texture grossière semblent être particulièrement affectés par ces processus. Les différentes études citées ci-dessus ainsi que notre travail montrent que le transfert des métaux dans des conditions d'équilibre est rare dans les milieux naturels.

VII.3 Impact de la nature des horizons sur la composition des solutions

Afin d'étudier l'impact de la nature des horizons sur la composition chimique des solutions, des prélèvements d'eaux du sol ont été réalisés dans deux horizons différents :

- l'horizon (noté a) éluvial appauvri et blanchi, de texture argileuse et sans concrétion ;
- l'horizon (noté b) riche en concrétions et graviers, de texture limono-sablo-argileuse à limono-argilo-sableuse.

En règle générale, les résultats d'analyses ont montré des compositions chimiques des solutions du sol différentes pour chaque station, notamment : (i) des conductivités faibles et des teneurs en éléments majeurs, mineurs et nutriments faibles pour la station 1, (ii) des solutions enrichies en éléments majeurs et mineurs, avec des conductivités plus importantes et de fortes variations des teneurs en nutriments pour la station 2, et (iii) des solutions caractérisées par des écarts importants entre les campagnes de 2005 et 2006 pour les éléments majeurs et mineurs, ainsi que des variations importantes des teneurs en nutriments, pour la station 3. Au sein d'une même station, les compositions chimiques des solutions sont similaires entre les horizons 1a et 1b, et légèrement différentes pour les stations 2 et 3. En effet, pour les stations 2 et 3, les horizons concrétionnés sont un peu plus riches en silicium, fer, manganèse et aluminium que les horizons blanchis.

Ces résultats montrent que la composition chimique des solutions est principalement liée à l'hydrodynamique du système et à la texture du sol (i.e. porosité plus ou moins importante). En effet, suivant l'importance des écoulements de l'eau dans le sol, la réactivité chimique sera différente, entraînant une distribution différente des éléments en solution. De plus, dans l'horizon concrétionné, les oxydes et oxyhydroxydes de fer et d'aluminium représentent les principales phases porteuses de métaux traces. Cet horizon semble également être beaucoup plus riche en particules que l'horizon blanchi, et de nombreuses corrélations entre les métaux, l'aluminium, le fer et dans une moindre mesure le silicium et le carbone organique y sont observées.

La texture du sol et l'hydrodynamique du système sont deux paramètres importants qui régulent la distribution des éléments dans la solution. L'hydrodynamique du système est complexe puisque nous avons mis en évidence que les stations 2 et 3 recevaient des eaux de provenances différentes (eaux du sommet et eaux latérales ainsi que nappe de versant pour la station 3).

Si l'on s'intéresse plus particulièrement aux variations saisonnières pour les trois stations, deux observations peuvent être faites. Concernant les éléments majeurs, mineurs et nutriments, les variations de leurs teneurs sont liées à l'intensité des pluies efficaces (accumulation / dilution / dissolution) notamment en hiver, ainsi qu'à d'autres processus tels que la dénitrification et/ou l'assimilation par la végétation au printemps. Pour les ETM, de fortes variations sont observées pour les métaux dissous dans les deux horizons, mais ne peuvent pas être corrélées à des processus saisonniers.

VII.4. Conclusions et perspectives

▪ L'étude de la composition chimique des solutions (caractéristiques physico-chimiques, teneurs en éléments majeurs, mineurs et nutriments) nous a permis de mettre en évidence des différences notables d'écoulement entre les eaux superficielles et les eaux de subsurface et donc l'existence de mélanges entre les eaux des différents niveaux à chaque station.

▪ Le suivi temporel des teneurs en éléments majeurs, mineurs et nutriments a permis d'évaluer les processus contrôlant leur distribution, notamment les phénomènes d'accumulation, de dilution, et de dissolution.

▪ L'étude du comportement des ETM dans les solutions du sol (évolutions temporelles, corrélations binaires entre les éléments) a montré : (i) l'importance des particules (minérales et/ou organiques) et de nombreuses corrélations dans cette fraction particulière, (ii) très peu de corrélations dans la solution. Les différents processus mis en jeu dans les deux fractions peuvent être liés les uns aux autres mais également être en compétition. Bien que les résultats expérimentaux de voltamétrie aient mis en évidence des affinités plus ou moins fortes entre certains métaux (Cu, Zn, Pb, Cd) et la matière organique, notamment par des réactions de complexation en solution, les comportements de

ces métaux dans les solutions du sol sont différents du fait de la compétition entre les différents mécanismes. Dans l'horizon concrétionné, les métaux (principalement Cu, Pb et Zn) ont des affinités plus fortes pour les particules, la compétition est donc en faveur des particules (minérales et/ou organiques) qui contrôlent la spéciation des métaux dans les solutions du sol.

▪ Les résultats expérimentaux ont montré des affinités potentielles différentes pour les quatre métaux étudiés envers la matière organique dissoute, ce qui suggère notamment la présence de sites ou de ligands différents sur la matière organique. Faute des volumes d'échantillons nécessaires, il ne nous a pas été possible de travailler sur la caractérisation des sites complexants présents sur la MO. Celle-ci est en effet constituée d'un mélange complexe de composés aux propriétés physico-chimiques variées. Pour comprendre le rôle de ces composés, il est souvent nécessaire d'isoler des quantités suffisantes de COD fractionné avant de les analyser (Ma *et al.*, 2001). Différentes techniques sont utilisées pour séparer la matière organique dissoute en différentes fractions : acides, bases et neutres hydrophobes ainsi que acides, bases et neutres hydrophiles (Leenheer, 1981). En particulier, une technique de chromatographie discriminante a été développée. Il s'agit d'une rétention spécifique sur résines échangeuses XAD. La méthode d'extraction de la MO développée en 1981 par Thurman et Malcolm conduit à distinguer deux grandes classes de composés organiques, les substances humiques (fraction retenue sur résine XAD-8) et les substances hydrophiles (fraction non retenues dans les mêmes conditions expérimentales). Ces expériences permettraient : (i) d'améliorer la caractérisation de la MO, (ii) d'établir par simple analyse du COD de l'eau brute ainsi que des filtrats XAD, la distribution en carbone dans les différentes fractions de l'échantillon, et (iii) d'étudier l'influence de la MO sur la distribution des ETM par voltamétrie. Néanmoins, cette technique d'analyse nécessite un volume d'échantillon important (≈ 500 mL) dont nous ne pouvions disposer qu'en de très rares occasions. Aussi, avec les quantités dont nous disposions, il a fallu faire un choix expérimental, qui s'est donc porté sur les analyses voltamétriques du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc.

Une autre technique, la fluorescence 3D, permettrait de fournir une indication supplémentaire quant à la qualité de la matière organique présente dans les sols. Le principe de la fluorescence consiste à exciter les molécules de l'échantillon à une longueur d'onde précise. Chaque molécule absorbe de l'énergie lumineuse et se reconfigure légèrement différemment. Elle réémet alors un rayonnement lumineux à une longueur d'onde plus élevée. Pour chaque famille de molécules, il existe une longueur d'onde d'excitation maximale et une longueur d'onde d'émission maximale. Des travaux ont mis en évidence deux types de substances fluorescentes dans les eaux naturelles : des substances dont les propriétés de fluorescence sont similaires à celles des protéines (Traganda, 1969 ; Ewald *et al.*, 1986 ; Coble *et al.*, 1990 ; Mopper et Park, 1993) et d'autres similaires à celles des substances humiques (Coble *et al.*, 1990 ; Mopper et Park, 1993). Récemment de nombreux travaux utilisant la fluorescence 3D ont été réalisés sur différents types de matières organiques dissoutes mettant en évidence un mélange de fluorophores (Coble, 1996 ; Parlanti *et al.*, 2000 ; Sierra *et al.*, 2005). Pour compléter ce travail, un balayage à différentes longueurs d'onde serait très intéressant pour caractériser plusieurs composés (ou fluorophores) dans les différentes solutions du sol.

Ce travail s'inscrivait au sein du programme METALOE, où les interactions avec des phases solides naturelles et des phases solides homologues, mises en place dans les sols par l'ISTO ont aussi été étudiées afin de préciser les modalités de la distribution et du transfert des ETM dans les sols. Il s'agissait plus particulièrement de comprendre et quantifier les mécanismes de contrôle (matière organique, Fe, Mn, argiles) de la distribution de certains métaux traces dans les eaux du sol. Ce programme de recherche regroupait à la fois des travaux sur la solution et sur les solides d'un sol non anthropisé. Une publication sur les résultats de ce travail est en cours de rédaction.

Références

REFERENCES

A

Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. and MacCarthy, P., 1985. Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. John Wiley and Sons, New York, 1092 p.

Ainsworth, C.C., Pilon, J.L., Gassman, P.L. and Van Der Sluys, W.G., 1994. Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide : residence time effect. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58**, 1615-1623.

Albéric, P., Vennink, A., Cornu, S., Bourennane, H. and Bruand, A. A snapshot of the spatial distribution of soil water solutes on a Planosol cover. *Submitted to European Journal of Soil Science*.

Alesii, B.A., Fuller, W.H. and Boyle, M.V., 1980. Effect of leachate flow rate on metal migration through soil. *Journal of Environmental Quality* **9**(1), 119-126.

Allègre, J.C. and Michard, G., 1973. Introduction à la géochimie. Presses universitaires de France, 220 p.

Allen, H.E. and Hansen, D.J., 1996. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environment Research* **68**(1), 42-54.

Allen, H.E., 1993. The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality standards. *Science of the Total Environment* **134**, 23.

Allen, H.E., Matson, W.R. and Mancy, K.H., 1970. Trace metal characterization in aquatic environments by anodic stripping voltammetry. *J. Water Pollut. Control Fed.* **42**, 573-581.

Alloway, B.J., 1995. Heavy metals in soils. Edition Blackie academic & professional, 368 p.

Antelo, J.M., Arce, F. and Penedo, F.J., 1998. Effect of seasonal changes on the complexing of Cu(II) by dissolved organic matter in river water. *Water Research* **32**(9), 2714-2720.

B

Baize, D., 1997. Teneurs en éléments traces métalliques dans les sols. Editions INRA, Paris (France), 408 p.

Baize, D., 1989. Planosols in the “Champagne Humide” region, France. A multi-approach study. *Pédologie*, XXXIX-2, Ghent, pp. 119-151.

Bard, A.J. and Faulkner, L.R., 1983. Electrochimie, principes, méthodes et applications. Masson, 791 p.

Batley, G.E., 1986. Interferences in the determination of copper in natural waters by anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **189**, 371-377.

Batley, G.E., 1983. The current status of trace element speciation studies in natural waters. In: Leppard, G.G. (Ed.) *Trace element speciation in surface waters and its ecological implications*, Plenum Press, New York, pp. 17-36.

- Belzile, N., Joly, H.A. and Li, H., 1997.** Characterization of humic substances extracted from Canadian lake sediments. *Can. J. Chem.* **75**, 14-27.
- Bendell-Young, L. and Harvey, H.H., 1992.** The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**(3), 1175-1186.
- Benedetti, M.F., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Kinniburgh, D.G., Goody, D.C. and Milne, C.J., 1996.** Metal ion binding by natural organic matter: from the model to the field. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2503-2513.
- Benjamin, M.M. and Leckie, J.O., 1981.** Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* **78**, 209-221.
- Benson, W.H., Alberts, J., Allen, H.E., Hunt, C.D. and Newman, M.C., 1994.** Synopsis of discussion session on bioavailability of inorganic elements. In: Hamelink, J.L., Benson, W.H., Bergman, H.L. and Landrum, P.F. (Eds.) *A mechanistic understanding of bioavailability: physical, chemical, and biological interactions*, Boca Raton, Lewis, pp. 69-77.
- Bernhard, M., Brinckman, F.E. and Irgolic, K.J., 1986.** Why "speciation". In: Bernhard, M., Brinckman, F.E. and Sadler, P.J. (Eds.) *The importance of chemical speciation in environmental processes*, Springer-Verlag, pp. 7-14.
- Bigham, J.M., Fitzpatrick, R.W. and Schulze, D.G., 2002.** Iron oxides. In: Dixon, J.B. and Schulze, G.B. (Eds.) *Soil mineralogy with environmental applications*, Soil Science Society of America, Madison, pp. 323-366.
- Bilinski, H., Kozar, S., Plavsic, M., Kwokal, Z. and Branica, M., 1991.** Trace metal adsorption on inorganic solid phases under estuarine conditions. *Marine Chemistry* **32**, 225-233.
- Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R. and Simoes Gonçalves, M.L.S., 2002.** Copper complexation with soluble and surface freshwaters ligands. *Electroanalysis* **14**(24), 1713-1721.
- Bouchez, J.-L. and Jover, O., 1986.** Le Massif Central : un chevauchement de type himalayen vers l'ouest-Nord-Ouest. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série IIa* **302**, 675-680.
- Bouhnik-Le-Coz, M., Petitjean, P., Serrat, E. and Gruau, G., 2001.** Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS. Les Cahiers techniques de Géosciences Rennes n°1, 82p.
- Bourrelrier, P.H. and Berthelin, J., 1998.** Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42 de l'Académie des Sciences, Lavoisier, Tec. & Doc., Paris, 440 pp.
- Boussemart, M., Menargues, L. and Benaïm, J.-Y., 1993.** Anodic stripping voltammetry of copper in natural waters: A qualitative approach to the additional peak(s) occurrence. *Electroanalysis* **5**(2), 125-133.
- Braun, J.J., Ndam Ngoupayou, J.R., Viers, J., Dupré, B., Bedimo, J.P., Boeglin, J.L., Robain, H., Nyeck, B., Freydier, R., Sigha Nkamdjou, L., Rouiller, J. and Müller, J.P., 2005.** Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 357-387.
- BRGM, 1996.** Carte géologique de la France à 1/1000000. Bureau de Recherches Géologiques et Minières.

- BRGM, 1980.** Carte géologique de la France et de la marge continentale à l'échelle de 1/1500000. Bureau de Recherches Géologiques et Minières.
- Brown, V.M., Shaw, T.L. and Shurben, D.G., 1974.** Aspects of water quality and the toxicity of copper to rainbow trout. *Water Research* **8**, 797-803.
- Brümmer, G.W., 1986.** Heavy metal species, mobility and availability in soils. In: Bernhard, M., Brinckman, F.E. and Sadler, P.J. (Eds.) *The importance of chemical speciation in environmental processes*, Springer-Verlag, pp. 169-192.
- Buckley, A., 1989.** An electron microprobe investigation of the chemistry of ferromanganese coatings on freshwater sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 115-124.
- Buerge-Weirich, D., Behra, P. And Sigg, L., 2003.** Adsorption of copper, nickel, and cadmium on goethite in the presence of organic ligands. *Aquatic Chemistry* **9**, 65-85.
- Bufflap, S.E. and Allen, H.E., 1995.** Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: a review. *Water Research* **29**(1), 165-177.
- Buffle, J. and Leppard, G.G., 1995b.** Characterization of aquatic colloids and macromolecules: 2, Key role of physical structures on analytical results. *Environmental Science and Technology* **29**(9), 2176-2184.
- Buffle, J. and Leppard, G.G., 1995a.** Characterization of aquatic colloids and macromolecules: 1, Structure and behavior of colloid material. *Environmental Science and Technology* **29**(9), 2169-2175.
- Buffle, J., Perret, D. and Newman, M., 1992.** The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules. In: Buffle, J. and Van Leeuwen, H.P. (Eds.) *Environmental Particles*, Lewis Publishers, Chelsea, pp. 171-230.
- Buffle, J., 1988.** Complexation reactions in natural systems: an analytical approach. Ellis Hordwood, Chichester, 692 p.
- Buffle, J., Vuilleumier, J.J., Tercier, M.L. and Parthasarathy, N., 1987.** Voltammetric study of humic and fulvic substances V. Interpretation of metal ion complexation measured by anodic stripping voltammetric methods. *Science of the total Environment* **60**, 75-96.
- Buffle, J., Tessier, A. and Haerdi, W., 1984.** In: Kramer, C.J.M. and Duinker, J.C. (Eds.) *Complexation of trace metals in natural waters*, Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers, The Hague, 472 p.
- Buffle, J., Greter, F.-L. and Haerdi, W., 1977.** Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry* **49**(2), 216-222.
- Byrne, R.H., 1996.** Specific problems in the measurement and interpretation of complexation phenomena in seawater. *Pure and Applied Chemistry* **68**, 1639-1656.

C

- Cabaniss, S.E. and Schumann, M., 1988.** Copper binding by dissolved organic matter. I: Suwannee river fulvic acid equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 185-193.

- Cambier, P., 1994.** Contamination of soils by heavy metals and other trace elements: a chemical perspective. *Analysis* **22**(2), 21-24.
- Campbell, P.G.C., 1995.** Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: Tessier, A. and Turner, D.R. (Eds.) *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*, pp. 45-102.
- Cancès, B., Ponthieu, M., Castrec-Rouelle, M., Aubry, E. and Benedetti, M.F., 2003.** Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. *Geoderma* **113**, 341-355.
- Capelo, S., Mota, A.M. and Gonçalves, M.L.S., 1995.** Complexation of lead with humic matter by stripping voltammetry. Prevention of adsorption on Nafion-coated mercury film electrode. *Electroanalysis* **7**, 563-568.
- Capodaglio, G., Coale, K.H. and Bruland, K.W., 1990.** Lead speciation in surface waters of the eastern North Pacific. *Marine Chemistry* **29**, 221-233.
- Chau, Y.K. and Lum-Shue-Chan, K., 1974.** The determination of labile and strongly bound metals in lake water. *Journal Water Research* **8**, 383-388.
- Chenu, C. and Bruand, A., 1998.** Constituants et organisation du sol. In: Stengel, P. and Gelin, S. (Eds.) *Sol : Interface fragile*, INRA, pp. 3-17.
- Chiang, S.C., Radcliffe, D.E., Miller, W.P. and Newman, K.D., 1987.** Hydraulic conductivity of three southeastern soils as affected by sodium, electrolyte concentration, and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**, 1293-1299.
- Chow, V.T., Maidment, D.R. and Mays, L.W., 1988.** Applied hydrology. McGraw-Hill, New York, 572 p.
- Christensen, J.B., Botma, J.J. and Christensen, T.H., 1999.** Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). *Water Research* **33**(15), 3231-3238.
- Coble, P.G., 1996.** Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* **51**, 325-346.
- Coble, P.G., Green, S., Blough, N.V. and Gagosian, R.B., 1990.** Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy. *Nature* **348**, 432-435.
- Cohen-Julien, M., Quenardel, J.M., Lerouge, G., Lorenz, J., Lorenz, C., Macaire, J.J., Freytet, P., Maget, P. and Debrand-Passaerd, S., 1998.** Notice explicative, Carte géologique de France (1/50000), feuille Argenton-sur-Creuse (593), BRGM, Orléans.
- Cohen-Julien, M., Quenardel, J.M., Freytet, P., Lerouge, G., Rolin, P. and Schmitt, P., 1989b.** Notice explicative, Carte géologique de France (1/50000), feuille Dun-le-Paestel (616), BRGM, Orléans.
- Cohen-Julien, M., Quenardel, J.M., Freytet, P., Lemaire, D., Lerouge, G., Le Coeur, C., Delbos, R. and Vautrelle, C., 1989a.** Notice explicative, Carte géologique de France (1/50000), feuille Boussac (618), BRGM, Orléans.
- Cole, T., Bidoglio, G., Soupioni, M., O’Gorman, M. and Gibson, N., 2000.** Diffusion mechanisms of multiple strontium species in clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(3), 385-396.

Cornell, R. and Schwertmann, U., 1996. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses. VCH, Weinheim, Basel, New York, 664 p.

Cornu, S., Cousin, I., Deschatrettes, V., Saby, N., Salvador-Blanes, S., Crouzet, C., Guerin, A. and Clozel, B., 2006. Consequences of aggregation for the trace element distribution in the subsoil of a Planosol naturally rich in trace metal. *Geoderma* **136**, 160-173.

Cornu, S., Deschatrettes, V., Salvador-Blanes, S., Clozel, B., Hardy, M., Branchut, S. and Le Forestier, L., 2005. Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. *Geoderma* **125**, 11-24.

Cornu, S. and Clozel, B., 2000. Extraction séquentielle et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. *Etude et Gestion des Sols* **7**(3), 179-189.

Coston, J.A., Fuller, C.C. and Davis, J.A., 1995. Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminium- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(17), 3535-3547.

Crowter, D.L., Dillard, J.G. and Murray, J.W., 1983. The mechanism of Co(II) oxidation on synthetic birnessite. *Geochimica Cosmochimica Acta* **47**, 1399-1403.

D

Dère, C., 2006. Mobilité et redistribution à long terme des éléments traces métalliques exogènes dans les sols : application à des Luvisols pollués par 100 ans d'épandage d'eaux usées brutes dans la plaine de Pierrelaye. Thèse de l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon, ENGREF, 124 p.

Deschatrettes, V., 2001. Influence de la structure du sol sur la distribution des éléments traces. Conséquences sur leur mobilité dans les sols. Mémoire IUP3 Environnement, Institut EGID Bordeaux III – INRA Orléans, 76 p.

Deschatrettes, V., 2000. Initiation à l'étude des éléments traces dans les sols. Mémoire IUP2 Environnement, Institut EGID Bordeaux III – INRA Orléans, 58 p.

Dixon, J.B. and White, G.N., 2002. Manganese oxides. In: Dixon, J.B. and Schulze, D.G. (Eds.) *Soil mineralogy with environmental applications*, Soil Science Society of America, Madison, pp. 367-388.

DMA, 1992. Development of the Digital Chart of the World. Defense Mapping Agency.

Duchaufour, P., 1997. Abrégé de pédologie. Sol, végétation, environnement. 5^{ème} édition, W.E.H. Blum, Masson, 291 p.

Duinker, J.C. and Kramer, C.J.M., 1977. An experimental study on the speciation of dissolved zinc, cadmium, lead and copper in river rhine and north sea water, by differential pulsed anodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry* **5**, 207-228.

Dzomback, D.A. and Morel, F.M.M., 1990. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide, Wiley-InterScience, New York, 416 p.

E - F

Evans, L.J., 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology* **23**(9), 1046-1056.

Ewald, M., Stabel, H. and Belin, C., 1986. Composés organiques d'origine biogénique dans l'eau de la zone euphotique en Antarctique étudiés directement par spectrofluorimétrie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **302**, 883-886.

Fesch, C., Simon, W., Haderlein, S.B., Reichert, P. and Schwarzenbach, R.P., 1998b. Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media : Experiments, process identification and modeling. *J. Contam. Hydrol* **31**, 373-407.

Filella, M., Town, R.M. and Buffle, J., 1995. Speciation in fresh waters. In: Ure, A.M. and Davidson, C.M. (Eds.), *Chemical speciation in the environment*, Blackie Academic and Professional, pp. 169-200.

Filella, M., Buffle, J. and Van Leeuwen, H.P., 1990. Effet of physico-chemical heterogeneity of natural complexants. Part I. Voltammetry of labile metal-fulvic complexes. *Analytica Chimica Acta* **232**, 209-223.

Fillion-Guigues, N., 1998. Contribution de la matière organique dissoute à la composition chimique des eaux de surface. Mesure de l'alcalinité et de l'acidité organique, application aux précipitations atmosphériques et aux solutions de sols. Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, 232 p.

Fish, W. and Morel, F.M., 1985. Propagation of errors in fulvic acid titration data: a comparison of three analytical methods. *Can. J. Chem.* **63**, 1185-1193.

Flemming, C.A. and Trevors, J.T., 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Water, Air and Soil Pollution* **44**, 143-158.

Florence, T.M., 1982. Speciation of trace elements in waters. *Talanta* **29**, 345-364.

Florence, T.M. and Batley, G.E., 1980. Chemical speciation in natural waters. A review. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* **9**(3), 219-296.

Florence, T.M. and Batley, G.E., 1977. Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. *Talanta* **24**, 151-158.

Flores-Rodriguez, J., Bussy, A.-L. and Thévenot, D.R., 1994. Toxic metals in urban runoff : physico-chemical mobility assessment using speciation schemes. *Water Science and Technology* **29**, 83-93.

Förstner, U. and Wittmann, G.T.W., 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin, 486 p.

Fraisse, C., Lorenz, C., Lorenz, J. and Prost, A., 1987. Notice explicative, Carte géologique de France (1/50000), feuille La Châtre (594), BRGM, Orléans.

Fraisse, C., Lorenz, C., Lorenz, J. and Prost, A., 1986. Carte géologique de France (1/50000), feuille La Châtre (594). Bureau de Recherches Géologiques et Minières.

Frenkel, H., Goertzen, J.O. and Rhoades, J.D., 1978. Effects of clay type and content, exchangeable sodium percentage, and electrolyte concentration on clay dispersion and soil hydraulic conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**, 32-39.

Frimmel, F.H. and Huber, L., 1996. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. *Environment International* **22**, 507-517.

Fuller, CC. and Harvey, J.W., 2000. Reactive uptake of trace metals in the hyporheic zone of a mining-contaminated stream, Pinal Creek, Arizona. *Environmental Science and Technology* **34**, 1150-1155.

G

Gardiner, J., 1976. Complexation of trace metals by ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in natural waters. *Water Research* **10**, 507-514.

Garnaud, S., 1999. Transferts et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 375 p.

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, 206 p.

Ge, Y., Murray, P. and Hendershot, W.H., 2000. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environmental Pollution* **107**, 137-144.

Gerritse R.G. and van Driel W., 1984. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils. *Journal of Environmental Quality* **13**, 197-204.

Goni, J. and Leleu, M., 1981. Traces (Eléments en). Encyclopedia Universalis, 224-226.

Gran, G., 1950. Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. *Acta Chemica Scandinavica* **4**, 559-577.

H

Hanck, K.W. and Dillard, J.W., 1977. Determination of the complexing capacity of natural water by cobalt(III) complexation. *Analytical Chemistry* **49**, 404-409.

Hart, B.T., 1981. Trace metal complexing capacity of natural waters: a review. *Environmental Technology Letters* **2**, 95-110.

Harter, R.D., 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Science Society of America Journal* **47**, 47-51.

Heng, L.K., Tillman, R.W. and White, R.E., 1999a. Anion and cation leaching through large undisturbed soil cores under different flow regimes. 1. Experimental results. *Aust. J. Soil Res.* **37**, 711-726.

Herbillon, A.J., 1994. Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques. In: Bonneau, M. and Souchier, B. (Eds.) *Pédologie 2 : Constituants et propriétés du sol*, Masson, Paris, pp. 17-45.

Hering, J.G. and Morel, F.M.M., 1990. Kinetics of trace metal complexation: ligand-exchange reactions. *Environmental Science and Technology* **24**, 242-252.

Hillel, D., 1988. L'eau et le sol, principes et processus physiques. Collection Pedasup, Academia (ed), 288 p.

Honeyman, B.D. and Santschi, P.H., 1988. Metals in aquatic systems. Predicting their scavenging residence times from laboratory data remains a challenge. *Environmental Science and Technology* **22**(8), 862-871.

Hopkinson, B.M. and Barbeau, K.A., 2007. Organic and redox speciation of iron in the eastern tropical north pacific suboxic zone. *Marine Chemistry* **106**, 2-17.

Horowitz, A.J., 1995. The use of suspended sediment and associated trace elements in water quality studies. IAHS Special Publication No. 4, IAHS Press, Wallingford, UK, 58 p.

Horowitz, A.J., Elrick, K.A. and Colberg, M.R., 1992. The effect of membrane filtration artefacts on dissolved trace element concentrations. *Water Research* **26**(6), 753-763.

I

IGN, 1996. Carte au 1/25000 de Neuvy-Saint-Sépulchre N°2227 O, Institut Géographique National.

IGN, 1994. Photographie aérienne couleur IFN 36-809 – 03.08.1994. Institut Géographique National.

Iler, R.K., 1979. The geochemistry of colloid systems for earth scientists. *Journal of Colloid and Interface Science* **72**, 177-178.

Ingri, J., Nordling, S., Larsson, J., Rönnegård, J., Nilsson, N., Rodushkin, I., Dahlqvist, R., Andersson, P. and Gustafsson, O., 2004. Size distribution of colloidal trace metals and organic carbon during a coastal bloom in the Baltic sea. *Marine Chemistry* **91**, 117-130.

Irving, H. and Williams, R.J.P., 1953. The stability of transition-metal complexes. *J. Chem. Soc.* 3192-3210.

Iyer, V.N. and Sarin, R., 1992. Modified anodic stripping voltammetry titration technique for estimating complexation capacity of natural waters. *Analytical Letters* **25**, 1915-1927.

J

Jansen, B., Nierop, K.G.J. and Verstraten, J.M., 2003. Mobility of Fe(II), Fe(III) and Al in acidic forest soils mediated by dissolved organic matter: influence of solution pH and metal/organic carbon ratios. *Geoderma* **113**, 323-340.

Jenne, E.A., Baccini, P., Bauld, J., Brümmer, G.W., Chau, Y.K., Frimmel, F.H., Gamble, D.S., Kabata-Pendias, A., Kane, P.F., Leckie, J.O., Müller, G.K., Prosi, F.P., Tobschall, H.J., 1986. Chemical species in freshwater and terrestrial systems. In: Bernhard, M., Brinckman, F.E. and Sadler, P.J. (Eds.) *The importance of chemical speciation in environmental processes*, Springer-Verlag, pp. 121-147.

Jenne, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentration in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Gould, R.F. (Ed.) *Trace inorganics in water*. Advances in Chemistry of Washington Series **73**, 337-387.

Jones, R.I., Shaw, P.J. and De Haan, H., 1993. Effects of dissolved humic substances on the speciation of iron and phosphate at different pH and ionic strength. *Environmental Science and Technology* **27**, 1052-1059.

Juste, C., 1988. Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en trace du sol. *Science du Sol* **26**(2), 103-112.

K

- Kalbitz, K. and 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.
- Kaplan, D.I., Sumner, M.E., Bertsch, P.M. and Adriano, D.C., 1996.** Chemical conditions conducive to the release of mobile colloids from ultisol profiles. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60**, 269-274.
- Kaplan, D.I., Bertsch, P.M., Adriano, D.C and Miller, W.P., 1993.** Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon. *Environmental Science and Technology* **27**(6), 1193-1200.
- Karlsson, S., Peterson, A., Håkansson, K. and Ledin, A., 1994.** Fractionation of trace metals in surface water screen filters. *Science of the Total Environment* **149**(3), 215-223.
- Katsoyiannis, I.A. and Zouboulis, A.I., 2004.** Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization. *Water Research* **38**, 1922-1932.
- Kim, H.J., Baek, K., Kim, B.K., Yang, J.W., 2005.** Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt. *Journal of Hazardous Materials* **122**, 31-36.
- Kimball, B.A., Callender, E. and Axtmann, E.V., 1995.** Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, U.S.A. *Applied Geochemistry* **10**, 285-306.
- Kirkby, M., 1988.** Hillslope runoff processes and models. *Journal of Hydrology* **100**, 315-339.
- Knoth de Zarruk, K., Scholer, G. and Dudal, Y., 2007.** Fluorescence fingerprints and Cu²⁺-complexing ability of individual molecular size fractions in soil- and waste-borne DOM. *Chemosphere* **69**, 540-548.
- Korte, N.E., Skopp, J., Fuller, W.H., Niebla, E.E. and Alesii, B.A., 1976.** Trace element movement in soils : Influence of soil physical and chemical properties. *Soil Science* **122**(6), 350-359.
- Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D. and Elimelech, M., 1999.** Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Advances in Agronomy* **66**, 121-192.
- Kyle, J.H., 1987.** The variation in apparent trace metal complexing capacity of natural waters with plating potential using anodic stripping voltammetry. *Environmental Technology Letters* **8**, 181-188.

L

- Leckie, J.O., 1986.** Adsorption and transformation of trace element species at sediment/water interfaces. In: Bernhard, M., Brinckman, F.E. and Sadler, P.J. (Eds.) *The importance of chemical speciation in environmental processes*, Springer-Verlag, pp. 237-254.
- Leenheer, J.A., 1981.** Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Science and Technology* **15**(5), 578-587.
- Lefevre, F., Sardin, M. and Schweich, D., 1993.** Migration of strontium in clayey and calcareous sandy soil : Precipitation and ion exchange. *J. Contam. Hydrol.* **13**, 215-229.

Le Forestier, L., Cornu, S., Pelfrène, A., Robert, J.-L., Gassama, N., Grimaud, D. and Bruand, A. Dynamics of trace metals in a planosol using the test-mineral technique with synthetic compounds. *En cours pour soumission dans C.R. Géoscience*.

Lerouge, G. and Quenardel, J.-M., 1985. Chronologie des événements tectoniques dans le Nord-Ouest du Massif Central français et le sud du bassin de Paris du carbonifère inférieur au Plio-quaternaire. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série IIa* **301**(9), 621-626.

Li, Z. and Shuman, L.M., 1996. Heavy metal movement in metal – contaminated soil profiles. *Soil Sciences* **161**(10), 656-666.

Lu, Y. and Allen, H.E., 2002. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM)-link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. *Water Research* **36**, 5083-5101.

M

Ma, H., Allen, H.E. and Yin, Y., 2001. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research* **31**(3), 541-553.

Manceau, A. and Combes, J.M., 1988. Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: a topological approach by EXAFS. *Physics and Chemistry of Minerals* **15**, 283-295.

Mantoura, R.F.C., Dickson, A. and Riley, J.P., 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science* **6**, 387-408.

Mantoura, R.F.C. and Riley, J.P., 1975. The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds. *Analytica Chimica Acta* **78**, 193-200.

Mattigod, S.V., Sposito, G. and Page, A.L., 1981. Factor affecting the solubilities of trace metals in soils. In: Stelly, M. (Eds.) *Chemistry in the soil environment*, pp. 203-221.

McBride, M.B., Sauvé, S. and Hendershot, W., 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* **48**, 337-346.

McBride, M.B., 1994. Environmental chemistry in soils. Oxford Univ. Press, Oxford.

McBride, M.B., 1989. Reactions controlling heavy solubility in soils, In: Springer-Verlag (Eds.) *Advances in soil science*, pp. 1-56.

McCarthy, J.F., Sanford, W.E. and Stafford, P.L., 1998. Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter. *Environmental Science and Technology* **32**, 3901-3906.

McCarthy, J.F. and Degueldre, C., 1993. Sampling and characterization of colloids and particles in groundwater for studying their role in contaminant transport, In: Buffle, J. and Van Leeuwen (Eds.) *Environmental particles*, Lewis, Boca raton, FL, pp. 247-315.

McKnight, D.M., 1981. Chemical and biological processes controlling the response of a freshwater ecosystem to copper stress: A field study of the CuSO₄ treatment of Mill Pond Reservoir, Burlington, Massachusetts. *Limnology and Oceanography* **26**(3), 518-531.

Michard, G., 1989. Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. Publisud, Paris, 190 p.

- Miller, W.P., Frenkel, H. and Newman, K.D., 1990.** Flocculation concentration and sodium/calcium exchange of kaolinite soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **54**, 346-351.
- Mills, W.B., Liu, S. and Fong, F.K., 1991.** Literature review and model (COMET) for colloid/metal transport in porous media. *Ground Water* **29**(2), 199-208.
- Mitchell, R.L., 1964.** Trace elements in soils. In: Bear, F.E. (Ed.) *Chemistry of the soil*, Reinhold Publ. Co. New York, Chapman and Hall Ltd, London, Chap. 8, pp. 320-368.
- Mohan, S.V., Mohan, S.K. and Reddy, S.J., 2000.** Determination of organic matter in water using organo-metal complexes. *Water Research* **34**(15), 3761-3764.
- Monbet, P. and Coquery, M., 2003.** Approches analytiques pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux dans les milieux aquatiques. Rapport technique INERIS, 87 pp.
- Mopper, K. and Park, Y.C., 1993.** Origins of marine dissolved organic matter as revealed by fluorescence and amino acid racemization. *Deep-Sea Research* **41**, 229-238.
- Morgan, B. and Lahav, O., 2007.** The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere* **68**, 2080-2084.
- Morgan, J.J., 2005.** Kinetics of reaction between O₂ and Mn(II) species in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 35-48.
- Mota, A.M. and Correia Dos Santos, M.M., 1995.** Trace metal speciation of labile chemical species in natural waters - electrochemical approaches. In: Tessier, A. and Turner, D.R. (Eds.) *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, New York, John Wiley and Sons, pp. 205-258.
- Murray, J.W., 1975.** The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**, 635-647.
- Musy, A. and Soutter, M., 1991.** Physique du sol. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 335 p.

N - O

- Neubecker, T.A. and Allen, H.E., 1983.** The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. *Water Research* **17**, 1-14.
- Nico, P.S., Anastasio, C. and Zasoski, R.J., 2002.** Rapid photo-oxidation of Mn(II) mediated by humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 4047-4056.
- Nürnberg, H.W., 1984.** The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. *Analytica Chimica Acta* **164**, 1-21.
- Nürnberg, H.W., 1983.** Investigations on heavy metal speciation in natural waters by voltammetric procedures. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **316**, 557-565.
- O'Donnel, J.R., Kaplan, B.M. and Allen, H.E., 1985.** Bioavailability of trace metals in natural waters. In: Cardwell, R.D., Purdy, R. and Bahner, R.C. (Eds.), *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Seventh Symposium*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp.485-501.

P - Q

Pagenkopf, G.K., Russo, R.C. and Thurston, R.V., 1974. Effect of complexation on toxicity of copper to fishes. *J. Fish. Res. Board Can.* **31**, 462-465.

Pardo, R., Barrado, E., Vega, M., Deran, L. and Tascon, M.L., 1994. Voltammetric complexation capacity of waters of the Pisuerga river. *Water Research* **28**, 2139-2146.

Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to phreeqc (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report, USGS, 312 p.

Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L. and Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* **31**, 1765-1781.

Pédro, G. and Delmas, A.-B., 1970. Les principes géochimiques de la distribution des éléments traces dans les sols. *Ann. Agron.* **21**(5), 483-518.

Perdue, E.M., 1989. Effects of humic substances on metal speciation. In: Suffer, I.H. and MacCarthy, P. (Eds.), *Aquatic humic substances. Influence on fate and treatment of pollutants*, American Chemical Society, pp. 281-295.

Peynot, F., 1989. Influence des techniques électrochimiques sur la valeur mesurée de la capacité complexante. Evaluation de la labilité de certains complexes. Thèse de l'université de Pau et des Pays de l'Adour, 118 p.

Pickering, W.F., 1986. Metal ion speciation – soils and sediments. *Ore geology reviews* **1**, 83-146.

Pinheiro, J.P., Mota, A.M. and Gonçalves, M.L.S., 1994. Complexation study of humic acids with cadmium(II) and lead(II). *Analytica Chimica Acta* **284**, 525-537.

Prado, A.G.S., Torres, J.D., Martins, P.C., Pertusatti, J., Bolzon, L.B. and Faria, E.A., 2006. Studies on copper(II)- and zinc(II)-mixed ligand complexes of humic acid. *Journal of Hazardous Materials* **136**, 585-588.

Quenardel, J.-M. and Rolin, P., 1984. Paleozoic evolution of the Plateau d'Aigurande (NW Massif Central, France). In: Hutton, D.H.W. and Sanderson, D.J. (Eds.), *Variscan tectonics in the North Atlantic region*, Geological Society of London, Spec. Pub., n°14, pp. 6-70.

R

Ragnarsdottir, K.V. and Charlet, L., 2000. Uranium behaviour in natural environments. In: Cotter-Howells, J.D., Campbell, L.S., Valsami-Jones, E. and Batchelder, M. (Eds.), *Environmental mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. The Mineralogy Society Series, 9, Great Britain and Ireland, pp. 245-289.

Raspor, B. and Valenta, P., 1988. Adsorption of humic substances isolated from marine and estuarine sediments. *Marine Chemistry* **25**, 211-226.

Robinson, G.D., 1981. Adsorption of Cu, Zn and Pb near sulfide deposits by hydrous manganese-iron oxide coatings on stream alluvium. *Chemical Geology* **33**, 65-79.

Rodriguez Presa, M.J., Catoggio, J.A., Posadas, D. and Tuccheri, R.I., 1998. Determination of the complexation capacity of waters. Measurements on model systems and natural waters employing copper as the titrating ion. *Environmental Technology* **19**, 45-54.

Rolin, P. and Quenardel, J.-M., 1982. Modèle de mise en place syntectonique d'un massif de leucogranite hercynien (Croizant-NW du Massif Central français). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série IIa* **294**, 463-466.

Rosso, K.M. and Morgan, J.J., 2002. Outer-sphere electron transfer kinetics of metal ion oxidation by molecular oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 4223-4233.

Rouessac, F. and Rouessac, A., 1997. Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes. 3^{ème} édition Masson, Paris, 372 p.

Ruzic, I., 1982. Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. *Analytica Chimica Acta* **140**, 99-113.

S

Salbu, B., Bjornstad, H.E., Lindstrom, N.S., Lydersen, E., Brevik, E.M., Rambaek, J.P. and Pau, P.E., 1985. Size fractionation techniques in the determination of elements associated with particulate or colloidal material in natural fresh waters. *Talanta* **32**(9), 907-913.

Salomons, W. and Förstner, U., 1984. Metals in the hydrocycle. Springer Verlag, 349 pp.

Salvador-Blanes, S., Cornu, S. Bourennane, H. and King, D., 2006. Controls of the spatial variability of Cr concentration in topsoils of a central French landscape. *Geoderma* **132**, 143-157.

Salvador-Blanes, S., 2002. Déterminisme de la distribution spatiale des éléments majeurs et traces dans les sols en contexte métamorphique (Plateau d'Aigurande, nord du Massif Central, France). Thèse de l'Université de Tours. 274 p.

Salvador-Blanes, S., Cornu, S., Hardy, M., Gay-Ovejero, I., Deschatrettes, V., Baize, D. and King, D., 2001. Influence des substrats et des formations de versant sur la variabilité spatiale des teneurs naturelles en chrome de sols issus de roches métamorphiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **332**, 681-687.

Santschi, P.H., Lenhart, J.J. and Honeyman, B.D., 1997. Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: The role of natural organic matter. *Marine Chemistry* **58**, 99-125.

Scatchard, G. and Coleman, J.S., 1949. The attractions of proteins for small molecules and ions. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **51**, 660-672.

Schulze, D.G., 2002. An introduction to soil mineralogy. In: Dixon, J.B. and Schulze, D.G. (Eds.) *Soil mineralogy with environmental applications*, Soil Science Society of America, Madison, pp. 1-35.

Sierra, M.M.D., Giovanela, M., Parlanti, E. and Soriano-Sierra, E.J., 2005. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. *Chemosphere* **58**, 715-733.

Sigg, L., Stumm, W. and Behra, P., 1992. Chimie des milieux aquatiques. Masson, Paris, 567 p.

Singer, P.C., 1977. Influence of dissolved organic on the distribution, transport and fate of heavy metals in aquatic systems. In: Suffet, I.H. (Ed.) *Fate of pollutants in the air and water environment*, New York, pp. 155-188.

Singh, B.R. and Steinnes, E., 1994. Soil and water contamination by heavy metals. In: Lal, R. and Stewart, B.A. (Eds.) *Soil processes and water quality*, Boca Raton, London Lewis Publishers, pp. 233-271.

Spencer, D.W., Brewer, P.G., and Sachs, P.L., 1972. Aspects of the distribution and trace element composition of suspended matter in the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **36**, 71-86.

Sposito, G., 1989. The chemistry of soils. Edition Oxford University Press, 277 p.

Sposito, G., 1981. The thermodynamics of soil solutions. Oxford University Press, Oxford and New York, 223 p.

Stefansson, A., Arnorsson, S. and Sveinbjörnsdottir, A.E., 2005. Redox reactions and potentials in natural waters at disequilibrium. *Chemical Geology* **221**, 289-311.

Steinnes, E., 1983. Physical separation techniques in trace element speciation studies. In: Leppard, G.G. (Ed.) *Trace element speciation in surface waters and its ecological implications*, Plenum Press, New York, pp. 37-47.

Stevenson, F.J., 1982. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. Wiley InterScience, New York.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996. Aquatic chemistry – Chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley and Sons, New York, 1022 p.

Stumm, W., 1992. Chemistry of the solid-water interface. processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley and Sons, New York, 428 p.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1970. Aquatic chemistry, an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. John Wiley, London, 583 p.

Stumm, W. and Lee, G.F., 1961. Oxygenation of ferrous iron. *Industrial and Engineering Chemistry* **53**, 143-146.

Suarez, D.L., Rhoades, J.D., Lavado, R. and Grieve, C.M., 1984. Effect of pH on saturated hydraulic conductivity and soil dispersion. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**, 50-55.

Sunda, W.G. and Guillard, R.R.L., 1976. The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *Journal of Marine Research* **34**, 511-529.

Sung, W. and Morgan, J.J., 1980. Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems. *Environmental Science and Technology* **14**, 561-568.

T

Tessier, A. and Campbell, P.G.C., 1987. Partitionning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. *Hydrobiologia* **149**, 43-52.

Tessier, A., Rapin, F. and Carignan, R., 1985. Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 183-194.

- Tessier, A., 1984.** Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux: hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse de l'Université de Paris VII, 361 pp.
- Thurman, E.M., 1985.** Organic geochemistry of natural waters, Martinus Nijhoff/Dr. W Junk Publishers, Boston, 497 p.
- Thurman, E.M. and Malcolm, R.L., 1981.** Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology* **15**, 463-466.
- Tipping, E., 2005.** Modelling Al competition for heavy metal binding by dissolved organic matter in soil and surface waters of acid and neutral pH. *Geoderma* **127**, 293-304.
- Tipping, E., Rey-Castro, C., Bryan, S.E. and Hamilton-Taylor, J., 2002.** Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3211-3224.
- Tipping, E., Lofts, S. and Lawlor, A.J., 1998.** Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system. *Science of the Total Environment* **210/211**, 63-77.
- Tipping, E., 1994.** WHAM - a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computational Geosciences* **20**, 973-1023.
- Tosiani, T., Loubet, M., Viers, J., Valladon, M., Tapia, J., Marrero, S., Yanes, C., Ramirez, A. and Dupré, B., 2004.** Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin (southern Venezuela): evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load. *Chemical Geology* **211**, 305-334.
- Town, R.M. and Filella, M., 2000.** A comprehensive systematic compilation of complexation parameters reported for trace metals in natural waters. *Aquatic Sciences* **62**, 252-295.
- Tragenda, E.D., 1969.** Fluorescence excitation and emission spectra of dissolved organic matter in sea water. *Bull. Mar. Sci.* **19**, 897-904.
- Trivedi, P. and Axe, L., 1999.** A comparison of strontium sorption to hydrous aluminium, iron, and manganese oxides. *Journal of Colloid and Interface Science.* **218**(2), 554-563.
- Turner, D.R., 1995.** Problems in trace metal speciation modelling. In: Tessier, A. and Turner, D.R. (Eds.) *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*, John Wiley and Sons, Chichester, pp. 150-196.

V

- Valenta, P., 1983.** Voltammetric studies on trace metal speciation in natural waters. In: Leppard, G.G. (Eds.) *Trace element speciation in surface waters and its ecological implications*, Plenum Press, New York, pp. 49-69.
- Van den Hoop, M.A.G.T., Van Leeuwen, H.P. Pinheiro, J.P., Mota, A.M. and Gonçalves, M.D.L.S., 1995.** Voltammetric analysis of the competition between calcium and heavy metals for complexation by humic material. *Colloids and Surfaces A* **95**, 305-313.

Van Hees, P.A.W., Lundström, U.S. and Giesler, R., 2000. Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution—composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. *Geoderma* **94**, 173-200.

Van Leeuwen, H.P., Cleven, R. and Buffle, J., 1989. Voltammetric techniques for complexation measurements in natural aquatic media: role of the size of macromolecular ligand and dissociation kinetics of complexes. *Pure and Applied Chemistry* **61**, 255-274.

Van Leeuwen, H.P., 1987. Voltammetric titrations involving metal complexes: Effect of kinetics and diffusion coefficients. *Science of the Total Environment* **60**, 45-55.

Vennink, A., 2004. Variabilité spatiale des données géochimiques des eaux de sols : analyse dans un système à planosol riche en concrétions Fe-Mn (La Châtre, Indre). Mémoire de DEA, Université Orléans – Tours, 44 p.

W - Y

Warren, L.A. and Haack, A.P., 2001. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews* **54**, 261-320.

Warren, L.A. and Zimmerman, A.P., 1994. The importance of surface area in metal sorption by oxides and organic matter in a heterogeneous natural sediment. *Applied Geochemistry* **9**, 245-254.

Wood, S.A., 1996. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews* **11**, 1-31.

Wu, L.H., Luo, Y.M., Christie, P. and Wong, M.H., 2003. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil. *Chemosphere* **50**, 819-822.

Yong, R.N., Mohamed, A.M.O. and Warkentin, B.P., 1992. Principles of contaminant transport in soils. Elsevier Science Publishers Amsterdam, The Netherlands, 327 p.

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Introduction

Figure 1 : Schéma simplifié d'un Planosol représentatif des sols étudiés.....	4
Figure 2 : Démarche adoptée pour étudier la distribution des espèces chimiques en solution	5

Chapitre I

Figure I.1 : Processus de formation du complexe d'altération.....	8
Figure I.2 : Niveau d'organisation d'un minéral argileux.....	9
Figure I.3 : Décomposition de la matière organique fraîche : humification et minéralisation.....	10
Figure I.4 : Les éléments traces dans les sols, répartition et interactions	12
Figure I.5 : Nature et classification par taille des composés organiques et inorganiques présents en solution.....	13
Figure I.6 : Formation de complexes de sphère externe et de sphère interne	14
Figure I.7 : Schéma de la cellule voltamétrique.....	21
Figure I.8 : Caractéristiques des méthodes électrochimiques à impulsion	22
Figure I.9 : Polarographie impulsionnelle différentielle. Exemple d'un dosage.....	23

Chapitre II

Figure II.1 : Localisation géographique de la région étudiée	25
Figure II.2 : Topographie et réseau hydrographique du plateau d'Aigurande.....	26
Figure II.3 : Topographie et réseau hydrographique (a) autour du versant étudié, (b) du versant étudié.....	26
Figure II.4 : Contexte géologique du plateau d'Aigurande	27
Figure II.5 : Colonne lithostructurale du plateau d'Aigurande.....	27
Figure II.6 : Contexte géologique du secteur d'étude.....	28
Figure II.7 : Parcellaire du secteur d'étude.....	29
Figure II.8 : Localisation de la toposéquence	30
Figure II.9 : Carte du secteur d'étude et localisation des prélèvements effectués	30
Figure II.10 : Profils pédologiques de la zone des gneiss de la toposéquence à pente concave	31
Figure II.11 : Profil P8 – Planosol typique cultivé, issu de micaschiste, subsaturé, calcique en surface, magnésique en profondeur	32
Figure II.12 : Profil P9 – Planosol typique rédoxique issu de micaschiste, subsaturé, calcimagnésique en surface, magnésique en profondeur	32
Figure II.13 : Profil 10 – Planosol typique réductique issu de micaschiste, subsaturé, calcimagnésique en surface, magnésique en profondeur	33
Figure II.14 : Répartition dans la profil de la fosse P9 de plusieurs éléments chimiques	35
Figure II.15 : Profils chimiques des trois fosses P8, P9 et P10.....	35
Figure II.16 : Spectres DRX des échantillons prélevés en janvier 2006 dans les piézomètres 1b, 2a, 2b et 3b	37
Figure II.17 : Evolution des paramètres du bilan hydrologique de janvier 2003 à décembre 2006 ...	38

Chapitre III

Figure III.1 : Photo d'un site de prélèvement	41
Figure III.2 : Dispositif de prélèvement des eaux de sol et positionnement des piézomètres au dessus (a) (dans l'horizon blanchi) et au niveau (b) de l'horizon concrétionné	41
Figure III.3 : Principe de la spectrométrie d'absorption atomique (AAS)	45
Figure III.4 : Principe de l'ICP-MS	47
Figure III.5 : Limites de détection et de quantification des éléments en ICP-MS calculées avec les méthodes AFNOR et HP	48
Figure III.6 : Conditions opératoires pour les différents paramètres d'analyse en DPASV. Cas du cadmium, cuivre, plomb et zinc	49
Figure III.7 : Exemples de courbes d'étalonnage du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc établies par DPASV dans un milieu non complexant de KNO ₃ (0,1M)	50
Figure III.8 : Exemple d'une courbe de titration, Ip en fonction de la concentration en cadmium ajouté	52

Chapitre IV

Figure IV.1 : Evolutions de la conductivité en $\mu\text{S/cm}$ dans les solutions du sol entre mars 2004 et mai 2006	56
Figure IV.2 : Evolutions : a) des températures, et b) du pH dans les solutions du sol entre mars 2004 et mai 2006	57
Figure IV.3 : Evolutions des concentrations en Na ⁺ dissous (10^{-3} M) et K ⁺ dissous (10^{-5} M) entre mars 2004 et mai 2006	58
Figure IV.4 : Evolutions des concentrations en Ca ²⁺ dissous (10^{-4} M) et Mg ²⁺ dissous (10^{-4} M) entre mars 2004 et mai 2006	59
Figure IV.5 : Evolutions des concentrations en : a) HCO ₃ ⁻ (10^{-3} M) et b) SO ₄ ²⁻ (10^{-4} M) entre mars 2004 et mai 2006	60
Figure IV.6 : Evolutions des concentrations en : a) Cl ⁻ (10^{-4} M) et b) F ⁻ (10^{-5} M) entre mars 2004 et mai 2006	61
Figure IV.7 : Evolutions des concentrations en NO ₃ ⁻ (10^{-4} M) entre mars 2004 et mai 2006	62
Figure IV.8 : Evolutions de la concentration en : a) phosphore dissous (10^{-6} M) et b) silice dissoute (10^{-4} M) entre mars 2004 et mai 2006	63
Figure IV.9 : Balance ionique des échantillons prélevés de mars 2004 à mai 2006	64
Figure IV.10 : Evolutions des concentrations en : a) fer dissous (en mol/L), b) manganèse dissous (en mol/L) dans les solutions du sol entre mars 2004 et mai 2006	66
Figure IV.11 : Evolutions des concentrations en : a) aluminium dissous (en mol/L), b) carbone organique dissous COD (en mg/L) dans les solutions du sol entre mars 2004 et mai 2006	67
Figure IV.12 : Evolutions des concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn dissous (en mol/L) dans les solutions du sol entre mars 2004 et mai 2006	68
Figure IV.13 : Profil topographique de la zone d'étude avec les directions probables des écoulements des eaux de subsurface	70
Figure IV.14 : Origine et devenir de certains éléments étudiés de la solution du sol	70
Figure IV.15 : Décomposition de la matière organique fraîche : humification et minéralisation	71
Figure IV.16 : Diagramme de Piper. Compositions chimiques en éléments majeurs des eaux du sol issues des six piézomètres de mars 2004 à mai 2006	73

Figure IV.17 : Relations Ca-Na, SO_4^{2-} - HCO_3^- , Fe-Na et Mn-Na dans les six piézomètres de mars 2004 à mai 2006 (phase dissoute)	74
Figure IV.18 : Evolutions des teneurs en NO_3^- (10^{-4} mol/L), Mn et Fe dissous (mol/L) de mars 2004 à mai 2006 pour 2a et 2b	75
Figure IV.19 : Coefficients de corrélation R entre les concentrations en éléments majeurs et mineurs dissous dans les solutions du sol issues des six piézomètres.....	76
Figure IV.20 : Recensement des épisodes pluvieux importants de mars 2004 à mai 2006 et positionnement des prélèvements effectués pendant cette période	77
Figure IV.21 : Variation des temps d'oxydation en fonction de la température	78
Figure IV.22 : Evolutions des teneurs en fer dissous (en mol/L) dans les solutions du sol issues des six piézomètres de mars 2004 à mai 2006 : comparaison entre les concentrations mesurées et les concentrations théoriques	79
Figure IV.23 : Exemple de diagrammes pe-pH du fer et du manganèse pour différentes concentrations de solutions du sol	81
Figure IV.24 : Gamme de pe moyens (Mn et Fe) estimés dans les solutions du sol issues des six piézomètres.....	82
Figure IV.25 : Relations entre les teneurs en Sr, Ba, Rb et les éléments majeurs : a) dans la fraction dissoute et b) dans la fraction particulaire.....	83
Figure IV.26 : Corrélations dans la fraction particulaire entre certains métaux traces et Fe dans 2b.	85
Figure IV.27 : Corrélations dans la fraction particulaire entre certains ETM et Fe dans 3b.....	86
Figure IV.28 : a) Corrélations dans la fraction dissoute entre Co et Mn. b) Corrélations dans la fraction particulaire entre U et Fe.....	87
Figure IV.29 : Evolutions temporelles de la composition des particules dans les solutions du sol de mars 2004 à mai 2006	89
Figure IV.30 : Diagramme ternaire en Si-Al-Fe des particules minérales dans les solutions du sol ..	89
Figure IV.31 : Corrélations entre les métaux traces et Fe, Al, Mg, COP et Si pour les différents piézomètres et exemples graphiques de corrélations.....	91

Chapitre V

Figure V.1 : Résultats obtenus pour Cu, Cd, Pb et Zn dans le cas de réactions de complexation	122
Figure V.2 : Résultats obtenus pour le cuivre dans la cas de réactions d'adsorption.....	123

Chapitre VI

Figure VI.1 : Spéciation théorique de Cd, Cu, Pb et Zn calculée par PHREEQCI dans les solutions du sol issues des différents piézomètres.....	126
Figure VI.2 : Evolution de la distribution potentielle du cadmium (calculée par PHREEQCI) dans les solutions du sol issues des six piézomètres de janvier à mai 2006.....	127
Figure VI.3 : Evolution de la distribution potentielle du zinc (calculée par PHREEQCI) dans les solutions du sol issues des six piézomètres d'avril 2004 à mai 2006.....	128
Figure VI.4 : Evolution de la distribution potentielle du cuivre (calculée par PHREEQCI) dans les solutions du sol issues des six piézomètres de janvier à mai 2006.....	129
Figure VI.5 : Evolution de la distribution potentielle du plomb (calculée par PHREEQCI) dans les solutions du sol issues des six piézomètres de janvier à mai 2006.....	130

Figure VI.6 : Distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute de Cd, Cu, Pb et Zn (en % mol/L) dans 1a de janvier à mai 2006.....	131
Figure VI.7 : Distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute de Cd, Cu, Pb et Zn (en % mol/L) dans 1b de janvier à mai 2006.....	131
Figure VI.8 : Distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute de Cd, Cu, Pb et Zn (en % mol/L) dans 2a de janvier à mai 2006.....	132
Figure VI.9 : Distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute de Cd, Cu, Pb et Zn (en % mol/L) dans 2b de janvier à mai 2006.....	132
Figure VI.10 : Distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute de Cd, Cu, Pb et Zn (en % mol/L) dans 3a de janvier à mai 2006.....	133
Figure VI.11 : Distribution entre la fraction particulaire et la fraction dissoute de Cd, Cu, Pb et Zn (en % mol/L) dans 3b de janvier à mai 2006.....	133

Chapitre VII

Figure VII.1 : Liaisons potentielles entre les métaux traces et les particules minérales (oxydes ou oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, argiles) et/ou les particules organiques	138
--	-----

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau II.1 : Teneurs en éléments majeurs, en métaux traces et matière organique dans les différents horizons de sol pour les profils P8, P9 et P10	34
Tableau II.2 : Cumuls mensuels et somme des précipitations (P), de l'évapotranspiration potentielle (ETP) et des pluies efficaces (Pe _{eff}) de 2003 à 2006	38

Chapitre III

Tableau III.1 : Positions des piézomètres en coordonnées Lambert 2, profondeurs des horizons concrétionné et blanchi, et profondeur des piézomètres	42
Tableau III.2 : Conditions d'analyse du fer en GFAAS	45
Tableau III.3 : Conditions d'analyse du manganèse en GFAAS.....	45
Tableau III.4 : Concentrations des solutions-étalons et gammes d'étalonnage des éléments (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et Na^+) à doser en AAS	46
Tableau III.5 : Concentrations des solutions-étalons et gammes d'étalonnage des éléments (Fe^{2+} et Mn^{2+}) à doser en AAS	46
Tableau III.6 : Concentrations des solutions de Cd, Cu, Pb et Zn.....	50
Tableau III.7 : Valeurs de potentiel de pic Ep pour les différents métaux étudiés.....	50
Tableau III.8 : Résultats des différentes analyses effectuées sur les blancs de terrain (en mol/L).....	53
Tableau III.9 : Résultats des analyses de blanc (eau ultrapure) de terrain dans chaque fraction	53
Tableau III.10 : Analyses en ICP-MS des blancs de filtration en cascade et en direct pour certains métaux (en mol/L) effectuées au laboratoire.....	54
Tableau III.11 : Limites de détection des différents éléments étudiés	54

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Prélèvements de solutions du sol effectués dans les différents piézomètres entre mars 2004 et mai 2006	55
Tableau IV.2 : Résultats des différents paramètres et analyses chimiques des solutions du sol prélevées lors de la campagne de février 2004.....	65
Tableau IV.3 : Gammes de pe dans le cas du fer ($FeOOH$ ou $Fe(OH)_3$) et du manganèse dans les solutions du sol issues des six piézomètres	81
Tableau IV.4 : Corrélations entre certains ETM et Al, Mg, Fe dans 1b dans la fraction particulaire	84
Tableau IV.5 : Corrélations dans la fraction particulaire entre certains métaux traces et Mg dans 2b.....	85
Tableau IV.6 : Corrélations dans la fraction particulaire entre Al, COP et les métaux traces dans 2b.....	85
Tableau IV.7 : Corrélations dans la fraction particulaire entre certains ETM et Al dans 3a et 3b	86
Tableau IV.8 : Corrélations entre les différents métaux dans la fraction particulaire pour les six piézomètres.....	91

Chapitre VI

Tableau VI.1 : Distribution et comportement du cadmium, cuivre, plomb et zinc au sein de l'horizon éluvial blanchi et de l'horizon concrétionné pour les trois stations d'étude	134
--	-----

ANNEXES

ANNEXE 1 : Paramètres physico-chimiques

ANNEXE 2 : Teneurs en éléments majeurs et mineurs dissous

ANNEXE 3 : Teneurs en éléments majeurs et mineurs particuliers

ANNEXE 4 : Analyses de la matière organique

ANNEXE 5 : Teneurs en éléments traces dissous

ANNEXE 6 : Teneurs en éléments traces particuliers

ANNEXE 7 : Composition en oxydes des particules

ANNEXE 8 : Article accepté avec révisions dans *Applied Geochemistry*

ANNEXE 9 : Résultats analytiques du fractionnement physique

ANNEXE 10 : Exemple d'un calcul de spéciation et d'indices de saturation obtenu avec PHREEQCI pour un échantillon

ANNEXE 1

Paramètres physico-chimiques :

Température (°C), pH, conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$), valeurs de pe en considérant les espèces du fer (Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et FeOOH) et les espèces du manganèse (Mn^{2+} et MnO_2), valeurs moyennes de pe calculées à partir des pe du fer et du manganèse (pe utilisés dans le programme de calcul thermodynamique PHREEQCI).

	Piézomètres	Température (°C)	pH	Conductivité (μS/cm)	pe (Fe)	pe (Mn)	moyenne pe
1 ^{ère} campagne de prélèvements de mars 2004 à mai 2004	1a	7,1	6,60	75	-1,0	0,2	-0,4
	1b	7,0	6,45	87	-1,3	0,2	-0,6
	2a	9,1	6,71	217	-1,3	0,0	-0,7
	2b	9,2	6,82	278	0,0	-0,5	-0,3
	3a	7,2	6,89	212	-3,0	-0,4	-1,7
	3b	5,7	6,94	223	-2,8	-0,8	-1,8
	1a	11,0	6,55	88	-1,5	0,4	-0,6
	1b	11,0	6,35	102	-1,2	0,2	-0,5
	2a	11,0	6,66	240	-1,0	0,5	-0,3
	2b	11,0	7,08	248	-3,3	-0,7	-2,0
	3a	12,0	6,54	185	-2,0	0,2	-0,9
	3b	11,3	6,70	188	-2,3	-0,2	-1,3
	2b	15,3	6,60	266	-1,8	-0,5	-1,2
	2b	10,5	6,55	235	-1,7	0,2	-0,8
	3b	9,1	6,73	428	-6,0	-1,2	-3,6
	1a	9,6	6,53	84	-1,5	0,4	-0,6
	1b	8,3	5,59	92	1,2	2,0	1,6
	2a	11,2	6,56	525	-1,8	0,8	-0,5
2 ^{ème} campagne de prélèvements de novembre 2004 à mai 2005	2b	8,8	6,50	242	-1,7	0,2	-0,8
	3b	7,4	7,13	446	-5,0	-1,7	-3,4
	1b	5,8	5,67	96	1,2	1,8	1,5
	2a	9,1	6,33	265	-1,0	1,3	0,2
	2b	8,2	6,26	259	0,0	1,3	0,7
	3b	11,0	7,44	390	-4,8	-2,3	-3,6
	1b	1,6	5,70	88	1,2	1,8	1,5
	2a	1,8	6,80	286	-1,8	0,0	-0,9
	2b	3,7	6,09	274	0,0	1,3	0,7
	3a	1,2	6,29	372	-1,5	0,2	-0,7
	1b	11,9	6,62	106	-2,2	-0,3	-1,3
	2a	13,8	6,25	301	-0,7	0,8	0,1
	2b	14,0	6,29	279	-0,7	0,5	-0,1
	3a	13,7	6,68	354	-2,3	-0,6	-1,5
	3b	19,0	7,00	362	-2,8	-1,3	-2,1
	1a	14,3	5,57	100	1,3	2,0	1,7
	1b	13,5	5,72	104	1,2	1,6	1,4
	2a	14,0	5,91	309	0,3	1,5	0,9
3 ^{ème} campagne de prélèvements de décembre 2005 à mai 2006	2b	14,8	6,20	295	-0,3	0,5	0,1
	3a	15,5	6,25	340	-1,5	0,1	-0,7
	3b	20,0	7,54	360	-6,0	-2,5	-4,3
	2b	13,9	6,59	268	-1,7	-0,2	-1,0
	2b	7,5	6,86	106	-2,7	-0,4	-1,6
	1a	6,4	6,12	64	-0,8	0,9	0,1
	1b	5,9	5,76	54	0,5	2,0	1,3
	2a	8,6	6,87	260	-2,5	0,1	-1,2
	2b	7,6	6,69	213	-1,7	0,5	-0,6
	3a	6,4	6,86	312	-3,0	0,0	-1,5
	3b	6,9	6,98	308	-2,8	-0,8	-1,8
	1a	3,1	6,16	62	-0,7	1,5	0,4
	1b	2,5	5,94	63	0,0	1,7	0,9
	2a	6,0	6,95	267	-3,0	0,0	-1,5
	2b	5,5	6,61	227	-1,7	-0,4	-1,1
	3a	3,4	7,00	296	-3,8	-0,4	-2,1
	3b	4,8	7,19	293	-4,0	-1,2	-2,6
	1b	3,3	5,85	70	0,0	1,6	0,8
	2a	4,0	6,70	325	-1,3	0,5	-0,4
3 ^{ème} campagne de prélèvements de décembre 2005 à mai 2006	2b	4,8	6,75	260	-2,3	-0,2	-1,3
	3a	3,1	6,95	306	-3,0	-0,6	-1,8
	3b	3,3	6,90	311	-3,3	-0,8	-2,1
	1b	3,7	5,56	85	1,3	2,2	1,8
	2a	6,8	7,25	249	-4,2	-0,7	-2,5
	2b	5,5	6,62	243	-1,3	0,2	-0,6
	3a	6,8	7,40	278	-4,7	-1,5	-3,1
	3b	7,4	7,23	291	-4,0	-1,5	-2,8
	1a	11,1	5,98	81	0,0	1,1	0,6
	1b	10,4	6,04	80	-0,3	1,3	0,5
	2a	13,4	6,57	253	-1,5	0,3	-0,6
	2b	11,4	6,46	260	-1,3	0,3	-0,5
	3b	14,4	7,00	290	-3,3	-1,1	-2,2
	1a	9,4	6,47	81	-1,2	0,1	-0,6
	1b	9,2	5,85	82	0,0	1,6	0,8
	2a	9,8	6,24	257	-0,3	0,7	0,2
	2b	9,5	6,58	265	-1,8	-0,2	-1,0
	3b	11,5	6,69	291	-2,7	-0,6	-1,7
	2b	14,8	6,36	243	-0,7	0,2	-0,3

ANNEXE 2 : Teneurs en éléments majeurs et mineurs dissous

	Piézomètres	HCO ₃ ⁻ (mM)	Na ⁺ (mM)	K ⁺ (μM)	Ca ²⁺ (mM)	Mg ²⁺ (mM)	H ₂ SiO ₄ (mM)	Cl ⁻ (mM)	SO ₄ ²⁻ (mM)	NO ₃ ⁻ (μM)	PO ₄ ³⁻ (μM)	F ⁻ (μM)	Fe (μM)	Mn (μM)	Al (μM)	Balance ionique (%)
25/03/04	1a	0,41	0,12	2,2	0,22	0,05	0,19	0,05	0,04	0,0	0,70	6,8	0,17	0,11	0,28	20,2
	1b	0,67	0,15	5,0	0,30	0,07	0,22	0,05	0,04	0,0	0,60	5,7	0,26	3,37	0,53	9,6
	2a	1,15	0,93	1,2	0,40	0,21	0,20	0,29	0,26	28,9	0,60	5,5	0,40	0,04	0,76	7,4
	2b	1,84	0,96	12,1	0,40	0,38	0,54	0,31	0,18	108	0,60	13,3	0,00	0,01	1,60	-3,2
	3a	1,76	0,72	9,6	0,48	0,30	0,16	0,10	0,17	29,0	0,60	9,7	1,56	0,34	1,43	2,8
	3b	1,70	0,76	12,6	0,49	0,31	0,18	0,13	0,18	27,9	0,60	10,7	0,66	0,14	0,26	6,6
20/04/04	1a	0,87	0,14	2,3	0,33	0,07	0,22	0,06	0,03	32,0	0,70	8,3	0,99	0,46	0,34	-9,2
	1b	1,02	0,16	4,4	0,37	0,08	0,26	0,06	0,03	32,0	0,70	7,7	1,35	7,55	0,27	-9,9
	2a	1,50	1,00	0,5	0,47	0,24	0,22	0,37	0,28	31,0	0,50	7,5	0,17	0,15	0,10	-2,1
	2b	1,33	0,91	33,7	0,40	0,35	0,36	0,52	0,19	126	0,60	15,0	2,40	0,60	0,73	2,6
	3a	1,75	0,61	3,9	0,46	0,27	0,10	0,06	0,10	0,0	0,60	11,0	2,09	1,28	1,65	2,8
	3b	1,80	0,64	3,1	0,48	0,28	0,13	0,06	0,11	0,0	0,60	14,0	2,48	2,17	1,07	3,5
27/05/04	2b	1,37	0,81	43,3	0,44	0,31	0,25	0,47	0,17	24,0	0,34	18,3	1,64	1,92	2,88	6,1
	2b	1,83	0,88	6,2	0,37	0,39	0,40	0,11	0,27	19,7	0,58	8,7	0,96	1,52	0,67	-3,8
	3b	3,79	1,19	9,1	0,85	0,80	0,25	0,12	0,19	19,1	0,42	25,9	nd	nd	3,60	3,6
12/01/05	1a	0,78	0,18	12,5	0,28	0,07	0,17	0,07	0,03	9,9	0,75	5,2	2,22	2,06	2,83	-1,7
	1b	0,86	0,19	6,4	0,29	0,08	0,18	0,07	0,03	10,1	0,60	4,2	1,58	2,95	1,68	-6,3
	2a	0,99	0,91	1,3	0,43	0,25	0,15	0,22	0,21	776	0,58	4,2	2,39	0,10	1,65	-5,9
	2b	1,57	0,90	2,9	0,32	0,35	0,32	0,18	0,21	222	0,29	8,8	2,32	2,05	1,49	-6,6
	3b	3,92	1,15	10,5	0,91	0,83	0,25	0,58	0,12	148	0,21	16,1	4,31	38,18	1,62	-5,2
	1b	0,94	0,19	5,8	0,32	0,08	0,17	0,02	0,01	10,1	0,63	6,3	1,08	2,07	0,64	-1,2
09/02/05	2a	1,04	0,91	0,3	0,50	0,30	0,15	0,75	0,25	254	0,60	3,6	0,44	0,09	0,78	-1,8
	2b	1,73	0,96	1,9	0,44	0,39	0,29	0,38	0,19	100	0,38	9,5	0,36	0,15	0,44	-0,1
	3b	3,47	1,09	5,2	0,80	0,94	0,19	0,52	0,13	19,7	0,36	17,8	1,49	26,89	0,35	6,4
03/03/05	1b	0,87	0,17	3,1	0,28	0,08	0,15	0,02	0,01	10,6	0,63	4,5	1,02	2,42	0,70	-4,2
	2a	1,09	1,01	0,0	0,51	0,31	0,16	0,97	0,27	74,3	0,55	3,5	0,60	0,31	0,63	-1,4
	2b	1,72	0,91	0,6	0,44	0,40	0,32	0,50	0,20	81,3	0,41	7,6	0,82	0,57	0,40	-3,7
12/04/05	3a	3,07	1,02	65,8	0,79	0,61	0,12	0,61	0,13	19,4	0,41	9,2	5,39	13,19	1,31	-2,5
	1b	1,13	0,20	3,8	0,35	0,09	0,19	0,01	0,01	14,2	0,62	3,7	2,01	6,66	1,06	-9,4
	2a	1,50	1,17	1,2	0,56	0,32	0,18	0,89	0,31	15,1	0,59	5,1	1,18	1,28	1,04	-3,4
	2b	1,89	1,08	2,5	0,47	0,41	0,34	0,53	0,22	45,2	0,00	10,3	1,06	3,01	0,98	-2,4
	3a	3,88	1,02	24,5	0,86	0,66	0,11	0,07	0,05	18,7	0,00	8,0	5,24	10,53	1,81	0,0
	3b	3,89	1,09	19,3	0,80	0,71	0,67	0,13	0,06	18,6	0,00	12,0	1,38	21,24	0,66	-1,2
27/04/05	1a	1,03	0,18	11,0	0,33	0,09	0,17	0,02	0,00	13,4	0,69	5,6	2,62	2,53	1,64	-3,6
	1b	1,05	0,18	4,1	0,33	0,09	0,17	0,01	0,00	11,6	0,61	5,9	2,23	8,10	1,05	-7,0
	2a	1,70	1,16	1,1	0,54	0,32	0,19	0,80	0,29	14,2	0,43	6,3	1,47	1,84	1,28	-7,1
	2b	1,87	1,09	3,1	0,50	0,42	0,29	0,61	0,24	28,0	0,47	8,6	1,39	4,08	0,62	-2,6
	3a	3,57	0,89	18,8	0,80	0,58	0,10	0,03	0,04	18,8	0,53	12,7	8,80	18,70	1,41	-1,2
	3b	3,87	1,05	13,5	0,78	0,69	0,21	0,10	0,07	24,2	0,54	25,0	1,45	25,92	0,54	-3,5
11/05/05	2b	2,11	1,02	4,1	0,39	0,46	0,45	0,27	0,19	52,5	0,60	10,9	1,61	5,15	0,41	-3,7

Piézomètres		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₄ SiO ₄	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Fe	Mn	Al	Balance ionique
		(mM)	(µM)	(mM)	(mM)	(mM)	(mM)	(mM)	(µM)	(µM)	(µM)	(µM)	(µM)	(µM)	(%)
15/12/05	2b	1,11	0,79	3,5	0,25	0,16	0,04	0,17	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	-13,3
	1a	0,50	0,14	9,6	0,16	0,17	0,04	0,17	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	-8,6
	1b	0,46	0,14	4,9	0,15	0,17	0,04	0,17	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	-2,0
12/01/06	2a	0,60	1,02	3,1	0,40	0,24	0,26	0,14	0,26	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	-6,3
	2b	0,81	0,89	1,6	0,28	0,26	0,23	0,23	0,15	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	-2,6
	3a	1,13	0,98	90,3	0,51	0,39	0,21	0,21	0,69	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	-2,4
	3b	1,15	0,97	58,4	0,46	0,41	0,21	0,21	0,70	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	-6,6
	1a	0,51	0,14	6,3	0,17	0,05	0,05	0,16	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	-0,1
	1b	0,59	0,14	2,6	0,18	0,05	0,05	0,18	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	-8,5
01/02/06	2a	0,68	0,99	0,5	0,40	0,25	0,25	0,19	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	-5,6
	2b	0,89	0,90	1,5	0,31	0,27	0,22	0,22	0,24	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	-6,4
	3a	1,15	0,92	66,8	0,49	0,38	0,19	0,19	0,60	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	-1,3
	3b	1,23	0,92	37,4	0,48	0,42	0,19	0,19	0,57	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	-1,7
	1b	0,61	0,14	3,3	0,19	0,05	0,05	0,22	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	-7,3
28/02/06	2a	0,77	0,98	0,8	0,45	0,28	0,28	0,17	0,96	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	-6,4
	2b	1,02	0,94	8,3	0,34	0,31	0,31	0,31	0,58	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	-3,4
	3a	1,73	0,96	39,1	0,57	0,44	0,15	0,15	0,53	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	-2,9
	3b	1,95	0,94	17,5	0,50	0,49	0,24	0,24	0,46	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	-6,5
	1b	0,61	0,14	3,5	0,18	0,05	0,05	0,17	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	-9,0
14/03/06	2a	0,88	0,92	0,8	0,42	0,24	0,24	0,15	0,87	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	-5,2
	2b	1,14	0,89	2,0	0,33	0,28	0,28	0,27	0,56	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	-6,8
	3a	1,68	0,86	30,6	0,50	0,38	0,10	0,10	0,47	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	-5,5
	3b	2,02	0,90	12,8	0,49	0,49	0,31	0,31	0,43	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	-6,4
	1a	0,80	0,17	5,4	0,23	0,06	0,06	0,19	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-9,0
30/03/06	1b	0,81	0,17	8,1	0,23	0,07	0,07	0,20	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-9,9
	2a	1,14	0,94	3,1	0,41	0,26	0,26	0,18	0,75	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	-8,3
	2b	1,44	0,95	2,9	0,36	0,33	0,33	0,28	0,53	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	-6,1
	3b	2,40	0,94	15,7	0,52	0,51	0,16	0,16	0,26	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	-1,5
	1a	0,79	0,16	6,9	0,24	0,06	0,06	0,18	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-7,8
13/04/06	1b	0,88	0,16	4,2	0,25	0,07	0,07	0,19	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-11,6
	2a	1,31	0,99	0,6	0,43	0,26	0,26	0,18	0,65	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	-5,6
	2b	1,63	0,98	1,6	0,39	0,34	0,34	0,29	0,49	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	-5,7
	3b	2,65	0,90	10,6	0,55	0,54	0,17	0,17	0,18	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	-3,1
11/05/06	2b	2,02	0,98	2,6	0,37	0,41	0,41	0,41	0,23	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	-3,7

ANNEXE 3 : Teneurs en éléments majeurs et mineurs particuliers

	Piézomètres	Na ⁺ (µM)	K ⁺ (µM)	Ca ²⁺ (µM)	Mg ²⁺ (µM)	H ₂ SiO ₄ (mM)	PO ₄ ³⁻ (µM)	Fe (mM)	Mn (µM)	Al (mM)
25/03/04	1a	1,0	21,2	14,0	76,6	0,05	0,08	0,34	4,78	0,69
	1b	1,0	36,4	15,0	175	0,11	0,01	1,01	11,00	0,53
	2a	0,0	8,8	4,0	26,0	0,03	0,00	0,13	1,64	0,31
	2b	21,0	134,9	76,0	686	0,63	0,00	4,18	31,10	2,76
	3a	12,0	24,6	70,0	76,0	0,11	1,40	0,62	10,18	3,20
	3b	0,0	9,2	46,0	34,0	0,17	0,81	0,33	6,19	0,20
20/04/04	1a	0,0	12,0	0,0	50,8	0,03	0,40	0,06	1,50	0,14
	1b	2,0	39,1	12,0	205	0,57	0,20	0,76	6,02	0,77
	2a	12,0	8,2	3,0	18,0	0,19	0,40	0,06	0,52	0,13
	2b	13,0	75,3	122,0	792	1,87	0,30	0,66	14,48	2,62
	3a	3,0	7,4	36,0	51,0	0,26	1,85	0,06	2,61	0,15
	3b	0,0	6,6	15,0	43,0	0,21	1,19	0,06	1,51	0,16
27/05/04	2b	0,0	111,7	96,0	997	2,45	0,34	0,91	10,67	3,81
26/11/04	2b	0,0	171,8	117,0	569	0,22	0,25	0,73	8,60	4,00
	3b	70,0	479,9	427,0	1685	0,53	0,49	nd	nd	6,47
12/01/05	1a	18,0	8,9	35,0	57,0	0,57	0,65	0,29	8,74	0,55
	1b	13,0	2,0	0,0	850	0,00	0,23	0,08	1,80	0,17
	2a	90,0	1,2	9,0	0,0	0,61	0,06	0,02	0,00	0,09
	2b	0,0	21,8	37,0	865	0,18	0,20	0,63	10,24	1,92
	3b	40,0	20,0	76,0	126	0,21	0,25	0,56	7,54	1,58
09/02/05	1b	15,0	12,4	0,0	31,9	0,21	0,33	0,05	1,84	0,09
	2a	91,0	12,1	0,0	23,0	0,66	0,13	0,06	1,50	0,12
	2b	84,0	39,0	0,0	163	0,16	0,47	0,20	5,53	0,43
	3b	110,0	47,7	77,0	59,0	0,25	0,45	0,30	10,71	0,47
03/03/05	1b	6,0	5,8	1,0	13,3	0,46	0,42	0,02	2,15	0,05
	2a	0,0	5,6	0,0	12,0	0,03	0,16	0,03	0,29	0,07
	2b	62,0	7,2	0,0	29,0	0,01	0,07	0,02	2,02	0,06
	3a	10,0	4,3	0,0	20,0	0,02	0,54	0,03	0,55	0,07
12/04/05	1b	0,0	9,5	4,0	26,5	0,36	0,49	0,05	2,10	0,08
	2a	0,0	10,7	0,0	46,0	0,01	0,19	0,07	1,62	0,15
	2b	0,0	21,4	4,0	85,0	0,02	0,94	0,12	2,77	0,28
	3a	30,0	4,4	0,0	15,0	0,00	1,20	0,04	2,43	0,07
	3b	0,0	14,8	26,0	53,0	0,03	0,65	0,12	11,48	0,17
27/04/05	1a	0,0	0,5	9,0	20,2	0,47	0,14	0,00	0,70	0,02
	1b	0,0	2,7	9,0	4,0	0,47	0,45	0,05	2,43	0,08
	2a	0,0	5,3	8,0	31,0	0,30	0,08	0,04	0,52	0,08
	2b	0,0	13,6	2,0	58,0	0,09	0,22	0,10	2,16	0,19
	3a	0,0	0,0	26,0	5,0	0,03	0,30	0,03	1,09	0,03
	3b	60,0	2,7	10,0	28,0	0,39	0,18	0,06	3,06	0,06
11/05/05	2b	10,0	24,7	53,0	195	0,31	1,22	0,38	5,47	0,91
15/12/05	2b	61,9	16,1	14,8	59,6	1,00	2,70	0,05	0,52	0,16
12/01/06	1a	0,0	0,3	0,0	5,0	0,38	0,18	0,00	0,08	0,02
	1b	0,0	6,7	4,6	22,9	0,41	0,00	0,03	0,58	0,07
	2a	1,2	0,0	0,0	3,8	0,03	0,21	0,01	0,25	0,03
	2b	0,0	15,7	8,5	70,1	0,41	0,29	0,07	2,19	0,24
	3a	0,0	4,8	13,2	30,2	0,14	0,89	0,03	1,20	0,07
	3b	1,4	14,0	39,5	9,4	0,24	0,00	0,01	0,00	0,04
01/02/06	1a	2,0	4,1	3,1	0,0	0,34	0,46	0,01	0,27	0,02
	1b	0,0	3,7	0,3	6,2	0,73	0,35	0,01	0,15	0,03
	2a	0,1	2,2	0,0	14,5	0,49	0,00	0,01	0,44	0,03
	2b	0,0	12,5	6,6	76,4	0,11	0,51	0,06	1,45	0,21
	3a	5,3	8,4	21,5	43,7	0,40	0,50	0,05	2,31	0,14
	3b	4,9	8,2	33,6	0,0	0,37	0,64	0,01	0,07	0,04
28/02/06	1b	0,2	0,9	0,2	2,0	0,07	0,11	0,00	0,35	0,01
	2a	17,8	21,3	7,0	41,0	0,00	0,35	0,05	1,97	0,17
	2b	0,0	0,4	11,7	35,9	0,12	0,32	0,04	0,41	0,17
	3a	0,0	1,4	1,5	11,4	0,16	0,20	0,01	0,77	0,05
	3b	1,7	10,3	40,9	0,0	0,00	0,10	0,00	1,04	0,03
14/03/06	1b	0,9	1,5	3,4	5,2	0,54	0,32	0,01	0,23	0,03
	2a	0,0	0,6	0,0	3,6	0,10	0,00	0,01	0,33	0,03
	2b	0,0	4,3	7,7	34,8	0,82	0,00	0,05	1,66	0,14
	3a	1,7	2,1	22,3	54,8	0,39	0,25	0,06	3,84	0,15
	3b	2,6	4,7	22,8	1,1	0,36	0,16	0,01	0,04	0,04
30/03/06	1a	4,9	2,5	0,0	2,5	0,60	0,10	0,00	0,23	0,01
	1b	2,3	0,0	0,0	3,1	0,26	0,00	0,00	0,06	0,02
	2a	33,6	1,6	1,6	169	0,06	0,00	0,02	0,70	0,06
	2b	1,8	6,3	16,5	50,4	1,05	0,18	0,06	2,31	0,16
	3b	0,0	2,3	6,1	3,5	0,45	0,26	0,02	2,31	0,04
13/04/06	1a	2,3	1,3	22,4	9,2	0,17	0,22	0,01	0,14	0,03
	1b	0,0	0,2	0,6	3,3	0,60	0,18	0,00	0,07	0,01
	2a	0,0	1,2	5,5	14,9	0,57	0,17	0,02	0,21	0,07
	2b	0,0	3,2	13,2	36,4	0,91	0,47	0,05	0,20	0,15
	3b	0,0	1,6	9,5	9,3	0,44	0,02	0,02	0,25	0,05
11/05/06	2b	6,4	1,1	48,1	67,3	0,71	0,02	0,07	1,38	0,40

ANNEXE 4 : Analyses de la matière organique

Teneurs en COD (Carbone Organique Dissous) et COP (Carbone Organique Particulaire).

		Piézomètres	COD (mg/L)	COP (mg/L)
1 ^{ère} campagne de prélèvements de mars 2004 à mai 2004	25/03/04	1a	4,5	2,5
		1b	4,0	3,1
		2a	5,4	4,3
		2b	12,9	8,6
		3a	11,9	3,0
		3b	4,8	2,3
	20/04/04	1a	3,8	6,1
		1b	3,9	1,5
		2a	3,9	0,9
		2b	18,7	0,2
		3a	13,0	2,0
		3b	13,7	0,5
	27/05/04	2b	20,1	0,0
2 ^{ème} campagne de prélèvements de novembre 2004 à mai 2005	26/11/04	2b	4,5	4,9
		3b	11,8	1,7
	12/01/05	1a	7,6	0,6
		1b	6,5	0,0
		2a	4,6	0,0
		2b	5,6	0,8
		3b	14,5	11,5
	09/02/05	1b	4,2	3,3
		2a	3,0	5,4
		2b	2,0	17,6
		3b	9,3	18,5
	03/03/05	1b	3,8	3,0
		2a	3,1	3,4
		2b	1,7	1,8
		3a	11,8	2,1
	12/04/05	1b	4,7	2,6
		2a	5,0	5,5
		2b	7,9	9,0
		3a	17,5	0,4
		3b	14,5	7,0
	27/04/05	1a	6,1	0,1
		1b	6,1	1,8
		2a	4,3	2,4
		2b	3,4	12,0
		3a	18,5	0,2
3b		15,2	2,4	
11/05/05	2b	13,6	41,0	
3 ^{ème} campagne de prélèvements de décembre 2005 à mai 2006	15/12/05	2b	6,3	6,6
	12/01/06	1a	6,3	0,4
		1b	6,1	0,7
		2a	5,7	0,6
		2b	6,1	8,4
		3a	16,4	0,0
		3b	15,5	0,0
	01/02/06	1a	5,5	0,0
		1b	5,2	0,5
		2a	4,6	0,9
		2b	4,4	11,6
		3a	15,8	4,8
		3b	13,5	0,0
	28/02/06	1b	3,6	0,6
		2a	4,0	10,4
		2b	4,6	6,8
		3a	14,8	0,0
		3b	10,8	1,5
	14/03/06	1b	3,8	1,6
		2a	4,6	0,5
		2b	3,5	8,6
		3a	14,5	3,7
		3b	9,6	0,1
	30/03/06	1a	4,6	0,0
		1b	4,5	0,2
2a		6,0	1,3	
2b		3,9	10,0	
3b		17,2	0,4	
13/04/06	1a	4,6	0,8	
	1b	3,5	0,5	
	2a	4,0	7,1	
	2b	2,7	9,6	
	3b	12,9	0,0	
11/05/06	2b	4,2	19,8	

ANNEXE 5 : Teneurs en éléments traces dissous

	Piézomètres	Cd (nM)	Co (nM)	Cr (nM)	Cu (nM)	Ni (nM)	Pb (nM)	U (nM)	Zn (nM)	Ba (µM)	Rb (nM)	Sr (µM)
25/03/04	1a	0,3	1,4	4,1	43,9	19,0	0,09	0,09	20,8	0,08	4,44	0,27
	1b	0,3	14,5	3,0	29,9	12,6	0,34	0,07	16,7	0,09	6,87	0,34
	2a	1,1	2,2	4,5	35,0	10,5	0,42	0,07	24,0	0,17	2,05	0,51
	2b	1,6	1,0	2,8	17,0	30,9	1,01	0,66	32,9	0,07	7,02	0,85
	3a	1,3	4,2	18,4	49,9	28,1	1,12	0,20	38,0	0,19	4,63	0,68
	3b	1,1	2,8	14,5	44,3	28,5	0,15	0,28	20,0	0,18	3,60	0,70
20/04/04	1a	1,1	1,4	2,9	44,0	16,3	0,35	0,05	87,5	0,11	5,45	0,36
	1b	1,0	4,1	3,1	26,5	6,6	0,05	0,06	4,3	0,10	9,64	0,49
	2a	1,1	1,6	3,3	26,3	9,4	0,07	0,06	20,1	0,18	1,56	0,56
	2b	2,0	1,0	3,2	34,7	18,2	0,58	0,27	98,4	0,11	13,96	0,77
	3a	0,4	6,0	18,8	54,0	33,3	0,72	0,15	37,3	0,18	2,22	0,64
	3b	0,3	7,7	15,1	50,3	35,7	0,53	0,19	25,3	0,17	1,68	0,64
27/05/04	2b	2,3	78,9	5,9	101,9	33,2	0,79	0,23	122,1	0,17	27,78	0,76
26/11/04	2b	0,0	4,5	1,8	22,9	11,3	0,25	0,39	25,2	0,10	8,68	0,78
	3b	0,5	49,6	6,8	15,8	29,3	0,68	7,64	39,0	0,27	10,57	1,40
12/01/05	1a	0,3	4,8	6,2	53,6	24,0	0,52	0,08	28,9	0,11	9,64	0,34
	1b	0,0	3,8	4,7	56,4	25,7	0,36	0,06	46,4	0,12	6,37	0,39
	2a	0,8	2,5	4,0	25,2	15,4	0,22	0,07	43,9	0,17	2,31	0,60
	2b	1,6	3,8	2,9	23,9	12,3	0,24	0,22	26,0	0,13	6,16	0,72
	3b	0,0	136,9	10,0	22,8	63,5	1,70	4,28	448,2	0,33	8,76	1,59
09/02/05	1b	0,7	15,2	2,8	30,1	22,6	0,26	0,06	49,9	0,11	4,69	0,40
	2a	0,4	3,1	6,1	31,2	9,2	0,22	0,06	28,9	0,21	2,30	0,65
	2b	0,5	6,9	3,1	18,2	7,9	0,20	0,13	27,1	0,16	5,15	0,79
	3b	0,1	75,5	6,5	14,0	37,4	0,12	2,51	14,2	0,24	6,55	1,32
03/03/05	1b	0,5	24,6	2,6	32,4	22,6	0,22	0,06	54,2	0,09	3,66	0,35
	2a	0,2	2,6	4,8	21,2	7,9	0,02	0,05	17,4	0,20	1,48	0,67
	2b	0,4	5,3	2,8	13,1	6,9	0,02	0,13	20,0	0,15	3,76	0,84
	3a	0,3	32,8	12,9	74,0	36,3	0,57	0,73	69,7	0,27	9,67	1,13
12/04/05	1b	0,9	47,7	2,6	24,9	31,9	0,46	0,09	76,3	0,12	5,38	0,45
	2a	0,6	5,8	5,4	28,8	14,8	0,26	0,07	39,3	0,24	3,47	0,73
	2b	0,6	8,1	3,3	18,2	11,4	0,20	0,16	34,5	0,18	7,15	0,90
	3a	0,5	34,9	14,8	34,0	44,0	1,04	0,71	58,7	0,30	5,19	1,23
	3b	0,1	66,7	8,5	14,7	54,7	0,28	1,67	30,7	0,25	7,79	1,26
27/04/05	1a	1,3	14,6	4,8	53,8	32,5	0,60	0,08	75,7	0,16	9,96	0,45
	1b	0,6	58,3	4,1	48,4	41,6	0,31	0,08	68,4	0,11	5,62	0,43
	2a	0,7	8,5	4,7	36,6	15,1	0,26	0,08	39,3	0,26	4,55	0,76
	2b	0,6	10,1	3,6	22,2	12,5	0,13	0,12	35,5	0,20	7,49	0,91
	3a	0,4	47,0	16,1	26,6	68,4	0,95	0,52	42,7	0,26	3,87	1,15
	3b	0,1	87,8	8,8	15,8	50,1	0,56	1,64	69,6	0,27	8,30	1,34
11/05/05	2b	0,1	22,0	3,0	11,2	11,9	0,13	0,23	35,5	0,14	9,08	0,97
15/12/05	2b	0,2	3,2	4,5	43,3	11,0	0,24	0,10	72,2	0,10	4,78	0,62
12/01/06	1a	0,5	5,1	14,9	77,3	21,1	2,30	0,11	171,4	0,09	12,99	0,21
	1b	0,2	3,3	9,1	50,2	14,7	0,90	0,08	46,8	0,07	6,33	0,20
	2a	0,3	4,4	9,5	37,2	10,8	0,96	0,06	58,5	0,18	4,19	0,55
	2b	0,2	3,2	5,3	50,5	9,7	1,71	0,05	49,1	0,11	3,02	0,56
	3a	0,9	4,8	17,2	68,8	110,3	3,76	0,16	91,9	0,28	15,69	0,80
	3b	0,8	23,4	18,4	64,9	51,7	1,36	0,29	64,2	0,27	10,71	0,87
01/02/06	1a	0,3	3,1	8,6	50,5	18,2	1,07	0,16	31,8	0,09	6,91	0,23
	1b	0,3	2,6	6,4	45,0	86,7	1,22	0,06	30,6	0,07	4,32	0,24
	2a	0,3	3,8	8,5	27,6	10,1	0,65	0,06	21,7	0,17	3,65	0,56
	2b	0,3	4,6	5,0	33,8	8,7	0,91	0,05	10,6	0,11	3,40	0,61
	3a	0,8	4,1	15,3	63,6	21,6	0,95	0,15	42,2	0,24	12,41	0,74
	3b	0,4	16,4	13,7	47,7	29,2	0,97	0,28	36,9	0,22	8,12	0,80
28/02/06	1b	0,5	5,6	4,9	39,0	12,4	0,48	0,06	25,4	0,07	4,55	0,25
	2a	0,3	3,1	6,8	25,7	8,9	0,13	0,04	13,6	0,18	1,61	0,63
	2b	0,0	2,0	3,1	28,5	7,7	0,24	0,04	30,7	0,12	3,59	0,67
	3a	0,5	7,2	22,4	54,6	35,0	0,49	0,18	50,3	0,26	6,63	0,88
	3b	0,3	33,9	9,1	35,7	29,8	0,86	0,55	61,5	0,21	5,76	0,93
14/03/06	1b	0,5	6,1	4,6	47,0	15,6	1,00	0,06	46,5	0,07	5,11	0,25
	2a	0,4	3,4	7,4	34,4	15,0	0,64	0,06	78,9	0,18	2,89	0,56
	2b	0,5	4,0	5,0	28,6	8,3	0,61	0,06	32,5	0,13	3,41	0,64
	3a	0,7	7,3	15,7	49,2	28,9	0,66	0,34	47,1	0,22	5,93	0,78
	3b	0,2	26,6	8,9	31,0	25,0	0,45	0,74	27,8	0,20	6,25	0,90
30/03/06	1a	1,2	12,8	5,1	58,5	24,6	0,92	0,08	54,2	0,13	11,26	0,33
	1b	0,8	11,7	4,2	48,7	19,2	0,48	0,07	32,4	0,10	7,69	0,33
	2a	1,1	5,0	6,4	36,4	12,5	0,38	0,06	24,8	0,20	3,64	0,59
	2b	2,0	6,5	4,9	26,2	10,1	0,27	0,07	33,0	0,15	4,78	0,71
	3b	0,6	47,7	15,1	33,0	43,9	0,73	0,85	36,9	0,22	7,27	0,94
13/04/06	1a	1,0	9,6	4,1	37,7	22,5	0,63	0,05	48,9	0,11	8,94	0,32
	1b	0,9	23,0	3,0	32,8	22,2	0,43	0,05	26,3	0,10	5,69	0,35
	2a	1,3	8,1	5,4	28,9	19,3	0,49	0,06	190,5	0,20	3,16	0,61
	2b	1,2	12,4	4,0	20,3	11,1	0,24	0,10	22,4	0,16	4,76	0,75
	3b	0,5	51,6	12,4	31,8	47,3	0,86	0,79	43,0	0,22	6,21	0,99
11/05/06	2b	1,2	26,4	4,0	16,5	14,0	0,52	0,26	55,9	0,13	9,11	0,86

ANNEXE 6 : Teneurs en éléments traces particulières

	Piézomètres	Cd (nM)	Co (µM)	Cr (µM)	Cu (µM)	Ni (µM)	Pb (nM)	U (nM)	Zn (nM)	Ba (µM)	Rb (µM)	Sr (µM)
25/03/04	1a	2,9	0,13	0,55	0,21	0,28	58,1	3,37	0,91	0,67	0,35	0,10
	1b	3,7	0,19	0,58	0,24	0,29	83,6	3,01	1,22	0,96	0,43	0,14
	2a	5,3	0,06	0,23	0,12	0,23	27,9	1,79	0,47	0,35	0,14	0,12
	2b	7,4	0,74	2,40	1,14	0,93	407,3	16,41	5,23	4,81	1,76	0,76
	3a	5,7	0,24	1,95	0,39	0,51	206,5	14,21	1,88	5,24	1,64	0,84
	3b	1,5	0,06	0,17	0,07	0,08	48,0	1,19	0,38	0,47	0,09	0,07
20/04/04	1a	1,0	0,05	0,15	0,07	0,14	24,6	0,87	0,33	0,27	0,11	0,05
	1b	4,1	0,32	0,83	0,36	0,41	117,1	4,06	1,61	1,33	0,58	0,13
	2a	0,2	0,04	0,11	0,06	0,07	13,5	0,59	0,22	0,20	0,07	0,07
	2b	23,8	0,98	2,05	1,13	0,98	368,8	15,44	5,65	4,44	1,20	0,83
	3a	1,5	0,05	0,12	0,05	0,06	31,8	0,80	0,28	0,35	0,06	0,08
	3b	1,5	0,05	0,24	0,06	0,11	234,4	0,83	0,30	0,34	0,06	0,07
27/05/04	2b	35,0	1,22	3,44	1,65	1,59	524,8	21,06	8,41	6,50	1,93	0,84
26/11/04	2b	10,0	0,89	3,88	1,60	1,72	382,9	18,85	6,35	4,65	3,02	0,75
	3b	15,5	1,49	4,60	1,81	2,10	710,2	45,63	8,77	7,90	3,13	1,27
12/01/05	1a	3,5	0,20	0,52	0,29	0,27	101,6	2,42	1,14	0,79	0,39	0,13
	1b	1,5	0,07	0,17	0,07	0,08	23,4	0,77	0,31	0,24	0,12	0,02
	2a	0,0	0,02	0,06	0,02	0,03	7,4	0,32	0,14	0,13	0,04	0,00
	2b	4,7	0,58	1,71	0,82	0,82	229,6	9,47	3,38	2,70	1,08	0,45
	3b	4,9	0,42	1,30	0,56	0,52	215,9	12,58	1,97	2,95	0,81	0,43
09/02/05	1b	0,8	0,03	0,09	0,05	0,05	17,2	0,54	0,19	0,17	0,07	0,03
	2a	0,5	0,04	0,11	0,05	0,06	19,3	0,74	0,23	0,23	0,06	0,04
	2b	1,4	0,14	0,45	0,22	0,27	66,1	2,85	0,93	0,83	0,28	0,15
	3b	2,4	0,17	0,52	0,22	0,31	91,7	5,62	0,93	1,14	0,29	0,33
03/03/05	1b	0,5	0,02	0,05	0,03	0,03	7,5	0,24	0,12	0,09	0,04	0,03
	2a	0,3	0,03	0,07	0,04	0,04	10,3	0,44	0,23	0,13	0,03	0,02
	2b	0,1	0,02	0,06	0,03	0,03	8,4	0,36	0,20	0,09	0,04	0,04
	3a	0,5	0,02	0,06	0,00	0,16	15,4	0,28	0,14	0,15	0,03	0,01
12/04/05	1b	1,3	0,04	0,10	0,07	0,05	17,1	0,52	0,22	0,18	0,07	0,04
	2a	0,8	0,06	0,16	0,08	0,14	25,1	1,08	0,31	0,31	0,08	0,04
	2b	1,0	0,10	0,30	0,15	0,22	45,5	1,96	0,61	0,55	0,18	0,08
	3a	0,7	0,03	0,06	0,02	0,06	16,8	0,43	0,13	0,15	0,03	0,03
	3b	0,9	0,09	0,18	0,08	0,20	31,7	1,98	0,33	0,44	0,10	0,10
27/04/05	1a	0,3	0,01	0,02	0,01	0,02	2,8	0,08	0,04	0,02	0,01	0,00
	1b	1,2	0,04	0,10	0,07	0,06	16,5	0,50	0,22	0,18	0,07	0,04
	2a	0,5	0,03	0,08	0,05	0,06	12,0	0,51	0,19	0,16	0,04	0,01
	2b	0,9	0,07	0,21	0,11	0,13	31,0	1,35	0,42	0,36	0,12	0,00
	3a	0,5	0,01	0,03	0,01	0,03	8,0	0,16	0,07	0,08	0,01	0,02
	3b	0,3	0,02	0,06	0,03	0,06	9,8	0,37	0,08	0,12	0,03	0,04
11/05/05	2b	3,9	0,32	0,99	0,53	0,49	134,9	5,60	2,04	1,53	0,61	0,26
15/12/05	2b	0,7	0,05	0,16	0,08	0,07	23,1	0,95	0,34	0,32	0,12	0,06
12/01/06	1a	0,0	0,00	0,02	0,00	0,01	1,3	0,10	0,00	0,03	0,01	0,01
	1b	0,5	0,03	0,09	0,05	0,03	14,6	0,51	0,23	0,14	0,06	0,02
	2a	0,1	0,01	0,02	0,01	0,01	3,8	0,15	0,04	0,05	0,02	0,00
	2b	1,0	0,10	0,26	0,14	0,14	41,5	1,61	0,54	0,47	0,19	0,07
	3a	0,2	0,03	0,07	0,03	0,00	17,4	0,67	0,12	0,16	0,02	0,04
	3b	0,6	0,00	0,03	0,01	0,00	8,3	0,41	0,05	0,11	0,02	0,01
01/02/06	1a	0,7	0,01	0,02	0,01	0,01	3,5	0,03	0,06	0,03	0,02	0,01
	1b	0,5	0,01	0,03	0,01	0,04	4,5	0,18	0,06	0,06	0,02	0,01
	2a	0,7	0,01	0,03	0,02	0,01	10,1	0,18	0,06	0,07	0,02	0,00
	2b	1,0	0,08	0,24	0,11	0,12	39,3	1,65	0,50	0,49	0,15	0,06
	3a	1,5	0,06	0,13	0,05	0,06	45,9	1,57	0,31	0,38	0,05	0,06
	3b	0,3	0,01	0,04	0,01	0,01	10,4	0,56	0,07	0,11	0,02	0,00
28/02/06	1b	0,0	0,00	0,01	0,01	0,01	2,3	0,09	0,05	0,02	0,01	0,01
	2a	1,2	0,09	0,18	0,11	0,16	29,1	1,20	0,38	0,36	0,10	0,04
	2b	0,9	0,06	0,19	0,09	0,11	26,4	1,14	0,40	0,36	0,12	0,06
	3a	0,5	0,02	0,03	0,02	0,02	12,5	0,45	0,09	0,12	0,02	0,02
	3b	0,3	0,00	0,03	0,03	0,01	5,3	0,16	0,05	0,08	0,02	0,01
14/03/06	1b	0,2	0,01	0,04	0,03	0,02	5,3	0,19	0,08	0,06	0,03	0,01
	2a	0,0	0,01	0,02	0,02	0,01	4,1	0,16	0,00	0,05	0,01	0,01
	2b	0,7	0,05	0,16	0,08	0,08	23,4	0,99	0,33	0,28	0,11	0,05
	3a	1,4	0,05	0,14	0,07	0,12	40,3	1,23	0,32	0,37	0,05	0,05
	3b	0,4	0,01	0,04	0,02	0,02	7,8	0,19	0,08	0,09	0,02	0,04
30/03/06	1a	0,2	0,00	0,01	0,01	0,00	1,6	0,04	0,02	0,01	0,00	0,01
	1b	0,4	0,01	0,02	0,02	0,01	3,2	0,11	0,05	0,04	0,01	0,01
	2a	0,0	0,03	0,07	0,04	0,07	11,2	0,51	0,16	0,14	0,04	0,03
	2b	0,5	0,08	0,19	0,12	0,13	35,5	1,47	0,44	0,37	0,12	0,07
	3b	0,7	0,02	0,04	0,02	0,03	10,4	0,38	0,10	0,11	0,02	0,03
13/04/06	1a	0,5	0,01	0,04	0,03	0,02	6,2	0,21	0,10	0,06	0,03	0,02
	1b	0,3	0,01	0,02	0,01	0,01	3,2	0,12	0,04	0,03	0,01	0,00
	2a	0,6	0,03	0,08	0,05	0,04	11,6	0,50	0,29	0,14	0,04	0,02
	2b	1,0	0,06	0,18	0,11	0,11	31,5	1,31	0,40	0,34	0,11	0,06
	3b	0,8	0,02	0,05	0,02	0,04	13,4	0,61	0,10	0,13	0,03	0,00
11/05/06	2b	3,0	0,17	0,45	0,28	0,21	76,8	3,14	1,01	0,94	0,28	0,16

ANNEXE 7 : Composition en oxydes des particules

Tableau 1 : Teneurs en éléments (Ca, Mg, K, Na, Al, Fe, Mn, Si, P et carbone organique) sous forme d'oxydes dans les particules (exprimées en g/100g de particules) et teneur totale (exprimée en g de particules par L de solution).

Tableau 2 : Teneurs en métaux (Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, U et Cr) dans les particules (exprimées en µg/g de particules ou ppm).

	Piézomètres	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	COP	Total (g/L)
25/03/04	1a	0,7	2,9	1,9	0,06	66,0	22,4	0,5	2,7	0,01	2,9	0,11
	1b	0,9	7,8	3,8	0,07	59,9	14,1	1,1	7,4	0,00	4,9	0,09
	2a	0,3	1,5	1,2	0,00	45,7	44,9	0,2	2,5	0,00	3,7	0,07
	2b	1,2	7,5	3,4	0,35	75,9	0,4	0,4	10,2	0,00	0,6	0,37
	3a	1,3	1,1	0,8	0,26	57,0	34,0	0,3	2,2	0,07	3,0	0,29
20/04/04	3b	4,9	2,6	1,6	0,00	38,1	27,2	0,8	18,9	0,22	5,7	0,05
	1a	0,0	5,7	3,2	0,00	40,7	27,3	0,4	5,4	0,16	17,2	0,04
	1b	0,3	3,3	1,5	0,05	31,5	48,7	0,2	13,7	0,01	0,6	0,25
	2a	0,4	1,9	2,0	1,97	35,6	24,5	0,1	30,7	0,15	2,5	0,04
	2b	1,3	6,0	1,3	0,15	50,1	19,8	0,2	21,1	0,01	0,0	0,53
27/05/04	3a	4,2	4,3	1,4	0,39	31,6	20,0	0,5	32,9	0,55	4,2	0,05
	3b	2,0	4,1	1,5	0,00	38,8	21,6	0,3	30,0	0,40	1,3	0,04
26/11/04	2b	0,6	4,8	12,6	0,00	46,6	17,5	0,1	17,7	0,01	0,0	0,83
	2b	1,1	3,9	2,8	0,00	69,3	19,7	0,1	2,2	0,01	0,8	0,59
12/01/05	3b	2,0	5,8	3,8	0,37	56,0	28,5	0,6	2,7	0,01	0,1	1,18
	1a	1,4	1,6	0,6	0,77	38,6	32,5	0,5	23,6	0,06	0,5	0,14
	1b	0,0	52,1	0,3	1,22	26,7	19,4	0,2	0,0	0,05	0,0	0,07
	2a	0,9	0,0	0,2	10,1	15,8	6,6	0,0	66,4	0,02	0,0	0,06
	2b	0,6	10,0	0,6	0,00	56,3	28,9	0,3	3,1	0,01	0,2	0,35
09/02/05	3b	1,5	1,8	0,6	0,86	55,7	31,0	0,2	4,4	0,01	4,0	0,29
	1b	0,0	3,6	3,3	2,62	24,5	21,1	0,5	34,9	0,13	9,4	0,04
	2a	0,0	1,3	1,5	7,63	16,5	12,1	0,2	53,5	0,02	7,3	0,07
	2b	0,0	5,5	3,1	4,37	36,8	27,0	0,4	7,9	0,06	14,8	0,12
	3b	2,9	1,6	3,0	4,58	32,4	32,2	0,6	10,2	0,04	12,5	0,15
03/03/05	1b	0,1	1,3	1,3	0,91	11,7	8,6	0,5	68,0	0,15	7,4	0,04
	2a	0,0	2,7	3,0	0,00	41,2	20,6	1,0	12,0	0,13	19,4	0,02
	2b	0,0	6,0	3,5	19,8	32,5	24,6	0,1	3,7	0,05	9,7	0,02
	3a	0,0	4,4	2,2	3,38	40,9	30,3	0,3	6,6	0,42	11,6	0,02
12/04/05	1b	0,5	2,5	2,1	0,00	20,1	17,4	0,4	50,7	0,16	6,2	0,04
	2a	0,0	5,2	2,8	0,00	42,0	32,8	0,4	1,3	0,07	15,4	0,04
	2b	0,3	4,8	2,8	0,00	40,0	26,1	0,3	1,9	0,07	23,6	0,07
	3a	0,0	3,6	2,5	11,0	41,3	36,2	1,2	1,1	0,57	2,6	0,02
	3b	2,8	4,1	2,7	0,00	33,0	38,5	1,9	3,4	0,03	13,6	0,05
27/04/05	1a	2,0	2,5	2,1	0,18	7,2	2,2	0,0	83,7	0,06	0,1	0,03
	1b	0,7	0,3	0,0	0,00	18,1	16,0	0,5	60,3	0,14	4,0	0,05
	2a	1,2	3,4	1,4	0,00	21,6	16,1	0,1	49,3	0,03	6,8	0,04
	2b	0,2	4,1	2,2	0,00	34,6	27,6	0,3	9,7	0,07	21,1	0,06
	3a	12,6	1,7	0,0	0,00	28,4	39,2	0,8	14,5	0,29	2,5	0,01
	3b	1,2	2,4	0,5	7,83	13,7	19,8	0,6	48,8	0,05	5,2	0,05
11/05/05	2b	1,3	3,5	1,0	0,27	40,6	26,9	0,2	8,2	0,08	18,0	0,23
15/12/05	2b	0,8	2,4	1,5	3,79	16,5	8,6	0,0	59,5	0,38	6,6	0,10
12/01/06	1a	0,0	0,8	0,1	0,00	6,5	3,0	0,0	87,6	0,10	1,9	0,03
	1b	0,7	2,3	1,6	0,00	19,1	12,0	0,1	62,4	0,00	1,8	0,04
	2a	0,0	2,3	0,0	1,13	43,7	20,0	0,3	22,7	0,45	9,4	0,01
	2b	0,6	3,8	2,0	0,00	32,6	15,8	0,3	33,4	0,06	11,4	0,07
	3a	3,4	5,5	2,0	0,00	32,0	18,3	0,5	37,8	0,57	0,0	0,02
01/02/06	3b	9,4	1,6	5,6	0,36	15,6	7,9	0,0	59,6	0,00	0,0	0,02
	1a	0,7	0,0	1,7	0,52	6,9	3,7	0,1	86,1	0,28	0,0	0,02
	1b	0,0	0,5	0,7	0,00	5,8	3,0	0,0	88,7	0,10	1,1	0,05
	2a	0,0	1,7	0,6	0,02	7,5	4,8	0,1	82,7	0,00	2,6	0,04
	2b	0,7	5,7	2,2	0,00	38,9	18,6	0,2	12,3	0,13	21,4	0,05
	3a	2,2	3,2	1,4	0,59	25,0	15,6	0,4	42,9	0,13	8,7	0,06
28/02/06	3b	6,0	0,0	2,4	0,95	12,8	6,4	0,0	71,1	0,29	0,0	0,03
	1b	0,2	1,2	1,2	0,20	20,4	5,2	0,4	61,3	0,23	9,7	0,01
	2a	1,0	4,1	5,0	2,74	42,8	17,9	0,4	0,0	0,12	26,0	0,04
	2b	1,6	3,6	0,1	0,00	44,1	15,7	0,1	17,5	0,11	17,1	0,04
	3a	0,5	2,7	0,8	0,00	27,7	13,0	0,4	54,8	0,17	0,0	0,02
14/03/06	3b	26,7	0,0	11,3	1,23	34,5	7,1	1,1	0,0	0,16	18,0	0,01
	1b	0,5	0,5	0,4	0,13	7,8	4,8	0,0	81,5	0,12	4,1	0,04
	2a	0,0	1,4	0,5	0,00	24,7	13,1	0,3	54,9	0,00	5,2	0,01
	2b	0,5	1,7	0,5	0,00	17,6	10,1	0,2	59,1	0,00	10,4	0,08
	3a	2,3	4,0	0,4	0,19	27,3	16,7	0,6	41,8	0,06	6,7	0,06
30/03/06	3b	4,2	0,2	1,5	0,53	14,4	6,4	0,0	72,1	0,08	0,6	0,03
	1a	0,0	0,3	0,6	0,82	1,5	0,7	0,1	96,0	0,04	0,0	0,04
	1b	0,0	0,7	0,0	0,78	9,1	4,0	0,0	84,2	0,00	1,2	0,02
	2a	0,4	28,2	0,6	8,62	26,6	13,9	0,3	16,0	0,00	5,4	0,02
	2b	0,9	2,0	0,6	0,11	16,1	9,5	0,2	61,0	0,02	9,7	0,10
13/04/06	3b	1,0	0,4	0,6	0,00	12,2	8,3	0,6	75,5	0,10	1,3	0,04
	1a	7,3	2,2	0,7	0,83	17,2	8,6	0,1	58,5	0,18	4,6	0,02
	1b	0,1	0,3	0,1	0,00	3,8	1,2	0,0	93,0	0,07	1,4	0,04
	2a	0,6	1,1	0,2	0,00	13,4	5,0	0,0	65,8	0,05	13,7	0,05
	2b	0,8	1,6	0,3	0,00	17,4	8,5	0,0	60,6	0,07	10,7	0,09
11/05/06	3b	1,5	1,0	0,4	0,00	14,0	8,6	0,1	74,4	0,01	0,0	0,04
	2b	2,2	2,2	0,1	0,33	33,5	9,5	0,1	35,6	0,00	16,5	0,12

	Piézomètres	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	U	Cr
25/03/04	1a	74	152	125	558	3,0	112	7,5	266
	1b	127	186	170	884	4,6	192	8,0	333
	2a	50	202	114	450	8,8	85	6,3	177
	2b	118	147	195	923	2,2	228	10,5	337
	3a	49	103	84	422	2,2	147	11,6	348
	3b	65	91	78	470	3,1	188	5,3	169
20/04/04	1a	77	224	122	597	3,2	143	5,8	216
	1b	77	97	91	425	1,9	98	3,9	173
	2a	62	115	101	376	0,6	74	3,7	156
	2b	108	108	134	693	5,0	143	6,9	200
	3a	57	77	60	383	3,4	137	3,9	128
	3b	63	148	96	464	3,9	333	4,7	290
27/05/04	2b	86	112	126	661	4,7	131	6,0	215
26/11/04	2b	108	207	208	854	2,3	163	9,2	415
	1a	83	112	126	515	2,7	146	4,0	188
12/01/05	1b	62	72	71	313	2,6	74	2,8	132
	2a	18	27	27	163	0,0	28	1,4	54
	2b	98	138	150	636	1,5	137	6,5	256
	3b	85	106	123	444	1,9	154	10,3	233
	1b	55	87	93	359	2,6	100	3,6	137
09/02/05	2a	35	48	45	205	0,8	54	2,4	76
	2b	70	134	119	513	1,4	115	5,7	196
	3b	68	123	92	409	1,8	127	9,0	180
	1b	24	42	46	197	1,4	38	1,4	63
03/03/05	2a	87	119	132	841	2,0	121	5,9	195
	2b	53	94	88	672	0,5	90	4,4	149
	3a	78	502	0	499	3,4	174	3,6	167
	1b	52	73	101	336	3,4	83	2,9	121
12/04/05	2a	99	232	150	558	2,6	144	7,2	224
	2b	79	177	130	556	1,5	132	6,5	217
	3a	88	193	92	500	4,7	206	6,0	199
	3b	99	231	98	417	2,0	127	9,1	178
	1a	9	35	22	82	1,1	17	0,5	28
27/04/05	1b	57	73	93	313	2,9	73	2,6	107
	2a	44	102	80	342	1,6	68	3,3	110
	2b	69	138	119	486	1,7	113	5,6	190
	3a	58	170	77	373	5,1	142	3,3	127
	3b	31	72	34	111	0,6	43	1,9	65
11/05/05	2b	82	126	147	587	1,9	123	5,9	227
15/12/05	2b	30	40	47	222	0,7	47	2,2	84
12/01/06	1a	9	17	1	0	0,1	10	0,9	35
	1b	44	52	73	381	1,4	76	3,1	117
	2a	77	84	110	370	1,4	120	5,3	188
	2b	77	112	117	478	1,5	117	5,2	186
	3a	71	0	74	357	0,9	163	7,2	156
	3b	4	0	37	146	2,7	72	4,1	76
01/02/06	1a	17	17	24	164	3,5	31	0,3	44
	1b	13	48	17	83	1,2	19	0,9	34
	2a	17	20	38	120	2,1	59	1,2	38
	2b	84	128	129	601	2,0	150	7,2	225
	3a	59	67	56	361	3,1	171	6,7	124
	3b	12	23	24	148	1,1	68	4,2	64
28/02/06	1b	36	63	103	433	0,7	69	2,9	107
	2a	129	231	167	624	3,2	150	7,1	236
	2b	89	159	149	648	2,5	137	6,8	245
	3a	52	64	66	357	3,3	152	6,3	103
	3b	0	99	246	402	4,4	128	4,6	186
14/03/06	1b	18	30	44	129	0,5	28	1,1	48
	2a	64	52	116	23	0,0	80	3,6	119
	2b	37	54	60	262	0,9	58	2,8	98
	3a	58	126	78	378	2,8	151	5,3	130
	3b	10	43	49	171	1,6	54	1,5	65
30/03/06	1a	4	2	21	32	0,5	9	0,3	9
	1b	18	43	74	178	2,6	36	1,5	54
	2a	67	164	118	441	0,1	96	5,0	148
	2b	43	73	72	276	0,6	71	3,4	95
	3b	31	44	39	184	2,3	60	2,5	61
13/04/06	1a	38	77	98	380	3,3	74	2,9	116
	1b	9	13	20	71	0,8	17	0,7	24
	2a	34	49	57	363	1,4	46	2,3	76
	2b	41	69	74	288	1,2	73	3,5	106
	3b	37	60	39	187	2,5	77	4,0	75
11/05/06	2b	81	103	145	547	2,8	132	6,2	193

ANNEXE 8

Cet article a été accepté avec révisions dans *Applied Geochemistry* (Elsevier).

Mobility of major-, minor- and trace elements in solutions of a planosolic soil: distribution and controlling factors

A. Pelfrène, N. Gassama and D. Grimaud

GéEAC, UMR CNRS 6113, Université François Rabelais Tours, UFR Sciences et Techniques, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

Abstract

Subsurface waters circulating in an unpolluted soil of a planosolic horizon (Massif Central, France) were studied in order to determine their physico-chemical characteristics. Three water sampling sites were chosen along a toposequence according to topography. For each site, two piezometers were placed above and in the gravely and concretion-rich horizon (Fe- and Mn- oxyhydroxides). Concentrations of major-, minor- (cations, anions, iron, manganese, phosphorus, silica) and trace elements (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, U) were monitored on bulk and filtered water (0.45 μm) to study both the particulate and the dissolved components, from 2004 to 2006, during the soil saturation period (i.e. from November to May).

Chemical characteristics of soil solutions provide evidence for various chemical water compositions and for time variations of the water quality, pointing out that the hydrodynamic and chemical reactivity in the solution is different for the three sites. Calculations of pe values allow to give an information about a range of the redox state of soil solutions. The pe ranges are different for each piezometer but correspond to anoxic solution. For all piezometers, distribution between the dissolved and the particulate fraction and correlations between the various elements in the soil solutions allow to underline: Al and Fe have similar behaviors, Al is mainly as oxyhydroxides, some trace metals are mainly associated with particles which have a mixed nature. The impact of the concretion-rich horizon is noticed both on the nature of particles and on the speciation of trace metals and could be explained by the hydrodynamic and chemical reactivity of the solution circulating in. Very few correlations between elements in the dissolved phase have been observed.

Keywords

Soil solutions, Planosol, trace metals, speciation, Al, Fe, controlling factors, mobility.

1. Introduction

Trace metals are naturally present in soils according to their occurrence in the parent material they originate from. However, they are also considered as environmental contaminants, particularly since soil pollution has become a major problem because of anthropogenic activities. As a consequence, assessment of this pollution requires a good knowledge of the distribution of trace metals in unpolluted soils, the so-called pedogeochemical background level. The total concentration of trace metal is not the only factor to be considered to assess toxicity hazard. The speciation of trace metals (i.e. the distribution of their physicochemical forms) determines their bioavailability and their mobility in the soil (Alloway, 1990). These characteristics of trace metals in soils, sediments and aquatic systems depend largely upon their interaction with organic compounds and/or minerals like clays, hydrous oxides of Fe, Al and Mn (Stumm and Morgan, 1970). Adsorption of trace metals onto solid compounds and associated surface coatings is considered very important in controlling metal activity

(Sposito, 1989; Sigg, 1992; Alloway, 1990). Moreover, pH and redox conditions are factors that also affect the chemistry of metals in soils, and their uptake by organisms (Singh and Steinnes, 1994).

Planosols are characterised by a vertical succession of clay-poor horizons overlying a clay-rich horizon that drastically restricts the vertical flow of water and induces the occurrence of a seasonal water table (Baize, 1989). According to the water hydrodynamic during the year, oxide concretions may develop at the base of the last horizon. In this horizon, trace elements can be accumulated or released depending on the dynamic of oxide formation/dissolution.

The studied Planosol is developed from metamorphic parent material. Naturally rich in trace elements due to the geology, this soil is subject to seasonal water saturation during winter and spring (Salvador-Blanes, 2002). In this hydromorphic soil, water circulation, notably lateral underflow above clayey horizons, can involve specific chemical reactions and transfers (Bourri  et al., 1994). Soil solutions were collected above and in a gravely and concretion-rich (Fe and Mn oxides) horizon, in order to assess its impact on the distribution of trace metals in the soil waters. The objectives of this paper are (i) to determine the range, the distribution and the behavior of major-, minor- and trace elements in these unpolluted soil solutions, (ii) to identify the main physical and chemical controlling factors of their distribution, and (iii) to assess the impact of the concretion-rich horizon on the trace metal distribution. The soil solutions have been monitored for three years. We have considered concentrations both in the soluble and in the particulate fraction. Redox conditions have been assessed to provide evidence for particular mechanisms. The study of chemical speciation of some trace elements will be developed in further papers (Pelfrène *et al.*, 2008).

2. Environmental settings

The study area is located on the Aigurande plateau in the northern part of the Massif Central (France). The substratum is composed of Paleozoic metamorphic formations (gneiss and amphibolite) and intrusive granitic rocks (Quenardel and Rolin, 1984). The area is under grassland in a bocage. The studied soil, naturally rich in trace elements, is a Planosol developed from gneiss parent material. Planosols are characterized by the vertical succession of horizons (Fig. 1a). The upper horizon (sandy and organic-rich horizon) is allochthonous and derived from colluvial materials of amphibolitic (site 1, piezometers 1a and 1b) and gneissic (sites 2 and 3, piezometers 2a, 2b, 3a and 3b) origin (Salvador-Blanes *et al.*, 2001) (Fig. 1b). Below these horizons, a gravely and concretion-rich horizon is observed (Salvador-Blanes, 2002; Cornu *et al.*, 2005). The concretions are mainly composed of several types of cements (iron-rich, Si- and Al-rich, Mn-rich and Ti-rich) surrounding grains of quartz, feldspars, micas and accessory minerals (Cornu *et al.*, 2005). The deeper horizons (a silty horizon and alterite) are developed in gneiss material (mainly quartz with feldspars, micas and clay minerals) (Salvador-Blanes, 2002). The horizons are waterlogged during winter and spring. The mean annual rainfall in the area was 872, 667 and 772 mm for 2004, 2005 and 2006 respectively. Main rainfalls occur between December and March.

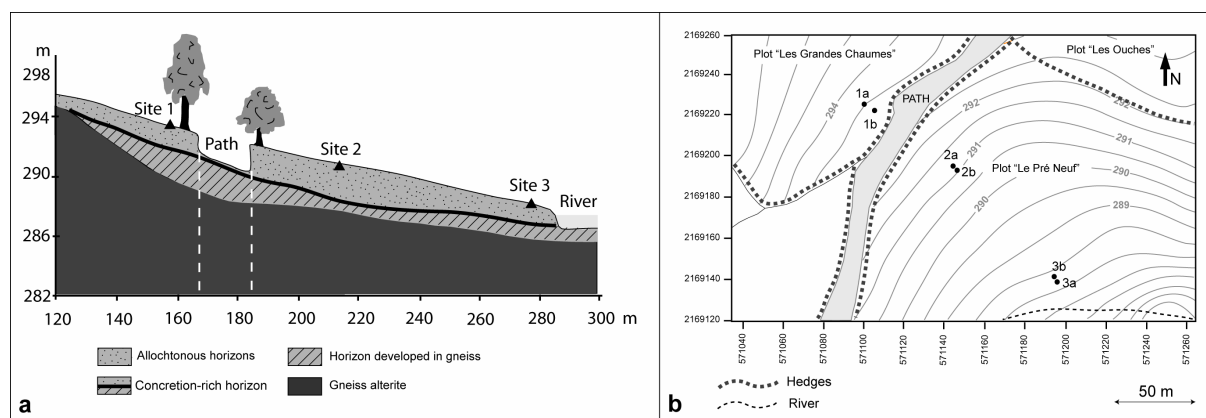


Figure 1: a) Schematic diagram of the studied toposequence (modified from Cornu *et al.*, 2005). b) Study area and location of three water sampling sites (piezometers 1a, 1b, 2a, 2b, 3a and 3b) (modified from Alberic *et al.*, 2008).

3. Sampling and analytical methods

Three water sampling sites were chosen along a toposequence according to topography (Fig. 1). For each site, two piezometers were placed in November 2003: above (noted 1a, 2a, 3a respectively for sites 1, 2 and 3) and in (noted 1b, 2b and 3b respectively for sites 1, 2 and 3) the gravely and concretion-rich horizon. Piezometers were made of a strainer (20 cm height) in order to collect free water circulating in the soil horizon. Soil solution samples were collected from March 2004 to May 2006 (every 15 days) during the soil saturation period (i.e. from November to May). In 2004, the first campaign was only made from March in order to wait for the soil to reach equilibrium. Bulk and filtered water were sampled to study both the particulate and the dissolved phases. The concentrations of the particulate fraction were determined by subtracting concentration measured in the bulk solution from concentration measured in the dissolved fraction. Soil waters were filtered in the field through 0.45 μm membrane filters (acetate of cellulose) with a frontal-flow system in order to separate dissolved and particulate fractions. Prior to use, each membrane was rinsed with deionized water (18 M Ω) and then with the sample. Filtered and bulk water samples were acidified to pH $\approx$ 2 with Suprapur[®] grade nitric acid for aliquots intended for cation, phosphorus, dissolved silica, TOC, DOC and trace metal analysis. The samples were stored in previously washed polypropylene containers. Physico-chemical parameters (temperature, pH and electrical conductivity C) were measured in the field. Alkalinity was measured the same evening by the Gran method (Gran, 1950) with a HCl solution. HCO₃⁻ concentrations were calculated considering alkalinity mainly due to carbonate. Total organic carbon (TOC, on unfiltered water samples) and dissolved organic carbon (DOC) were determined by using a carbon analyzer (Shimadzu TOC-V_{CSH}, NPOC method). Particulate organic carbon (POC) was obtained by difference between TOC and DOC. Ca and Mg, in the bulk and filtered waters (0.45 μm), were determined by flame atomic absorption spectrometry, and Na and K by flame atomic emission spectrometry. Chloride, fluoride, nitrate and sulfate, in the filtered waters were measured by ionic chromatography, total and dissolved phosphorus and silica by molecular spectrometry.

Fe and Mn, in the bulk and filtered waters were measured by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Trace elements (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and U), in the different fractions, were measured by ICP-MS. Bulk solutions were analyzed by ICP-MS after successive HNO₃ digestions in order to destroy organic matter and to dissolve amorphous particles. However, the clayey fraction and other silicates have not been destroyed. Thereby, particulate fraction corresponds to amorphous particles (plus carbonates) and ions adsorbed on the clay minerals.

All samples exhibited imbalances lower than 10%.

Blank filters were run out in the field to check for possible contamination. Deionized water passed through filters was also analyzed. Blank tests showed that the filtration introduces insignificant levels of contamination for all the elements of interest.

4. Results

4.1. Major elements and nutrients

In the dissolved fraction, wide ranges of concentrations are recorded for the three sites from 2004 to 2006 for major- and minor-elements (Table 1). In 1a and 1b, low conductivities (81 ± 19 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 80 ± 26 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectively), low and stable major element concentrations and low nutrient (nitrate, phosphorous and silica) concentrations are observed. For the site 2, conductivities are higher (271 ± 54 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in 2a and 200 ± 94 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in 2b) and important variations of nutrient concentrations are noticed. In 3a and 3b, conductivities are the highest (278 ± 93 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in 3a and 317 ± 129 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in 3b) and important variations of major elements and nutrients are observed.

Concentrations of major cations do not differ a lot from a site to another excepted Ca²⁺ contents which is higher in 1a and 1b (Fig. 2). This Ca-rich content could be explained by the origin of colluvial materials (amphibolites). This result may evidence that water circulating in the sites 2 and 3 does not come mainly from the top but from the side.

For each piezometer, the cation concentrations do not show important time evolutions. Results on the anion distribution are different (Table 2). Strong time variations are observed for (i) HCO_3^- , mainly in 3a and 3b, and (ii) NO_3^- and $\Sigma(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ in 2a, 2b, 3a and 3b. For 3b in 2005, HCO_3^- concentrations are high (3.70 ± 0.23 mM), and there is no correlation between HCO_3^- and Ca^{2+} . Because waters circulate on crystalline rocks, HCO_3^- cannot originate from bedrock weathering. During this period, concentrations of some other elements (Ca, Na, Mn and Fe) are high too. Calculations show that soil solutions are in a thermodynamic equilibrium with a pCO_2 (5.11×10^{-2} atm in 2005) higher than medium pCO_2 (2004-2006, 1.72×10^{-2} atm).

For sites 2 and 3 NO_3^- concentrations present time variations (Table 2). High decreases are observed during the spring, which could be explained by vegetation assimilation, absorption and/or denitrification process.

Table 1: Analytical results (mean, min, max and median) for samples from 1a, 1b, 2a, 2b, 3a and 3b in the dissolved phase.

		T°C	pH	C	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₄ SiO ₄	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	ΣPO ₄	F ⁻
				μS/cm	mM	mM	μM	mM	μM	mM	μM	μM	μM	μM	μM
1a	Mean	9.0	6.25	79	0.71	0.15	7.03	0.24	62.1	0.18	29.0	22.0	14.4	0.65	7.0
	Min - Max	3.1 - 14.3	5.57 - 6.60	62 - 100	0.41 - 1.03	0.12 - 0.18	2.20 - 12.50	0.16 - 0.33	42.8 - 86.8	0.16 - 0.22	8.8 - 65.6	3.5 - 38.2	1.5 - 32.0	0.28 - 0.87	5.2 - 8.4
	Median	9.5	6.32	81	0.79	0.15	6.61	0.23	63.5	0.17	15.6	26.5	11.6	0.70	7.2
1b	Mean	7.2	5.93	85	0.81	0.16	4.54	0.26	67.1	0.19	22.9	18.2	9.8	0.59	5.9
	Min - Max	1.6 - 13.5	5.56 - 6.62	54 - 106	0.46 - 1.13	0.14 - 0.20	2.64 - 8.09	0.15 - 0.37	38.5 - 89.5	0.15 - 0.26	8.3 - 65.1	4.3 - 41.0	0.0 - 32.0	0.34 - 0.70	3.7 - 7.7
	Median	7.0	5.85	87	0.86	0.16	4.17	0.28	67.9	0.18	11.9	15.0	10.1	0.61	6.1
2a	Mean	9.1	6.60	289	1.10	0.99	1.12	0.45	267.7	0.17	621.5	275.4	260.5	0.55	5.4
	Min - Max	1.8 - 14.0	5.91 - 7.25	217 - 525	0.60 - 1.70	0.91 - 1.17	0.00 - 3.14	0.40 - 0.56	211.0 - 321.0	0.14 - 0.27	222.3 - 972.3	205.7 - 309.0	0.9 - 970.0	0.43 - 0.65	3.5 - 7.5
	Median	9.1	6.66	265	1.09	0.99	0.78	0.43	258.5	0.18	748.0	274.0	55.1	0.57	5.3
2b	Mean	9.8	6.55	248	1.52	0.94	7.46	0.38	352.2	0.33	376.1	228.9	129.6	0.47	11.5
	Min - Max	3.7 - 15.3	6.09 - 7.08	106 - 295	0.81 - 2.11	0.79 - 1.09	0.59 - 43.30	0.25 - 0.50	259.8 - 456.0	0.22 - 0.54	97.4 - 614.0	170.0 - 321.0	5.6 - 500.0	0.00 - 0.71	7.6 - 18.3
	Median	9.4	6.59	260	1.60	0.93	2.89	0.38	346.5	0.31	425.5	226.5	72.5	0.52	10.5
3a	Mean	7.7	6.76	295	2.19	0.89	38.82	0.61	447.0	0.14	351.0	253.5	10.6	0.51	10.0
	Min - Max	1.2 - 15.5	6.25 - 7.40	185 - 372	1.13 - 3.88	0.61 - 1.02	3.90 - 90.30	0.46 - 0.86	274.0 - 657.0	0.10 - 0.21	34.0 - 686.0	37.0 - 553.0	0.0 - 29.0	0.00 - 0.85	8.0 - 12.7
	Median	6.8	6.86	306	1.75	0.92	30.57	0.51	390.9	0.12	471.0	169.0	3.4	0.55	9.7
3b	Mean	10.1	7.04	322	2.60	0.96	17.37	0.62	570.1	0.24	325.0	222.7	21.0	0.44	16.8
	Min - Max	3.3 - 20.0	6.69 - 7.54	188 - 446	1.15 - 3.92	0.64 - 1.19	3.10 - 58.40	0.46 - 0.91	278.0 - 938.0	0.13 - 0.67	61.0 - 696.0	56.1 - 548.0	0.0 - 148.7	0.00 - 0.60	10.7 - 25.9
	Median	9.1	7.00	308	2.40	0.94	12.80	0.52	512.6	0.21	260.4	182.0	5.7	0.48	16.3

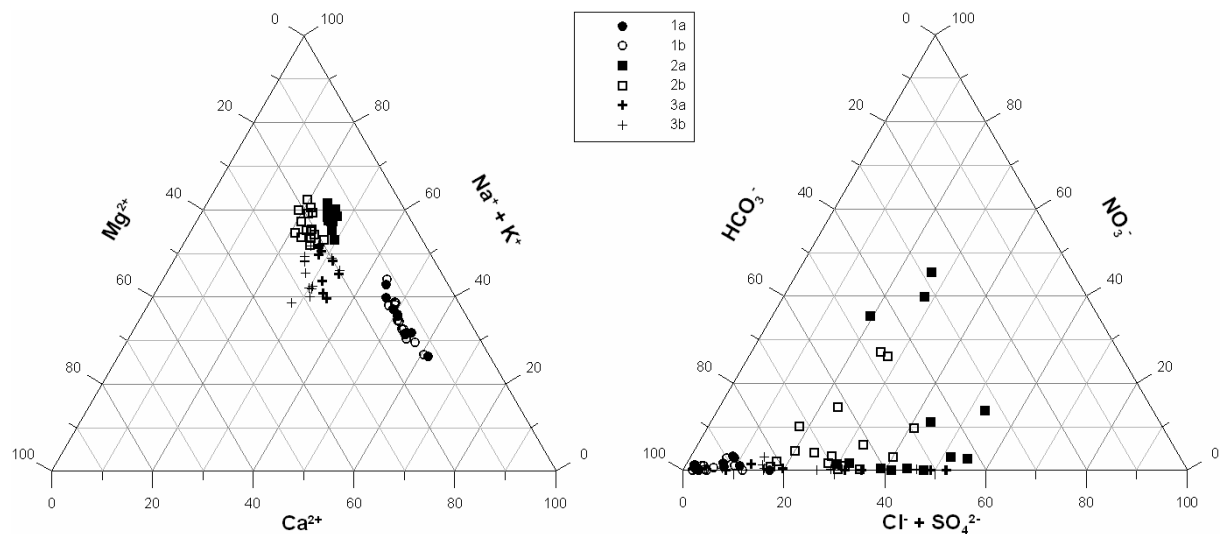


Figure 2: Anion and cation distribution (expressed in % mol/L) in the three soil solution sites from 2004 to 2006.

Table 2: Concentrations of HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Mn and Fe in the dissolved fraction for each year.

		HCO_3^- mM	Cl^- μM	SO_4^{2-} μM	NO_3^- μM	Mn μM	Fe μM
2a	2004	1.33 $\pm$ 0.18	332.5 $\pm$ 38.5	269.5 $\pm$ 7.5	30.0 $\pm$ 1.1	0.09 $\pm$ 0.06	0.14 $\pm$ 0.04
	2004-2005	1.35 $\pm$ 0.36	597.3 $\pm$ 375.0	256.4 $\pm$ 50.7	395.4 $\pm$ 381.2	0.96 $\pm$ 0.88	1.41 $\pm$ 0.98
	2005-2006	0.96 $\pm$ 0.36	607.0 $\pm$ 349.0	289.5 $\pm$ 19.5	485.4 $\pm$ 484.6	1.08 $\pm$ 1.02	1.59 $\pm$ 1.25
2b	2004	1.59 $\pm$ 0.26	414.5 $\pm$ 105.5	181.0 $\pm$ 11.0	75.0 $\pm$ 51.0	9.60 $\pm$ 9.59	1.25 $\pm$ 1.15
	2004-2005	1.84 $\pm$ 0.27	361.7 $\pm$ 252.3	229.7 $\pm$ 36.7	121.2 $\pm$ 101.6	2.65 $\pm$ 2.50	1.32 $\pm$ 0.96
	2005-2006	1.42 $\pm$ 0.60	340.7 $\pm$ 243.3	248.5 $\pm$ 72.5	252.8 $\pm$ 247.2	4.69 $\pm$ 4.59	0.97 $\pm$ 0.46
3a	2004	1.76 $\pm$ 0.01	77.5 $\pm$ 17.5	136.0 $\pm$ 33.0	14.5 $\pm$ 14.5	0.81 $\pm$ 0.47	1.10 $\pm$ 1.00
	2004-2005	3.48 $\pm$ 0.41	323.6 $\pm$ 289.6	85.4 $\pm$ 48.4	19.1 $\pm$ 0.4	14.62 $\pm$ 4.09	7.02 $\pm$ 1.78
	2005-2006	1.43 $\pm$ 0.30	578.5 $\pm$ 107.5	436.0 $\pm$ 117.0	2.4 $\pm$ 1.0	0.87 $\pm$ 0.68	1.77 $\pm$ 0.49
3b	2004	1.75 $\pm$ 0.05	93.0 $\pm$ 32.0	144.5 $\pm$ 37.5	14.0 $\pm$ 14.0	1.16 $\pm$ 1.01	1.29 $\pm$ 1.19
	2004-2005	3.70 $\pm$ 0.23	337.4 $\pm$ 239.4	122.8 $\pm$ 66.7	83.7 $\pm$ 65.1	29.71 $\pm$ 8.47	21.60 $\pm$ 21.50
	2005-2006	1.90 $\pm$ 0.75	439.7 $\pm$ 256.3	356.1 $\pm$ 191.9	2.9 $\pm$ 2.9	6.68 $\pm$ 4.92	2.89 $\pm$ 1.58

4.2. Fe, Mn, Al, Si and organic matter

For each piezometer, results on soluble/particulate form distributions (Table 3) show that Fe (excepted in 1a) and Al are mainly associated with particles, whereas Mn, Si and organic matter distributions evidence an ubiquitous behavior. The particulate phases in the soil waters are rich in Fe, Al and Si. Composition of particles varies according to piezometer and time. In the sites 1 and 3 particles are Si-richer. Si content increases from March 2004 to May 2006 at the expense of Fe and Al contents in all sites.

In the dissolved and particulate fraction, Al is not linked to Si (no correlation between these elements is recorded), pointing out that Al is not be specifically included in aluminosilicate mineral structures but could be mainly in the form of Al oxyhydroxides.

Correlations between Al, Fe, Mg and POC are observed in the particulate fraction. These relationships will be discussed here above site by site.

In the dissolved fraction, a specific behavior of Fe and Mn is recorded in 3b. In January 2005, soil waters exhibited a high Fe and Mn dissolved concentrations with a maximum of 4.31×10^{-5} and 3.82×10^{-5} mol/L respectively (Table 3). This result shows that the soil solutions were more reductive during this period.

Table 3: Concentrations of Al, Mn, Fe, Si and organic matter in the dissolved and particulate fraction for each piezometer (expressed as mol/L of solution).

		Al diss μM	Al part μM	Al part %	Mn diss μM	Mn part μM	Mn part %	Fe diss μM	Fe part μM	Fe part %	Si diss mM	Si part mM	Si part %	DOC mg/L	POC mg/L	POC %
1a	mean	2.74	184.3	88.3	1.28	2.05	48.1	2.17	90.2	75.6	0.18	0.32	55.6	11.2	1.4	13.2
	min	0.28	5.6	62.5	0.08	0.08	6.5	0.10	1.53	37.4	0.16	0.03	12.5	4.9	0.0	0.0
	max	9.99	693.8	100.0	2.60	8.74	97.8	5.20	341.0	99.9	0.22	0.60	77.0	17.5	6.1	55.8
	median	1.76	26.5	95.3	1.24	0.48	49.2	2.39	7.34	78.6	0.17	0.36	68.5	10.9	0.6	3.6
1b	mean	1.59	149.8	95.6	3.19	2.21	34.7	1.59	159.4	87.6	0.19	0.37	58.1	10.8	1.6	14.8
	min	0.27	13.9	83.7	0.25	0.06	1.6	0.10	2.26	61.5	0.15	0.00	0.0	4.7	0.0	0.0
	max	4.89	769.1	100.0	8.10	11.00	76.5	2.82	1010.0	99.9	0.26	0.73	80.5	21.8	4.4	44.3
	median	1.06	74.3	98.5	2.42	1.80	36.5	1.40	29.71	95.4	0.18	0.41	68.8	10.5	1.6	14.0
2a	mean	1.89	101.5	95.7	0.53	0.77	61.0	1.18	39.81	93.3	0.17	0.24	41.1	9.8	3.2	22.6
	min	0.10	25.4	82.9	0.03	0.00	0.0	0.10	8.27	75.2	0.14	0.00	0.0	4.3	0.0	0.0
	max	5.85	305.7	99.9	2.10	1.97	98.2	2.84	130.0	99.9	0.22	0.66	81.7	18.3	10.5	50.4
	median	1.09	77.3	98.4	0.12	0.52	72.8	1.18	29.8	96.2	0.18	0.10	38.4	8.5	2.5	26.6
2b	mean	0.96	1033.8	99.7	2.98	5.73	61.8	1.06	466.7	99.0	0.33	0.62	50.1	12.7	10.0	38.1
	min	0.10	61.7	99.3	0.01	0.20	4.8	0.10	22.68	96.5	0.22	0.01	3.7	5.4	0.0	0.0
	max	2.88	3999.0	100.0	19.20	31.10	99.9	2.40	4185.0	100.0	0.54	2.45	90.8	27.2	41.0	75.7
	median	0.89	258.1	99.7	1.22	2.25	65.9	0.97	85.74	99.1	0.31	0.36	47.2	11.9	8.6	37.4
3a	mean	2.18	435.9	97.3	5.21	2.78	54.0	3.21	103.77	91.6	0.14	0.17	43.3	21.4	2.5	10.5
	min	1.31	32.3	94.5	0.18	0.55	4.0	0.10	13.82	76.4	0.10	0.01	2.6	15.8	0.0	0.0
	max	3.64	3199.0	99.9	18.70	10.18	96.8	8.80	620.0	99.9	0.21	0.40	79.8	33.5	8.7	35.3
	median	1.81	73.4	97.7	1.28	2.31	67.1	2.09	38.36	91.8	0.12	0.14	40.2	19.9	2.0	10.0
3b	mean	1.53	719.5	97.7	14.32	8.39	26.0	6.06	974.9	88.4	0.24	0.28	51.5	18.3	3.6	14.1
	min	0.26	29.1	91.8	0.15	0.00	0.0	0.10	3.85	46.3	0.13	0.00	0.0	11.4	0.0	0.0
	max	3.60	6466.4	99.9	38.18	64.88	97.6	43.10	11165.0	99.9	0.67	0.53	74.1	26.2	18.6	54.6
	median	1.07	64.0	99.2	7.63	2.31	16.5	2.25	57.52	90.0	0.21	0.25	57.3	17.0	1.6	8.2

4.3. Trace elements

Concentrations of trace elements are presented in Table 4.

Table 4: Concentrations of Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn and U in the dissolved and particulate fraction for each piezometer (express as mol/L of solution).

		Cd			Co			Cu			Cr			Ni			Pb		
		diss nM	part nM	part %	diss nM	part nM	part %	diss nM	part nM	part %	diss nM	part nM	part %	diss nM	part nM	part %	diss nM	part nM	part %
1a	mean	0.74	1.15	60.8	6.61	51.8	88.7	52.4	78.1	59.8	6.3	165.0	96.3	22.3	93.3	80.7	0.81	24.95	96.9
	min	0.25	0.02	7.4	1.43	2.4	62.7	37.7	0.5	1.3	2.9	6.4	68.8	16.3	1.2	6.8	0.09	1.31	93.6
	max	1.34	3.5	72.3	14.61	204.3	93.3	77.3	285.7	78.7	14.9	549.3	97.4	32.5	277.1	89.5	2.3	101.58	97.8
	median	0.72	0.62	46.3	4.92	9.1	64.9	52.1	19.5	27.2	5.0	29.2	85.4	21.8	21.4	49.5	0.62	4.82	88.6
1b	mean	0.57	1.15	66.9	16.97	60.6	78.1	39.3	78.5	66.6	4.2	162.8	97.5	25.7	84.0	76.6	0.5	24.26	97.9
	min	0.00	0.04	100.0	2.55	4.2	62.2	24.9	11.3	31.2	2.6	14.3	84.6	6.6	7.5	53.2	0.05	2.33	97.9
	max	1.05	4.1	79.6	58.33	324.3	84.7	56.4	356.3	86.3	9.1	826.2	98.9	86.7	409.0	82.5	1.22	117.08	99.0
	median	0.54	0.52	49.1	11.74	29.2	71.3	39.0	45.7	53.9	4.1	89.1	95.6	22.2	41.0	64.9	0.43	14.6	97.1
2a	mean	0.67	0.79	54.1	4.16	34.5	89.2	30.4	51.9	63.1	5.9	93.1	94.0	12.2	72.0	85.5	0.36	14.27	97.5
	min	0.25	0.00	0.0	1.56	8.7	84.8	21.2	11.4	34.9	3.3	23.9	87.9	7.9	9.3	54.1	0.02	3.84	99.5
	max	1.35	5.31	79.7	8.49	88.0	91.2	37.2	122.3	76.7	9.5	231.4	96.1	19.3	234.7	92.4	0.96	29.15	96.8
	median	0.65	0.52	44.4	3.39	27.5	89.0	28.9	46.3	61.6	5.4	76.0	93.4	10.8	60.8	84.9	0.26	11.64	97.8
2b	mean	0.86	5.38	86.2	11.33	316.5	96.5	29.5	464.5	94.0	3.8	962.0	99.6	13.2	452.3	97.2	0.46	138.73	99.7
	min	0.00	0.09	100.0	0.96	17.5	94.8	11.2	26.8	70.5	1.8	55.4	96.8	6.9	30.9	81.7	0.02	8.44	99.8
	max	2.35	34.95	93.7	78.88	1220.6	93.9	101.9	1654.0	94.2	5.9	3881.8	99.8	33.2	1719.1	98.1	1.71	524.81	99.7
	median	0.54	0.99	64.7	4.94	96.4	95.1	23.4	141.2	85.8	3.4	281.1	98.8	11.2	176.3	94.0	0.25	43.52	99.4
3a	mean	0.63	1.39	68.8	16.47	55.8	77.2	52.7	70.1	57.1	16.8	288.1	94.5	45.1	113.7	71.6	1.14	43.85	97.5
	min	0.25	0.17	40.5	4.07	11.4	73.7	26.6	0.0	0.0	12.9	28.2	68.6	21.6	0.0	0.0	0.49	7.96	94.2
	max	1.28	5.65	81.5	46.99	242.2	83.8	74.0	386.4	83.9	22.4	1951.2	98.9	110.3	513.2	82.3	3.76	206.54	98.2
	median	0.47	0.71	60.2	7.17	26.6	78.8	54.0	25.7	32.2	16.1	66.4	80.5	35.0	63.2	64.3	0.95	17.41	94.8
3b	mean	0.38	2.31	85.9	48.2	180.6	78.9	32.4	226.4	87.5	11.4	561.2	98.0	40.5	269.4	86.9	0.71	107.41	99.3
	min	0.00	0.26	100.0	2.77	0.0	0.0	14.0	12.1	46.4	6.5	30.8	82.6	25.0	0.0	0.0	0.12	5.31	97.8
	max	1.06	15.47	93.6	136.9	1487.0	91.6	64.9	1805.2	96.5	18.4	4598.9	99.6	63.5	2105.0	97.1	1.7	710.23	99.8
	median	0.31	0.79	71.8	47.72	24.7	34.1	31.8	33.3	51.2	10.0	59.4	85.6	37.4	58.7	61.1	0.68	13.35	95.2
		Zn			U			Ba			Rb			Sr					
		diss nM	part nM	part %	diss nM	part nM	part %	diss nM	part nM	part %	diss nM	part nM	part %	diss mM	part mM	part %			
1a	mean	64.9	324.7	83.3	0.09	0.89	90.8	110.4	234.1	68.0	8.7	114.5	92.9	0.31	40.79	99.2			
	min	20.8	0.0	0.0	0.05	0.03	37.5	83.2	7.5	8.3	4.4	3.7	45.5	0.21	4.13	95.1			
	max	171.4	1138.1	86.9	0.16	3.37	95.5	158.5	785.1	83.2	12.9	387.3	96.8	0.45	129.25	99.7			
	median	51.5	79.7	60.7	0.08	0.16	66.7	111.9	49.2	30.5	9.3	20.9	69.2	0.33	15.81	98.0			
1b	mean	40.3	339.9	89.4	0.07	0.83	92.2	91.9	269.0	74.5	5.8	117.0	95.2	0.34	37.28	99.1			
	min	4.3	41.9	90.7	0.05	0.09	64.3	65.6	24.7	27.4	3.7	10.5	74.2	0.20	3.50	94.5			
	max	76.3	1615.0	95.5	0.09	4.06	97.8	117.7	1329.9	91.9	9.6	580.4	98.4	0.49	142.88	99.7			
	median	46.4	194.9	80.8	0.06	0.5	89.3	95.6	140.6	59.5	5.6	62.3	91.7	0.35	20.23	98.3			
2a	mean	46.2	209.6	81.9	0.06	0.63	91.3	195.4	178.9	47.8	2.8	53.3	94.9	0.61	31.31	98.1			
	min	13.6	3.7	21.4	0.04	0.15	78.9	167.7	47.3	22.0	1.5	14.4	90.7	0.51	0.00	0.0			
	max	190.5	469.4	71.1	0.08	1.79	95.7	259.5	361.3	58.2	4.5	141.3	96.9	0.76	124.09	99.4			
	median	28.9	216.8	88.2	0.06	0.51	89.5	184.9	141.8	43.4	2.9	43.5	93.8	0.60	24.94	97.7			
2b	mean	42.4	2065.9	98.0	0.18	5.87	97.0	134.1	1669.2	92.6	7.4	634.7	98.8	0.76	263.19	99.7			
	min	10.6	199.1	94.9	0.04	0.36	90.0	73.9	92.8	55.6	3.0	36.5	92.4	0.56	0.00	0.0			
	max	122.1	8411.2	98.6	0.66	21.06	97.0	195.9	6502.1	97.1	27.8	3022.2	99.1	0.97	840.0	99.9			
	median	33.0	573.3	94.6	0.13	1.81	93.3	130.9	517.5	79.8	5.6	182.8	97.0	0.76	77.3	99.0			
3a	mean	53.1	370.7	87.5	0.35	2.2	86.3	244.3	196.2	44.5	7.4	29.8	80.2	0.89	35.2	97.5			
	min	37.3	66.1	63.9	0.15	0.16	51.6	179.5	0.0	0.0	2.2	0.0	0.0	0.64	0.00	0.0			
	max	91.9	1877.3	95.3	0.73	14.21	95.1	297.2	384.7	56.4	15.7	55.5	78.0	1.23	78.82	98.5			
	median	47.1	139.8	74.8	0.2	0.67	77.0	259.8	153.5	37.1	5.9	25.4	81.1	0.80	27.93	97.2			
3b	mean	70.6	1016.6	93.5	1.08	6.01	84.8	234.8	1077.6	82.1	7.0	357.5	98.1	1.05	185.07	99.4			
	min	14.2	52.9	78.8	0.00	0.16	100.0	169.1	84.1	33.2	1.7	15.6	90.3	0.64	0.00	0.0			
	max	448.2	8766.5	95.1	4.28	53.27	92.6	333.5	7898.7	95.9	10.7	3132.3	99.7	1.59	1267.31	99.9			
	median	36.9	102.5	73.5	0.74	0.61	45.2	223.8	128.9	36.5	7.3	33.2	82.0	0.94	39.85	97.7			

4.3.1. Site 1

In the particulate fraction, three groups of trace elements can be distinguished. In 1a, Cr is linked to Al ($R^2 = 0.986$); Co, Pb and Zn are strongly linked to Fe ($R^2 = 0.999$; 0.992 and 0.992 respectively). In 1b, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, U and Zn are linked to Mg, Fe and Al (Table 5). No relationship between trace metals and organic matter is recorded.

In the dissolved fraction, we observed: (1) in 1a and 1b, some elements are linked to HCO_3^- ; the relationships are particularly significant for Ca ($R^2 = 0.726$ in 1a and 0.813 in 1b), Mg ($R^2 = 0.831$ in 1a and 0.902 in 1b), Sr ($R^2 = 0.868$ in 1a and 0.907 in 1b) and Ba ($R^2 = 0.874$ in 1a and 0.813 in 1b); (2) in 1a and 1b, Cr is linked to Al ($R^2 = 0.986$ and 0.906 respectively).

The correlations between HCO_3^- and some elements (Ca, Mg, Sr and Ba) could indicate that these elements are linked to carbonate dissolution.

Cr is linked to Al both in the dissolved and particulate fraction (1b).

In 1b, the similar behavior of Al, Fe and Mg suggest these elements are controlled by the same mechanism. If Al is present as Al oxyhydroxide, Fe as Fe oxyhydroxide, Mg as clay, which are particles exhibiting different properties, this result could also suggest the presence of mixed particle, which is corroborated by a link between Al and Mg ($R^2 = 0.978$).

The absence of correlation between organic matter content and trace metals could be attributed to the fact that the reactive fraction of the organic matter could not be assessed in the relationship (Harter, 1983; McBride et al., 1997).

Table 5: Correlations between trace metals and Al, Mg, Fe in 1b in the particulate phase. Trace metals are expressed in mol/L.

trace metal	best fit equation	correlation coefficient R^2
Co	$[\text{Co}] = 4.05\text{E-}4 [\text{Al}] - 7.94\text{E-}11$	0.993
	$[\text{Co}] = 1.35\text{E-}3 [\text{Mg}] + 3.51\text{E-}9$	0.948
	$[\text{Co}] = 4.15\text{E-}4 [\text{Fe}] + 1.27\text{E-}8$	0.987
Cr	$[\text{Cr}] = 1.07\text{E-}3 [\text{Al}] + 2.00\text{E-}9$	0.999
	$[\text{Cr}] = 3.64\text{E-}3 [\text{Mg}] + 1.12\text{E-}8$	0.979
	$[\text{Cr}] = 1.05\text{E-}3 [\text{Fe}] + 3.53\text{E-}8$	0.991
Cu	$[\text{Cu}] = 4.44\text{E-}4 [\text{Al}] + 1.21\text{E-}8$	0.990
	$[\text{Cu}] = 1.49\text{E-}3 [\text{Mg}] + 1.68\text{E-}8$	0.960
	$[\text{Cu}] = 4.41\text{E-}4 [\text{Fe}] + 2.59\text{E-}8$	0.979
Ni	$[\text{Ni}] = 5.24\text{E-}4 [\text{Al}] + 5.55\text{E-}9$	0.995
	$[\text{Ni}] = 1.77\text{E-}3 [\text{Mg}] + 1.06\text{E-}8$	0.972
	$[\text{Ni}] = 5.15\text{E-}4 [\text{Fe}] + 2.17\text{E-}8$	0.989
Pb	$[\text{Pb}] = 1.52\text{E-}4 [\text{Al}] + 1.55\text{E-}9$	0.996
	$[\text{Pb}] = 5.14\text{E-}4 [\text{Mg}] + 2.94\text{E-}9$	0.979
	$[\text{Pb}] = 1.48\text{E-}4 [\text{Fe}] + 6.25\text{E-}9$	0.986
U	$[\text{U}] = 5.34\text{E-}6 [\text{Al}] + 3.46\text{E-}11$	0.996
	$[\text{U}] = 1.82\text{E-}5 [\text{Mg}] + 8.34\text{E-}11$	0.985
	$[\text{U}] = 5.13\text{E-}6 [\text{Fe}] + 1.98\text{E-}10$	0.990
Zn	$[\text{Zn}] = 2.12\text{E-}3 [\text{Al}] + 2.16\text{E-}8$	0.994
	$[\text{Zn}] = 7.23\text{E-}3 [\text{Mg}] + 4.11\text{E-}8$	0.979
	$[\text{Zn}] = 2.03\text{E-}3 [\text{Fe}] + 8.68\text{E-}8$	0.988

4.3.2. Site 2

In the particulate fraction, six groups of trace elements can be distinguished. In 2a, Cr, Ni and U are linked to Al ($R^2 = 0.929$; 0.903 ; 0.934 respectively); Cd is linked to POC ($R^2 = 0.719$). In 2b, Co, Cu, Pb, U, Zn are linked to Mg (Table 6); Al, Cr, Cu, Ni, Pb, U are strongly correlated with Fe (Fig. 3); Co, Cr, Cu, Ni, Pb, U, Zn are linked to Al and POC (Table 7).

No relationship is noticed into the dissolved fraction.

In 2b, relationships between some trace elements and Mg and/or Al and Fe and/or POC suggest mixed particles made of a combination of clay + Al-Fe oxyhydroxide + POC more or less reactive are involved in the mobilization of these elements. Observed relationships between POC and Fe ($R^2 = 0.865$), Mg and Fe ($R^2 = 0.948$), Al and Mg ($R^2 = 0.978$) and POC and Al ($R^2 = 0.952$) corroborate this hypothesis.

No evidence of mixed particles is recorded in 2a.

Table 6: Correlations between trace metals and Mg in 2b soil solutions in the particulate phase. Trace metals are expressed in mol/L.

trace metal in 2b	best fit equation	correlation coefficient R^2
Co	$[\text{Co}] = 1.23\text{E-}3 [\text{Mg}] + 1.07\text{E-}8$	0.974
Cu	$[\text{Cu}] = 1.70\text{E-}3 [\text{Mg}] + 4.37\text{E-}8$	0.903
Zn	$[\text{Zn}] = 8.24\text{E-}3 [\text{Mg}] + 4.82\text{E-}8$	0.961
Pb	$[\text{Pb}] = 5.33\text{E-}4 [\text{Mg}] + 7.80\text{E-}9$	0.971
U	$[\text{U}] = 2.23\text{E-}5 [\text{Mg}] + 4.03\text{E-}10$	0.942

Table 7: Correlations between Al, POC and trace metals in 2b in the particulate phase. Trace metals are expressed in mol/L.

trace metals	best fit equation (Al)	correlation coefficient R^2 (Al)	best fit equation (POC)	correlation coefficient R^2 (POC)
Co	$[Co] = 3.14E-4 [Al] + 1.25E-8$	0.981	$[Co] = 7.61E-9 [POC] - 1.74E-9$	0.949
Ni	$[Ni] = 3.76E-4 [Al] + 5.46E-8$	0.980	$[Ni] = 1.19E-8 [POC] + 5.31E-9$	0.952
Cu	$[Cu] = 4.18E-4 [Al] + 3.86E-8$	0.994	$[Cu] = 1.29E-8 [POC] - 1.46E-8$	0.953
Zn	$[Zn] = 2.07E-3 [Al] + 3.52E-8$	0.989	$[Zn] = 4.85E-8 [POC] - 1.14E-8$	0.953
Pb	$[Pb] = 1.37E-4 [Al] + 6.88E-9$	0.994	$[Pb] = 3.27E-9 [POC] + 1.83E-9$	0.954
U	$[U] = 5.54E-6 [Al] + 3.47E-10$	0.994	$[U] = 1.36E-10 [POC] + 8.20E-11$	0.962
Cr	$[Cr] = 8.56E-4 [Al] + 5.50E-8$	0.993	$[Cr] = 2.39E-8 [POC] - 1.97E-8$	0.959

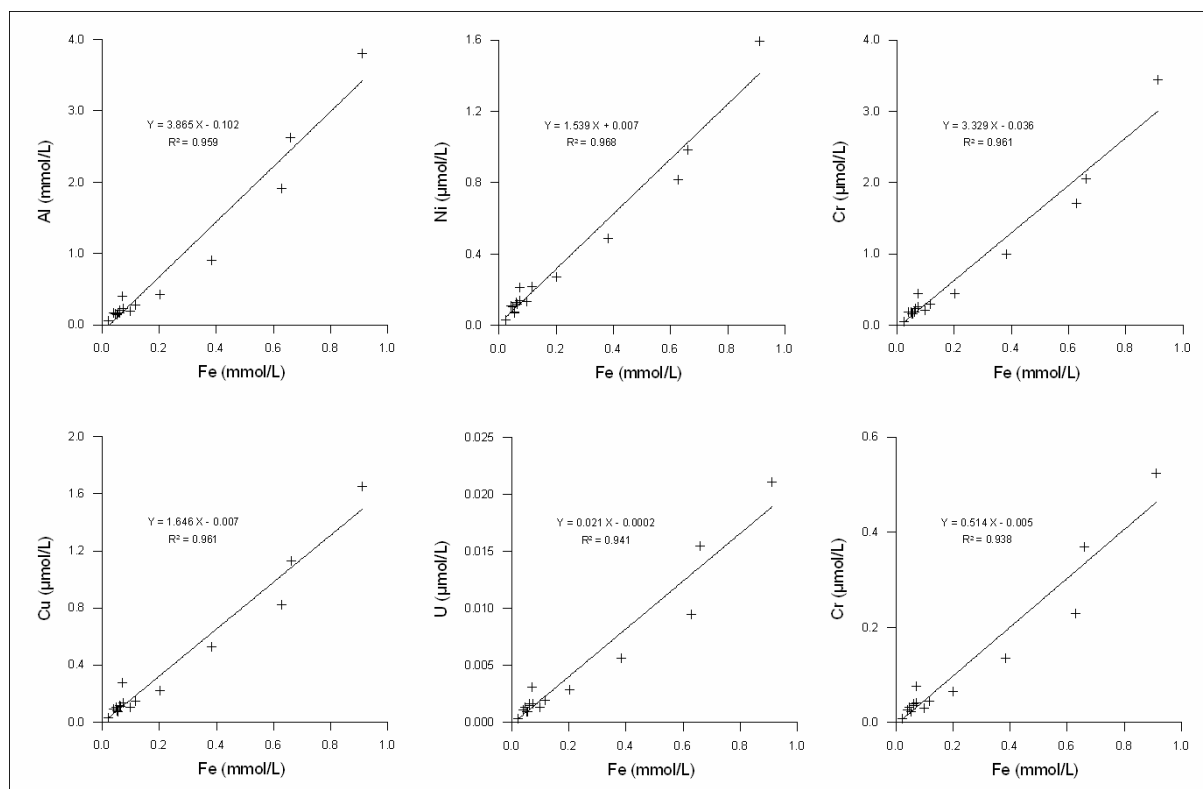


Figure 3: Correlations between some trace elements and iron in 2b soil solutions in the particulate phase.

4.3.3. Site 3

In the particulate fraction, the correlation diagrams allow to distinguish several groups of elements. In 3a, Pb and U are linked to Si ($R^2 = 0.850$ and 0.888 respectively); Al, Co and Cr are linked to Mg ($R^2 = 0.943$; 0.900 and 0.919 respectively); Co, Cr, Pb and Zn are strongly correlated with Al (Table 8). In 3b, no correlation between Si, Mg and metals is recorded; Co, Cr, Cu, Ni, U and Zn are linked to Fe (Fig. 4) and Al (excepted Ni) (Table 8); Cr and Cu are linked to POC ($R^2 = 0.980$ and 0.987 respectively).

Table 8: Correlations between trace metals and Al in 3a and 3b soil solutions in the particulate phase. Trace metals are expressed in mol/L.

trace metals	best fit equation in 3a	correlation coefficient R^2 in 3a	best fit equation in 3b	correlation coefficient R^2 in 3b
Co	$[Co] = 3.61E-4 [Al] - 2.59E-10$	0.950	$[Co] = 2.68E-4 [Al] + 7.24E-9$	0.977
Cr	$[Cr] = 9.12E-4 [Al] - 2.32E-9$	0.963	$[Cr] = 8.24E-4 [Al] + 2.65E-8$	0.986
Cu	-	-	$[Cu] = 3.54E-4 [Al] + 9.65E-9$	0.991
Pb	$[Pb] = 2.77E-4 [Al] - 1.59E-9$	0.875	-	-
U	-	-	$[U] = 8.12E-6 [Al] + 1.20E-10$	0.973
Zn	$[Zn] = 2.16E-3 [Al] - 1.35E-8$	0.973	$[Zn] = 1.25E-3 [Al] + 6.92E-8$	0.970

In the dissolved fraction, in 3a, Co and Mn are linked to Fe ($R^2 = 0.947$ and 0.964 respectively), and in 3b, Mn, Sr and U are linked to Ca and Mg (Table 9).

In 3a, some trace metals exhibit interaction with clay and Al oxyhydroxide where relationship between Al and Mg ($R^2 = 0.943$) is recorded in particles. In 3b, no interaction with clay is evidenced, even if relationships between POC and Fe ($R^2 = 0.985$) plus Al and Mg ($R^2 = 0.971$) are recorded, but interaction with Al and Fe oxyhydroxide plus POC is assessed. Here we can also assume mixed particles but with different composition according to horizon.

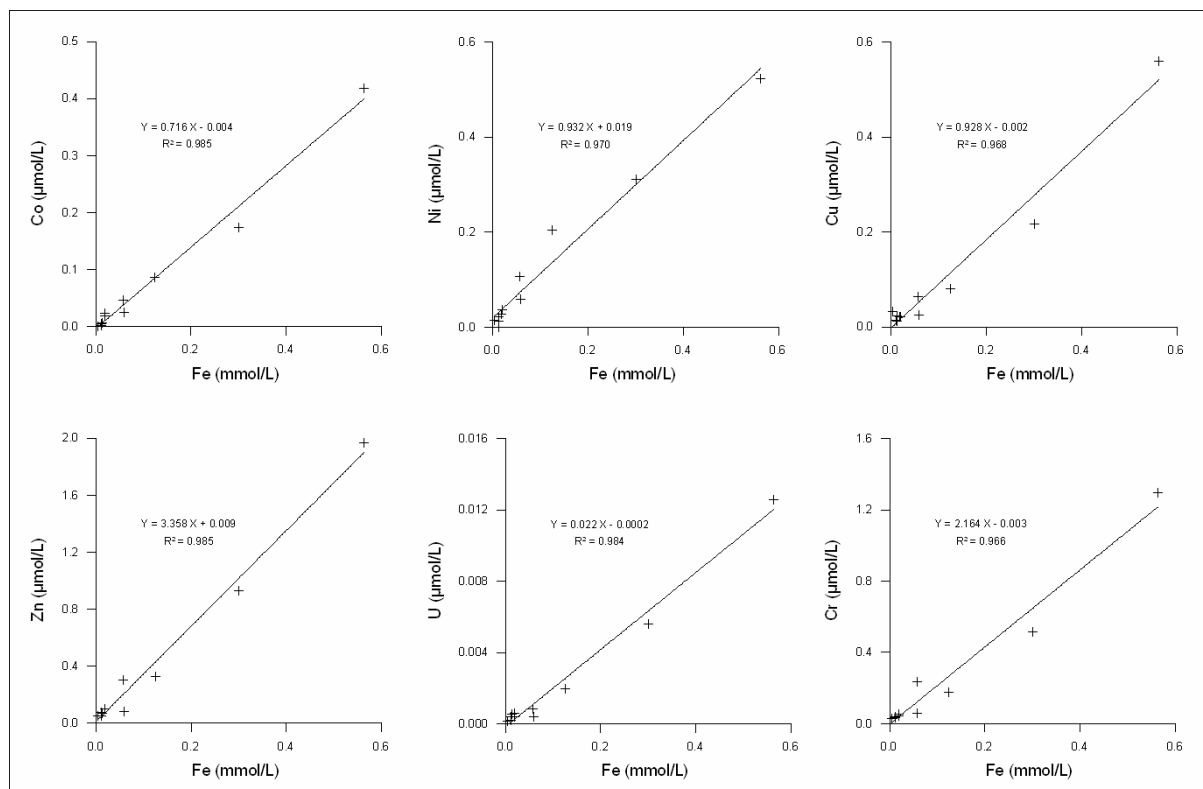


Figure 4: Correlations between some trace metals and iron in 3b soil solutions in the particulate phase.

Table 9: Correlations between elements (Mn, Sr and U) and Ca, Mg in 3b in the particulate phase. Trace metals are expressed in mol/L.

trace metals	best fit equation (Ca)	correlation coefficient R^2 (Ca)	best fit equation (Mg)	correlation coefficient R^2 (Mg)
Mn	$[Mn] = 7.87E-2 [Ca] - 3.48E-5$	0.955	$[Mn] = 6.21E-2 [Mg] - 2.11E-5$	0.844
Sr	$[Sr] = 1.64E-3 [Ca] + 2.70E-8$	0.919	$[Sr] = 1.36E-3 [Mg] + 2.76E-7$	0.899
U	$[U] = 6.76E-6 [Ca] - 2.91E-9$	0.849	$[U] = 5.20E-6 [Mg] - 1.69E-9$	0.758

5. Discussion

5.1. Chemical characteristics of soil solution and water circulation

Waters circulating in the sites 2 and 3 are more mineralized than that in the site 1. The soil solution composition seems to depend on the water residence time. For sites 2 and 3, the residence time and so the reaction time with minerals are more important. The Ca-rich content in the site 1 may evidence that water circulating in the sites 2 and 3 does not come mainly from the top but from the side.

Between March 2004 to May 2006, for sites 2 and 3, some compounds (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Fe, Mn) present important time evolutions.

Chloride and sulphate variation could be linked to the hydrodynamic of the system. Here the hydrodynamic of the soil solution is controlled both by the effective rainfall variations and vegetation uptake. During high rainfalls, transfer and dilution processes can occur. Autumn rainfall flushes

evaporated superficial waters. Winter rainfall involves an high decrease of some compound concentrations by dilution.

From November 2004 to May 2005, the high $p\text{CO}_2$ recorded in the site 3 may indicate that confined waters circulated in the studied horizon. This could be explained by a rising movement of the water table. This explanation has also been proposed by Alberic *et al.* (2008) on redox evidences.

The nitrate content diminution recorded in the site 2 and 3 in spring 2005 and 2006 may be linked to denitrification process because concentration of dissolved Fe and mainly dissolved Mn increase in the same time.

The subsurface water circulation is not in agreement with topography. The site 2 seems to receive mainly lateral waters. In the site 3 water may originate from the site 2, from the side, or from confined aquifer. Also, the evolution of trace element behavior upstream/downstream cannot be considered.

5.2. Range of the redox state of soil solutions

Redox reactions play an important role in the chemistry of natural water systems and influence the mobility and availability of many elements. Redox reactions are defined and measured by a potential (Eh or pe). In this work, the range of pe values in soil solutions was calculated in order to determine the oxidation degree of trace metals and to study the links between metals and Fe/Mn/Al oxyhydroxides. Temporary waterlogging of soils may cause the redox potential to decrease.

In the soil solutions, Fe and Mn are redox sensitive elements and can be used to evaluate the pe values, which were calculated by a pe-pH diagram, considering different redox couples and solids. Here we build pe-pH diagrams considering the following species: Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeOOH and Mn^{2+} , MnO_2 . For the Fe pe-pH diagram, we have considered that soluble Fe was at equilibrium with FeOOH ($pK_s = -1$, Michard, 1989) and not with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ because of Fe-minerals (mainly goethite) present in the studied soil (Cornu *et al.*, 2005) (for Fe(III) solid). The highest calculated pe values for Fe and Mn are +1.3 and +2.2 respectively and the lowest are -6.0 and -2.5 respectively. For all piezometers, Mn pe calculated values are higher than Fe pe ones. Differences of up to 1.2-2.5 (pe) are observed between Fe and Mn redox couples, pointing out a disequilibrium in the soil solutions. The redox reaction rates are commonly slow. In this dynamic system where several redox reactions can occur simultaneously, redox species can hardly reach an equilibrium. Nevertheless, these calculation allow to have information about a range of the redox state of soil solutions.

The pe ranges are different for each piezometer (Fig. 5), but correspond to anoxic solution (pe values $< +2.5$) from November to May (for each year). When $pe < 0$, electrons are available for sulphate reduction. In this case, typical products in soil solution are H_2S , bisulphide (HS^-) or thiosulphates ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) ions. However, in the field, the typical smell of these products was only present for site 3. The pe values for site 3 are lower than for site 2 and than for site 1. At upstream (site 1), waters are recently infiltrated and contain a few oxygen. Then, during the water circulation in soil (site 2 and then site 3), various reactions occur, oxygen content decrease strongly and pe values decrease as well.

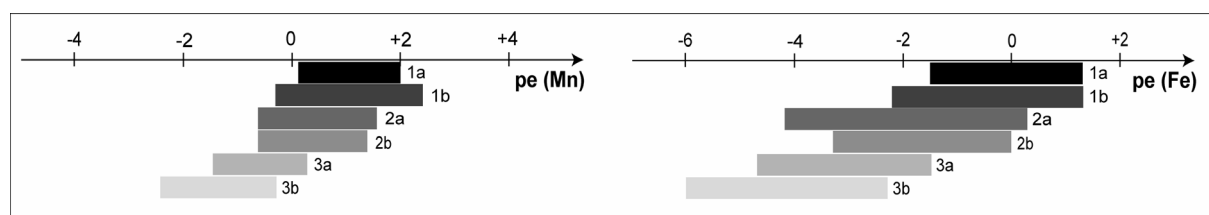


Figure 5: pe range calculated for the soil solutions from the six piezometers (see text for explanation).

5.3. Behaviour of trace elements

Binary correlation allows to evidence main mechanism. If several mechanisms with the same importance regulate the behavior of an element, these cannot be identified.

At a global scale, various behaviors are highlighted, notably: (i) good correlations between Co and Mn in the soluble phase (Fig. 6a), (ii) strong correlations between U and Fe in the particulate phase (Fig. 6b), (iii) some trace metals are mainly associated with particles (Table 4), (iv) very few correlations are noticed in the dissolved fraction.

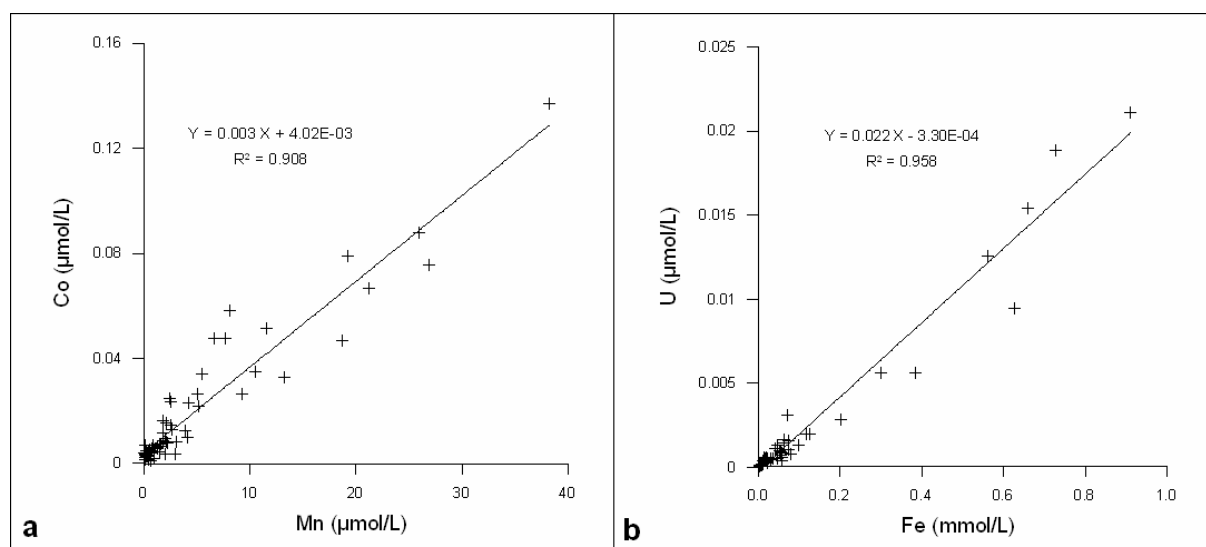


Figure 6: a) Correlations between Co and Mn in the soluble phase (piezometers 1a, 1b, 2a, 2b, 3a and 3b). b) Correlations between U and Fe in the particulate phase (piezometers 1b, 2a, 2b and 3b).

The relationship between Co and Mn reflects the well-known affinity and adsorption (or co-precipitation) of Co onto amorphous MnO_2 . This correlation results from the dissolution of manganese oxides bearing cobalt. Cobalt associated with Mn-oxide phases is probably released (or maybe reduced) when the oxides are reduced (Spencer *et al.*, 1972; Murray, 1975). Good correlations were also found between dissolved cobalt and dissolved manganese in aquatic systems by Lienemann *et al.* (1997). Most of the cobalt in the soils is contained in or associated with Mn in mineral form. Indeed, there is a large literature on the adsorption of cobalt by MnO_2 : in soils and sediments (Means *et al.*, 1978b; Alloway, 1990), in fresh waters (Hem *et al.*, 1985), in lakes (Balistrieri *et al.*, 1992) and in sea water (Knauer *et al.*, 1982; Hem *et al.*, 1985; Santschi, 1988; Shaw *et al.*, 1990). Studies of adsorption of Co(II) on synthetic birnessite have been carried out too by Crowther *et al.* (1983). They have proposed several mechanisms of cobalt incorporation into manganese-rich phases of minerals. In our soil solutions, coprecipitation and adsorption seem to be the mechanisms which explain the binding of Co with Mn.

Some authors showed a high sorptive capacity of Mn oxyhydroxides and MnO_2 towards some trace metals. In various natural settings (Jenne, 1968; Carpenter *et al.*, 1975; Robinson, 1981; Dillard *et al.*, 1982; Lind and Hem, 1993) and in a series of laboratory experiments, many metals are closely associated with Mn oxyhydroxides, for example: Zn (Balistrieri and Murray, 1986; Catts *et al.*, 1986; Hem *et al.*, 1987), Cu and Ni (Balistrieri *et al.*, 1986; Hem *et al.*, 1989), Cd (Hem *et al.*, 1991), Pb (Catts *et al.*, 1986); but also in deep-sea (Cu, Ni, Pb and Zn) (Thomson *et al.*, 1993), in sea water (Ni, Cu and V) (Shaw *et al.*, 1990) and as coating on quartz (Manceau *et al.* 2007). The importance of processes occurring at reaction sites on solid-phase surface in contact with Mn-bearing solutions has long been recognized, but these results are not observed here. In this work, redox equilibrium and oxidation kinetic of Mn should not be neglected together with the speciation of trace metals.

Good correlations between U and Fe in the particulate fraction are noticed, pointing out a specific behavior of these elements in this soil. Indeed, uranium transport is dominated by U sorbed to Fe oxyhydroxides which are $>0.45 \mu m$ in size. In spite of the dynamic redox environment expected in soil solution system (reductive conditions), this result shows that U seems to be both U(IV) and U(VI) species. Some authors (Ragnarsdottir and Charlet, 2000) showed that the most important species for near neutral waters are the uncharged $UO_2(OH)_2^0$ and $U(OH)_4^0$ species.

The trace metal concentration is governed by a number of interrelated processes, including inorganic and organic complexation, precipitation/dissolution reactions, adsorption/desorption reactions and redox reactions (Evans, 1989; Singh and Steinnes, 1994). Considering each piezometer, the following results are observed in the particulate fraction:

- Cr is linked to Al excepted in 1a;
- Co is linked to Fe/Al/Mg excepted in 2a;
- Cd is not linked to particle elements excepted POC in 2a;

- Cu is linked to Fe/Al/Mg excepted in 1a, 2a, 3a;
- Ni is linked to Fe/Al/Mg/POC excepted in 1a and 3a;
- Pb is linked to Fe/Al/Mg/POC excepted in 2a and 3b;
- Zn is linked to Fe/Al/Mg/POC excepted in 2a;
- U is linked to Fe/Al/Mg/POC and Si excepted in 1a.

These results exhibit the high impact of particles on the mobility regulation of these trace metals. In addition, they intend to assess the mixed nature of particles. If Al seems to be mainly as oxyhydroxides (no correlation with Si) its links with Mg suggest an association with clay mineral. This results is also observed for Fe. An adsorption of iron and aluminium oxyhydroxides can occur on clay minerals and involves various types of binding between metals (M^{n+}) and oxyhydroxides and/or clay minerals: (i) M^{n+} – Al/Fe oxyhydroxides, (ii) M^{n+} – clay minerals, and/or (iii) M^{n+} – Al/Fe oxyhydroxides – clay minerals. Some authors have provided evidence for similar mechanisms. Robinson (1981) showed that the chemical properties of the manganese oxides are associated with the clay minerals. Jenne (1968) noticed the probable occurrence of Fe and Mn oxides as partial coatings on other minerals (and notably clay minerals). Clay minerals and oxyhydroxide minerals have long been recognized as the mainly metal sorbents in soils (Jenne, 1968; Evans, 1989) and in aquatic systems (Förstner and Wittmann, 1979; Benjamin and Leckie, 1981; Bilinski *et al.*, 1991).

In the narrow range of calculated redox states, no difference is really noticed from site 1 to site 3, perhaps excepted for Cr and U in the particulate fraction.

Soil solutions were collected above and in the gravely and concretion-rich horizon, in order to assess the impact of the concretion-rich horizon on the distribution of trace metals in the soil waters. In this horizon, concretions are Fe- and Mn-rich coatings and can stabilize trace metals by adsorption or co-precipitation processes with Fe-Mn oxyhydroxides under oxidizing conditions (Jenne, 1968; Stumm and Morgan, 1996). When soils become reduced, trace metals (in form of soluble or particulate) can be released into the soil solution by reductive dissolution of Fe-Mn oxyhydroxides. In our study, for each site, much more correlations between Fe/Al/Mg and/or POC and trace metals are noticed in the concretion-rich horizon. This impact can be linked to (i) concretion composition or (ii) hydrodynamic (reaction time between water and soil due to porosity) and chemical reactivity of the solution circulating in.

7. Conclusions

This study highlights the distribution, behavior and controlling factors of some trace metals in unpolluted soil solutions of a planosolic horizon and enhanced our knowledge about these kind of solution. The relationships between the different parameters and trace metals are complex and can not be related to only one parameter. However, results show iron and aluminium oxyhydroxides, clay minerals and organic matter play an important role in trace metal distribution and mobility. In these weakly reductive waters, trace metals are mainly linked to particles. In addition, the concretion-rich horizon has an impact both on the trace element composition and on the particle composition. But this impact cannot be linked to the chemical distribution of the horizon.

Chemical speciation of trace metals will be addressed in two subsequent papers (Pelfrène *et al.* 2008, Pelfrène *et al.*, submitted). Interaction between dissolved organic matter and Cd, Cu, Pb and Zn will be introduced using differential pulse anodic stripping voltammetry. These trace metals have been chosen principally because of their various behaviors in the soil solutions.

Acknowledgments

This work was supported by Le Conseil Régional du Centre as part of the METALOE program. We gratefully acknowledge Martine Bouhnik-Le-Coz (CAREN Géosciences Rennes) for ICP-MS analysis and Mrs Narbone (IUT Tours) for a part of AAS and AES analysis.

References

Albéric, P., Vennink, A., Cornu, S., Bourennane, H., Bruand, A., 2008. A snapshot of the spatial distribution of soilwater solutes in a Planosol cover. Submitted to Eur. J. Soil Science.

- Alloway, B.J., 1990. Soil processes and the behaviour of metals. In: Alloway, B.J. (Ed.), Heavy metals in soils, Blackie, Glasgow and London, UK, pp. 7-28.
- Baize, D., 1989. Planosols in the "Champagne Humide" region, France. A multi-approach study. *Pédologie*, XXXIX-2, Ghent, pp. 119-151.
- Balistrieri, L.S., Murray, J.W., 1986. The surface chemistry of sediments from the Panama Basin: the influence of Mn oxides on metal adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2235-2243.
- Balistrieri, L.S., Murray, J.W., Paul, B., 1992. The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of lake Sammamish, Washington: response to seasonally anoxic conditions. *Limnol. Oceanogr.* 37, 529-548.
- Benjamin, M.M., Leckie, J.O., 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 78, 209-221.
- Bilinski, H., Kozar, S., Plavsic, M., Kwokal, Z., Branica, M., 1991. Trace metal adsorption on inorganic solid phases under estuarine conditions. *Mar. Chem.* 32, 225-233.
- Bourrié, G., Maître, V., Curmi, P., 1994. Mise en évidence de deux dynamiques saisonnières du fer dans les sols hydromorphes en climat tempéré. *C. R. Acad. Sci. Série II* 318, 87-92.
- Carpenter, R.H., Pope, T.A., Smith, R.L., 1975. Fe-Mn oxide coatings in stream sediment geochemical surveys. *J. Geochem. Explor.* 4, 349-363.
- Catts, J.G., Langmuir, D., 1986. Adsorption of Cu, Pb and Zn by $(\delta)\text{MnO}_2$: applicability of the site binding-surface complexation model. *Appl. Geochem.* 1, 255-264.
- Cornu, S., Deschatrettes, V., Salvador-Blanes, S., Clozel, B., Hardy, M., Branchut, S., Le Forestier, L., 2005. Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. *Geoderma* 125, 11-24.
- Crowter, D.L., Dillard, J.G., Murray, J.W., 1983. The mechanism of Co(II) oxidation on synthetic birnessite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1399-1403.
- Dillard, J.G., Crowther, D.L., Murray, J.W., 1982. The oxidation states of cobalt and selected metals in Pacific ferromanganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 755-759.
- Evans, L.J., 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1046-1056.
- Förstner, U. Wittmann, G.T.W., 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin.
- Gran, G., 1950. Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. *Acta Chem. Scand.* 4, 559-577.
- Harter, R.D., 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 47-51.
- Hem, J.D., Roberson, C.E., Lind, C.J., 1985. Thermodynamic stability of CoOOH and its coprecipitation with manganese. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 801-810.
- Hem, J.D., Roberson, C.E., Lind, C.J., 1987. Synthesis and stability of hetaerolite, ZnMn_2O_4 , at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1539-1547.

Hem, J.D., Lind, C.J., Roberson, C.E., 1989. Coprecipitation and redox reactions of manganese oxides with copper and nickel. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2811-2822.

Hem, J.D., Lind, C.J., 1991. Coprecipitation mechanisms and products in manganese oxidation in the presence of cadmium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2435-2451.

Jenne, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentration in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Gould, R.F. (Ed.) *Trace inorganics in water. Advances in Chemistry of Washington Series* 73, 337-387.

Knauer, G.A., Martin, J.H., Gordon, R.M., 1982. Cobalt in north-east Pacific waters. *Nature* 297, 49-51.

Lienemann, C.-P., Taillefert, M., Perret, D., Gaillard, J.-F., 1997. Association of cobalt and manganese in aquatic systems: chemical and microscopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1437-1446.

Lind, C.J., Hem, J.D., 1993. Manganese minerals and associated fine particulates in the streambed of Pinal Creek, Arizona, U.S.A.: a mining-related acid drainage problem. *Appl. Geochem.* 8, 67-80.

Manceau, A., Lanson, M., Geoffroy, N., 2007. Natural speciation of Ni, Zn, Ba and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 95-128.

McBride, M., Sauvé, S., Hendershot, W., 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 337-346.

Means, J.L., Crerar, D.A., Borcsik, M.P., Duguid, J.O., 1978b. Absorption of Co and selected actinides by Mn and Fe oxides in soils and sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1763-1773.

Michard, G., 1989. *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles*. Publisud, Paris.

Murray, J.W., 1975. The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 635-647.

Pelfrène, A., Gassama, N., Grimaud, D., 2008. Dissolved Cu(II) speciation in unpolluted soil solutions of a planosolic horizon. *Electroanalysis* 20, 841-850..

Pelfrène, A., Gassama, N., Grimaud, D., Gaspar-Cachorro, S., 2008. Determination of the potential complexation of Cd, Pb and Zn by organic ligands in unpolluted soil waters using differential pulse anodic stripping voltammetry. *European Journal of Soil Science*, submitted.

Quenardel, J.-M., Rolin, P., 1984. Paleozoic evolution of the Plateau d'Aigurande (NW Massif Central, France). In: Hutton, D.H.W., Sanderson, D.J. (Eds.), *Variscan tectonics in the North Atlantic region*. Geological Society of London, Spec. Pub., n°14, pp. 6-70.

Ragnarsdottir, K.V., Charlet, L., 2000. Uranium behaviour in natural environments. In: Cotter-Howells, J.D., Campbell, L.S., Valsami-Jones, E., Batchelder, M. (Eds.), *Environmental mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. The Mineralogy Society Series, 9, Great Britain and Ireland, pp. 245-289.

Robinson, G.D., 1981. Adsorption of Cu, Zn and Pb near sulfide deposits by hydrous manganese-iron oxide coatings on stream alluvium. *Chem. Geol.* 33, 65-79.

Salvador-Blanes, S., Cornu, S., Hardy, M., Gay-Ovejero, I., Deschatrettes, V., Baize, D., King, D., 2001. Influence des substrats et des formations de versant sur la variabilité spatiale des teneurs naturelles en chrome de sols issus de roches métamorphiques. *C. R. Acad. Sci. Paris* 332, 681-687.

Salvador-Blanes, S., 2002. Déterminisme de la distribution spatiale des éléments majeurs et traces dans les sols en contexte métamorphique (Plateau d'Aigurande, nord du Massif Central, France). Thesis of University of Tours. 274 p.

Santschi, P.H., 1988. Factors controlling the biogeochemical cycles of trace elements in fresh and coastal marine waters as revealed by artificial radioisotopes. *Limnol. Oceanogr.* 33, 848-866.

Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1233-1246.

Sigg, L., Stumm, W., Behra, Ph., 1992. *Chimie des milieux aquatiques*. Masson, Paris.

Singh, B.R., Steinnes, E., 1994. Soil and water contamination by heavy metals. In: Lal, R., Stewart, B.A. (Eds.) *Soil processes and water quality*, Boca Raton, London Lewis Publishers, pp. 233-271.

Spencer, D.W., Brewer, P.G., Sachs, P.L., 1972. Aspects of the distribution and trace element composition of suspended matter in the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 71-86.

Sposito, G., 1989. Electrochemical phenomena. In: Sposito, G. (Ed.) *The chemistry of soils*, Oxford University Press., New York, pp. 106-126.

Stumm, W., Morgan, J.J., 1970. *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley, London.

Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley, New York.

Thomson, J., Higgs, N.C., Croudace, I.W., Colley, S., Hydes, D.J., 1993. Redox zonation of elements at an oxic / post-oxic boundary in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 579-595.

ANNEXE 9 : Résultats analytiques du fractionnement physique

Teneurs en métaux traces et éléments majeurs (Al, Fe, Mn, Si) dans chaque fraction (totale, filtrée à 0,45 µm, filtrée à 0,1 µm et filtrée à 0,025 µm) déterminées par ICP-MS (sans tenir compte de la sensibilité de la mesure).

nd : non déterminé.

	Echantillons	Cd (M)	Co (M)	Cr (M)	Cu (M)	Ni (M)	Pb (M)	U (M)	Zn (M)	Al (M)	Fe (M)	Mn (M)	Si (M)
25/03/04	1a (total)	3,13E-09	1,36E-07	5,53E-07	2,55E-07	2,96E-07	5,82E-08	3,46E-09	9,35E-07	6,94E-04	3,41E-04	4,89E-06	2,36E-04
	1a (0,45)	2,51E-10	1,43E-09	4,10E-09	4,39E-08	1,90E-08	9,38E-11	9,15E-11	2,08E-08	2,80E-07	1,65E-07	1,06E-07	1,88E-04
	1a (0,10)	4,03E-10	2,10E-09	4,87E-09	3,88E-08	1,84E-08	1,60E-10	7,21E-11	1,32E-08	4,02E-07	2,19E-07	2,44E-07	1,61E-04
	1a (0,025)	5,74E-10	2,15E-09	5,51E-09	4,65E-08	2,25E-08	5,29E-10	7,18E-11	4,00E-08	4,21E-07	1,21E-07	5,78E-07	1,64E-04
	1b (total)	3,97E-09	2,08E-07	5,80E-07	2,72E-07	2,98E-07	8,39E-08	3,09E-09	1,24E-06	5,31E-04	1,01E-03	1,44E-05	3,26E-04
	1b (0,45)	3,15E-10	1,45E-08	3,03E-09	2,99E-08	1,26E-08	3,41E-10	7,48E-11	1,67E-08	5,31E-07	1,58E-07	3,38E-06	2,15E-04
	1b (0,10)	2,04E-10	1,25E-09	2,39E-09	2,75E-08	8,94E-09	5,57E-11	5,68E-11	5,03E-09	1,34E-07	1,03E-07	2,09E-06	1,88E-04
	1b (0,025)	8,59E-10	1,95E-08	3,80E-09	2,63E-08	2,36E-08	1,73E-10	6,47E-11	6,16E-08	2,59E-07	5,85E-07	1,12E-06	1,92E-04
	2a (total)	6,38E-09	5,98E-08	2,36E-07	1,57E-07	2,45E-07	2,83E-08	1,87E-09	4,93E-07	3,06E-04	1,30E-04	1,67E-06	2,31E-04
	2a (0,45)	1,07E-09	2,21E-09	4,47E-09	3,50E-08	1,05E-08	4,18E-10	7,34E-11	2,40E-08	7,61E-07	4,50E-07	3,52E-08	2,03E-04
	2a (0,1)	1,87E-09	1,83E-09	3,77E-09	2,96E-08	1,74E-08	2,51E-10	4,64E-11	2,41E-08	3,71E-07	3,00E-07	2,37E-08	1,90E-04
	2a (0,025)	1,64E-09	1,81E-09	2,86E-09	3,00E-08	1,49E-08	5,51E-10	4,50E-11	8,87E-08	5,94E-07	2,83E-07	5,74E-08	1,96E-04
	2b (total)	8,99E-09	7,44E-07	2,41E-06	1,16E-06	9,62E-07	4,08E-07	1,71E-08	5,26E-06	2,76E-03	4,18E-03	3,11E-05	1,17E-03
	2b (0,45)	7,47E-10	5,61E-10	2,84E-09	1,09E-08	3,72E-09	1,41E-10	6,85E-10	8,40E-09	2,13E-07	2,71E-07	8,85E-09	5,41E-04
	2b (0,1)	1,63E-09	9,61E-10	4,33E-09	1,11E-08	3,09E-08	1,01E-09	6,63E-10	3,29E-08	1,60E-06	6,60E-08	4,21E-08	4,73E-04
	2b (0,025)	1,19E-09	4,97E-10	4,39E-09	3,78E-09	5,69E-09	3,89E-10	6,97E-10	2,52E-08	3,12E-08	0,00E+00	1,55E-08	4,70E-04
	3a (total)	6,93E-09	2,46E-07	1,97E-06	4,36E-07	5,41E-07	2,08E-07	1,44E-08	1,92E-06	3,20E-03	6,21E-04	1,05E-05	2,64E-04
	3a (0,45)	1,28E-09	4,23E-09	1,84E-08	4,99E-08	2,81E-08	1,12E-09	2,00E-10	3,80E-08	1,43E-06	7,98E-06	3,40E-07	1,58E-04
	3a (0,1)	1,85E-09	2,40E-09	1,71E-08	5,01E-08	3,28E-08	3,48E-10	1,42E-10	4,47E-08	1,08E-06	4,47E-06	4,39E-08	1,39E-04
	3a (0,025)	2,10E-09	2,20E-09	1,71E-08	4,66E-08	3,51E-08	2,73E-10	1,42E-10	4,92E-08	7,81E-07	9,29E-07	1,81E-08	1,41E-04
	3b (total)	2,52E-09	6,09E-08	1,86E-07	1,10E-07	1,10E-07	4,81E-08	1,47E-09	4,00E-07	1,98E-04	3,27E-04	6,34E-06	3,48E-04
	3b (0,45)	1,06E-09	2,77E-09	1,45E-08	4,43E-08	2,85E-08	1,49E-10	2,78E-10	2,00E-08	2,59E-07	2,11E-06	1,44E-07	1,82E-04
	3b (0,1)	2,12E-09	3,44E-09	1,42E-08	3,98E-08	3,36E-08	1,49E-10	4,74E-10	1,06E-07	8,93E-07	2,23E-06	1,13E-07	1,72E-04
	3b (0,025)	6,58E-10	6,13E-09	1,74E-08	5,37E-08	3,70E-08	7,18E-10	2,45E-10	4,48E-08	8,83E-07	4,80E-06	6,38E-07	1,69E-04
20/04/04	1a (total)	2,09E-09	4,79E-08	1,51E-07	1,12E-07	1,53E-07	2,49E-08	9,23E-10	4,13E-07	1,43E-04	6,20E-05	1,96E-06	2,56E-04
	1a (0,45)	1,07E-09	1,44E-09	2,88E-09	4,40E-08	1,63E-08	3,55E-10	5,45E-11	8,75E-08	3,39E-07	9,89E-07	4,56E-07	2,24E-04
	1a (0,10)	5,44E-10	2,09E-09	2,32E-09	4,47E-08	1,68E-08	1,07E-10	4,76E-11	1,07E-07	2,44E-07	5,91E-07	3,87E-07	1,95E-04
	1a (0,025)	8,43E-10	2,11E-09	2,12E-09	3,88E-08	2,32E-08	9,04E-11	4,45E-11	1,14E-07	2,44E-07	1,10E-07	3,65E-07	1,85E-04
	1b (total)	5,15E-09	3,28E-07	8,29E-07	3,83E-07	4,16E-07	1,17E-07	4,12E-09	1,62E-06	7,69E-04	7,60E-04	1,36E-05	8,26E-04
	1b (0,45)	1,05E-09	4,14E-09	3,09E-09	2,65E-08	6,58E-09	4,89E-11	5,94E-11	4,28E-09	2,71E-07	1,35E-06	7,55E-06	2,58E-04
	1b (0,10)	9,13E-10	3,59E-08	1,55E-09	2,48E-08	2,31E-08	1,93E-10	4,20E-11	4,18E-08	1,75E-07	1,10E-07	6,80E-06	2,18E-04
	1b (0,025)	1,30E-09	3,99E-08	6,35E-10	2,23E-08	2,76E-08	2,69E-10	4,68E-11	5,80E-08	1,72E-07	6,80E-08	6,80E-06	2,17E-04
	2a (total)	1,34E-09	4,14E-08	1,17E-07	8,65E-08	8,33E-08	1,35E-08	6,50E-10	2,37E-07	1,32E-04	5,80E-05	6,68E-07	4,09E-04
	2a (0,45)	1,12E-09	1,56E-09	3,31E-09	2,63E-08	9,35E-09	6,64E-11	6,26E-11	2,01E-08	1,01E-07	1,70E-07	1,48E-07	2,16E-04
	2a (0,1)	2,83E-09	3,03E-09	3,27E-09	2,53E-08	1,45E-08	3,29E-11	5,73E-11	3,24E-08	3,06E-07	1,10E-07	2,26E-07	1,83E-04
	2a (0,025)	8,08E-10	3,22E-09	3,22E-09	2,61E-08	1,61E-08	1,79E-11	6,42E-11	3,92E-08	7,49E-07	1,00E-07	2,51E-07	1,83E-04
	2b (total)	2,58E-08	9,79E-07	2,05E-06	1,16E-06	1,00E-06	3,69E-07	1,57E-08	5,75E-06	2,62E-03	6,63E-04	1,51E-05	2,23E-03
	2b (0,45)	9,63E-10	9,56E-10	3,18E-09	3,10E-08	8,77E-09	3,00E-11	2,39E-10	2,76E-08	7,88E-08	2,40E-06	6,01E-07	3,56E-04
	2b (0,1)	2,01E-09	8,61E-10	2,50E-09	2,88E-08	1,82E-08	5,76E-10	2,75E-10	9,84E-08	7,31E-07	1,37E-06	3,99E-08	3,29E-04
	2b (0,025)	6,09E-10	5,89E-10	2,46E-09	2,52E-08	9,92E-09	2,91E-10	2,94E-10	3,43E-08	9,53E-08	5,09E-07	6,45E-08	3,27E-04
	3a (total)	1,86E-09	5,26E-08	1,37E-07	9,92E-08	9,65E-08	3,25E-08	9,50E-10	3,19E-07	1,51E-04	6,25E-05	3,89E-06	3,67E-04
	3a (0,45)	3,90E-10	5,97E-09	1,88E-08	5,40E-08	3,33E-08	7,16E-10	1,51E-10	3,73E-08	1,65E-06	2,09E-06	1,28E-06	1,03E-04
	3a (0,1)	1,01E-09	4,01E-09	1,95E-08	5,09E-08	7,99E-08	5,70E-10	1,46E-10	4,80E-08	1,40E-06	1,52E-06	1,37E-06	8,89E-05
	3a (0,025)	1,11E-09	4,01E-09	1,83E-08	5,99E-08	4,76E-08	4,04E-10	1,30E-10	7,75E-08	1,16E-06	1,35E-06	1,48E-06	8,65E-05
	3b (total)	1,79E-09	5,34E-08	2,52E-07	1,14E-07	1,43E-07	2,35E-07	1,02E-09	3,26E-07	1,62E-04	6,00E-05	3,68E-06	3,43E-04
	3b (0,45)	3,10E-10	7,74E-09	1,51E-08	5,03E-08	3,57E-08	5,26E-10	1,89E-10	2,53E-08	1,07E-06	2,48E-06	2,17E-06	1,31E-04
	3b (0,1)	1,75E-09	1,32E-08	1,55E-08	4,62E-08	4,09E-08	4,74E-10	1,43E-10	7,24E-08	1,12E-06	2,45E-06	2,07E-06	1,13E-04
	3b (0,025)	2,31E-09	1,34E-08	1,49E-08	5,44E-08	3,77E-08	2,45E-10	1,37E-10	4,94E-08	1,04E-06	2,00E-06	2,17E-06	1,08E-04
27/05/04	2b (total)	3,73E-08	1,30E-06	3,45E-06	1,76E-06	1,63E-06	5,26E-07	2,13E-08	8,53E-06	3,81E-03	9,13E-04	2,99E-05	2,70E-03
	2b (0,45)	2,35E-09	7,89E-08	5,85E-09	1,02E-07	3,32E-08	7,87E-10	2,25E-10	1,22E-07	2,88E-06	1,64E-06	1,92E-05	2,49E-04
	2b (0,1)	1,26E-09	2,78E-09	2,31E-09	6,58E-08	1,72E-08	2,17E-10	8,90E-10	2,52E-08	2,61E-07	8,95E-07	1,18E-05	2,64E-04
	2b (0,025)	1,69E-09	3,43E-09	1,60E-09	3,26E-08	1,41E-08	1,54E-10	1,45E-09	2,52E-08	4,31E-07	4,17E-07	1,30E-05	2,58E-04
26/11/04	2b (total)	9,99E-09	8,99E-07	3,88E-06	1,62E-06	1,73E-06	3,83E-07	1,92E-08	6,38E-06	4,00E-03	7,29E-04	1,01E-05	6,17E-04
	2b (0,45)	0,00E+00	4,50E-09	1,81E-09	2,29E-08	1,13E-08	2,53E-10	3,87E-10	2,52E-08	6,66E-07	9,61E-07	1,52E-06	4,01E-04
	2b (0,1)	0,00E+00	1,33E-08	1,72E-09	2,14E-08	1,51E-08	5,33E-10	3,77E-10	5,21E-08	1,68E-07	3,96E-07	2,29E-06	3,79E-04
	2b (0,025)	1,75E-10	9,18E-09	6,86E-10	3,86E-08	1,33E-08	1,03E-09	3,72E-10	9,60E-08	8,76E-08	3,58E-07	2,29E-06	3,28E-04
	3b (total)	1,60E-08	1,54E-06	4,61E-06	1,82E-06	2,13E-06	7,11E-07	5,33E-08	8,81E-06	6,47E-03	1,12E-02	1,02E-04	7,78E-04
	3b (0,45)	4,97E-10	4,96E-08	6,79E-09	1,58E-08	2,93E-08	6,81E-10	7,64E-09	3,90E-08	3,60E-06	1,12E-02	6,49E-05	2,50E-04

	Echantillons	Cd (M)	Co (M)	Cr (M)	Cu (M)	Ni (M)	Pb (M)	U (M)	Zn (M)	Al (M)	Fe (M)	Mn (M)	Si (M)	
12/01/05	1a (total)	3,79E-09	2,09E-07	5,29E-07	3,39E-07	2,99E-07	1,02E-07	2,50E-09	1,17E-06	5,50E-04	2,96E-04	1,08E-05	7,36E-04	
	1a (0,45)	2,91E-10	4,79E-09	6,16E-09	5,36E-08	2,40E-08	5,21E-10	8,10E-11	2,89E-08	2,83E-06	2,22E-06	2,06E-06	1,69E-04	
	1a (0,10)	6,01E-10	8,88E-09	5,32E-09	5,02E-08	3,00E-08	3,41E-10	7,96E-11	5,66E-08	1,14E-06	9,54E-07	2,63E-06	1,72E-04	
	1a (0,025)	4,31E-10	1,10E-08	4,91E-09	4,58E-08	3,38E-08	3,24E-10	7,91E-11	8,44E-08	3,43E-07	6,76E-07	2,40E-06	1,69E-04	
	1b (total)	1,51E-09	7,35E-08	1,71E-07	1,30E-07	1,06E-07	2,37E-08	8,33E-10	3,61E-07	1,74E-04	8,17E-05	4,75E-06	1,73E-04	
	1b (0,45)	0,00E+00	3,79E-09	4,73E-09	5,64E-08	2,57E-08	3,64E-10	5,95E-11	4,64E-08	1,68E-06	1,58E-06	2,95E-06	1,82E-04	
	1b (0,10)	7,15E-10	1,61E-08	3,88E-09	5,32E-08	3,23E-08	8,08E-10	5,97E-11	1,26E-07	6,87E-07	1,07E-06	2,50E-06	1,85E-04	
	1b (0,025)	9,67E-10	2,19E-08	3,73E-09	5,11E-08	3,05E-08	7,79E-10	6,70E-11	1,27E-07	3,00E-07	5,70E-07	2,72E-06	1,82E-04	
	2a (total)	4,73E-10	1,90E-08	6,16E-08	4,86E-08	4,07E-08	7,64E-09	3,82E-10	1,82E-07	8,75E-05	2,53E-05	1,96E-08	7,62E-04	
	2a (0,45)	7,72E-10	2,49E-09	4,01E-09	2,52E-08	1,54E-08	2,16E-10	6,63E-11	4,39E-08	1,65E-06	2,39E-06	1,01E-07	1,49E-04	
	2a (0,1)	9,16E-10	2,32E-09	3,13E-09	2,34E-08	9,11E-09	1,40E-10	4,58E-11	4,20E-08	1,63E-07	7,36E-07	8,29E-08	1,77E-04	
	2a (0,025)	8,83E-10	2,32E-09	2,69E-09	2,22E-08	1,44E-08	1,27E-10	4,53E-11	7,89E-08	1,08E-07	5,53E-07	1,54E-07	1,73E-04	
	2b (total)	6,30E-09	5,84E-07	1,71E-06	8,44E-07	8,28E-07	2,30E-07	9,69E-09	3,40E-06	1,92E-03	6,30E-04	1,23E-05	4,97E-04	
	2b (0,45)	1,65E-09	3,75E-09	2,93E-09	2,39E-08	1,22E-08	2,40E-10	2,22E-10	2,60E-08	1,49E-06	2,28E-06	2,05E-06	3,15E-04	
	2b (0,1)	1,99E-10	2,39E-09	1,86E-09	2,38E-08	1,22E-08	2,29E-10	1,12E-10	3,68E-08	2,00E-07	6,49E-07	2,27E-06	3,27E-04	
	2b (0,025)	1,81E-10	8,81E-09	1,10E-09	2,38E-08	1,22E-08	3,54E-11	1,23E-10	6,15E-08	8,67E-08	6,18E-07	2,05E-06	3,24E-04	
	3b (total)	4,91E-09	5,56E-07	1,31E-06	5,83E-07	5,86E-07	2,18E-07	1,69E-08	2,41E-06	1,58E-03	6,06E-04	4,57E-05	4,56E-04	
	3b (0,45)	0,00E+00	1,37E-07	9,95E-09	2,28E-08	6,35E-08	1,70E-09	4,28E-09	4,48E-07	1,62E-06	4,31E-05	3,82E-05	2,46E-04	
	3b (0,1)	0,00E+00	1,18E-07	1,62E-08	2,03E-08	5,91E-08	6,55E-10	4,18E-09	9,40E-08	3,29E-07	2,17E-05	3,78E-05	2,52E-04	
	3b (0,025)	2,50E-10	1,11E-07	2,02E-08	3,99E-08	6,35E-08	5,11E-10	4,12E-09	1,54E-07	6,08E-07	1,48E-05	3,69E-05	2,52E-04	
	09/02/05	1b (total)	1,48E-09	4,85E-08	9,61E-08	8,21E-08	7,51E-08	1,74E-08	5,98E-10	2,45E-07	8,61E-05	4,79E-05	3,91E-06	3,73E-04
		1b (0,45)	6,50E-10	1,52E-08	2,82E-09	3,01E-08	2,30E-08	2,57E-10	6,05E-11	4,99E-08	6,41E-07	1,08E-06	2,07E-06	1,67E-04
		1b (0,10)	6,08E-10	1,46E-08	2,41E-09	3,70E-08	2,30E-08	5,12E-10	6,73E-11	9,58E-08	3,97E-07	7,34E-07	2,56E-06	1,61E-04
		1b (0,025)	6,06E-10	1,44E-08	1,62E-09	4,01E-08	2,30E-08	5,81E-10	7,91E-11	1,09E-07	2,57E-07	5,31E-07	2,36E-06	1,61E-04
2a (total)		9,84E-10	4,76E-08	1,14E-07	8,30E-08	7,00E-08	1,95E-08	8,05E-10	2,61E-07	1,20E-04	5,64E-05	1,59E-06	8,05E-04	
2a (0,45)		4,36E-10	3,14E-09	6,13E-09	3,12E-08	9,24E-09	2,19E-10	6,12E-11	2,89E-08	7,81E-07	4,35E-07	8,95E-08	1,47E-04	
2a (0,1)		3,46E-10	2,74E-09	5,02E-09	2,71E-08	8,05E-09	1,08E-10	4,44E-11	2,83E-08	1,30E-07	1,94E-07	1,04E-07	1,57E-04	
2a (0,025)		3,29E-10	2,37E-09	4,67E-09	3,90E-08	1,18E-08	5,90E-10	5,70E-11	7,07E-08	2,80E-07	4,41E-07	9,11E-08	1,54E-04	
2b (total)		1,95E-09	1,47E-07	4,53E-07	2,41E-07	2,79E-07	6,63E-08	2,98E-09	9,62E-07	4,31E-04	2,02E-04	5,68E-06	4,49E-04	
2b (0,45)		5,13E-10	6,86E-09	3,10E-09	1,82E-08	7,88E-09	2,04E-10	1,31E-10	2,71E-08	4,40E-07	3,56E-07	1,51E-07	2,92E-04	
2b (0,1)		4,79E-10	6,82E-09	2,54E-09	1,44E-08	7,58E-09	1,56E-10	1,31E-10	2,44E-08	1,20E-07	3,40E-07	2,55E-06	2,91E-04	
2b (0,025)		3,12E-10	6,36E-09	1,88E-09	2,82E-08	1,11E-08	9,53E-10	1,31E-10	6,67E-08	1,20E-07	1,57E-07	2,53E-06	2,91E-04	
3b (total)		2,42E-09	2,49E-07	5,23E-07	2,30E-07	3,49E-07	9,18E-08	8,13E-09	9,46E-07	4,74E-04	3,02E-04	3,76E-05	4,40E-04	
3b (0,45)		6,37E-11	7,55E-08	6,48E-09	1,40E-08	3,74E-08	1,17E-10	2,51E-09	1,42E-08	3,54E-07	1,49E-06	2,69E-05	1,88E-04	
3b (0,1)		9,22E-11	8,48E-08	7,40E-09	1,12E-08	4,40E-08	3,79E-10	2,19E-09	3,50E-08	2,55E-07	2,91E-06	2,74E-05	1,85E-04	
3b (0,025)		1,13E-10	7,28E-08	7,12E-09	2,55E-08	3,95E-08	2,19E-10	2,02E-09	3,28E-08	2,55E-07	6,46E-07	2,56E-05	1,83E-04	
03/03/05		1b (total)	1,04E-09	4,10E-08	5,22E-08	6,18E-08	5,19E-08	7,76E-09	2,94E-10	1,77E-07	4,75E-05	2,30E-05	4,57E-06	6,10E-04
		1b (0,45)	5,39E-10	2,46E-08	2,61E-09	3,24E-08	2,26E-08	2,20E-10	5,82E-11	5,42E-08	7,02E-07	1,02E-06	2,42E-06	1,49E-04
		1b (0,10)	4,79E-10	2,38E-08	1,99E-09	2,80E-08	2,22E-08	1,25E-11	4,78E-11	6,56E-08	2,99E-07	4,29E-07	3,60E-06	1,58E-04
		1b (0,025)	4,74E-10	2,38E-08	2,03E-09	2,88E-08	2,12E-08	3,60E-10	4,81E-11	1,10E-07	1,87E-07	3,92E-07	4,07E-06	1,56E-04
		2a (total)	5,57E-10	2,85E-08	7,08E-08	5,78E-08	4,35E-08	1,03E-08	4,82E-10	2,44E-07	7,16E-05	3,04E-05	5,98E-07	1,93E-04
		2a (0,45)	2,47E-10	2,63E-09	4,77E-09	2,12E-08	7,85E-09	2,26E-11	4,72E-11	1,74E-08	6,35E-07	6,00E-07	3,06E-07	1,58E-04
		2a (0,1)	2,44E-10	2,73E-09	4,65E-09	1,85E-08	1,57E-08	6,90E-11	4,79E-11	2,78E-08	1,30E-07	5,05E-07	2,01E-07	1,58E-04
		2a (0,025)	8,67E-11	2,74E-09	3,81E-09	1,80E-08	2,02E-08	4,44E-11	5,43E-11	3,51E-08	9,07E-08	1,67E-06	3,08E-07	1,65E-04
	2b (total)	5,11E-10	2,29E-08	5,82E-08	3,99E-08	3,78E-08	8,46E-09	4,82E-10	2,19E-07	6,21E-05	2,35E-05	2,59E-06	3,32E-04	
	2b (0,45)	4,17E-10	5,33E-09	2,82E-09	1,31E-08	6,95E-09	2,13E-11	1,28E-10	2,00E-08	4,00E-07	8,17E-07	5,66E-07	3,20E-04	
	2b (0,1)	3,17E-10	5,33E-09	2,39E-09	1,37E-08	8,83E-09	1,26E-10	1,28E-10	3,41E-08	9,63E-08	4,77E-07	1,93E-06	3,05E-04	
	2b (0,025)	2,24E-10	5,33E-09	3,76E-09	2,22E-08	8,83E-09	2,38E-10	1,44E-10	5,52E-08	9,63E-08	4,38E-07	1,58E-06	3,09E-04	
	3a (total)	8,00E-10	5,71E-08	7,17E-08	4,91E-08	1,93E-07	1,60E-08	1,01E-09	2,10E-07	7,47E-05	4,02E-05	1,37E-05	1,39E-04	
	3a (0,45)	2,51E-10	3,29E-08	1,29E-08	7,40E-08	3,63E-08	5,73E-10	7,35E-10	6,97E-08	1,31E-06	5,39E-06	1,32E-05	1,19E-04	
	3a (0,1)	1,63E-10	3,29E-08	1,32E-08	4,04E-08	4,11E-08	5,74E-10	7,35E-10	7,52E-08	9,11E-07	4,59E-06	1,33E-05	1,24E-04	
	3a (0,025)	1,32E-10	3,07E-08	1,28E-08	4,03E-08	3,76E-08	1,17E-09	7,49E-10	1,34E-07	6,39E-07	3,87E-06	1,18E-05	1,27E-04	
	12/04/05	1b (total)	2,19E-09	8,53E-08	1,02E-07	9,30E-08	8,52E-08	1,75E-08	6,15E-10	2,96E-07	8,53E-05	4,85E-05	8,77E-06	5,54E-04
		1b (0,45)	9,08E-10	4,77E-08	2,60E-09	2,49E-08	3,19E-08	4,56E-10	9,15E-11	7,63E-08	1,06E-06	2,01E-06	6,66E-06	1,94E-04
		1b (0,10)	8,87E-10	4,87E-08	2,28E-09	2,19E-08	3,11E-08	7,00E-10	1,09E-10	1,12E-07	3,82E-07	1,69E-06	6,55E-06	1,95E-04
		1b (0,025)	7,43E-10	4,27E-08	1,24E-09	1,90E-08	2,67E-08	4,25E-10	1,24E-10	8,26E-08	2,29E-07	1,46E-06	6,55E-06	1,97E-04
		2a (total)	1,49E-09	6,60E-08	1,61E-07	1,14E-07	1,57E-07	2,53E-08	1,16E-09	3,46E-07	1,49E-04	7,52E-05	2,90E-06	1,91E-04
		2a (0,45)	6,47E-10	5,76E-09	5,44E-09	2,88E-08	1,48E-08	2,58E-10	7,36E-11	3,93E-08	1,04E-06	1,18E-06	1,28E-06	1,83E-04
		2a (0,1)	6,02E-10	8,55E-09	5,44E-09	2,57E-08	1,45E-08	2,05E-10	7,08E-11	3,86E-08	2,96E-07	1,08E-06	2,67E-06	1,83E-04
		2a (0,025)	4,98E-10	7,17E-09	4,40E-09	2,63E-08	1,43E-08	6,26E-11	9,86E-11	7,81E-08	1,71E-07	7,19E-07	1,38E-06	1,86E-04
2b (total)		1,54E-09	1,04E-07	3,01E-07	1,65E-07	2,27E-07	4,57E-08	2,12E-09	6,41E-07	2,81E-04	1,18E-04	5,78E-06	3,67E-04	
2b (0,45)		5,68E-10	8,12E-09	3,28E-09	1,84E-08	1,16E-08								

	Echantillons	Cd (M)	Co (M)	Cr (M)	Cu (M)	Ni (M)	Pb (M)	U (M)	Zn (M)	Al (M)	Fe (M)	Mn (M)	Si (M)
27/04/05	1a (total)	1,67E-09	1,97E-08	2,28E-08	6,53E-08	5,25E-08	3,40E-09	1,54E-10	1,18E-07	2,55E-05	7,31E-06	3,23E-06	6,42E-04
	1a (0,45)	1,34E-09	1,46E-08	4,85E-09	5,38E-08	3,25E-08	6,05E-10	7,92E-11	7,57E-08	1,64E-06	2,62E-06	2,53E-06	1,71E-04
	1a (0,1)	1,26E-09	1,55E-08	3,86E-09	4,95E-08	3,21E-08	4,32E-10	6,59E-11	8,69E-08	6,79E-07	1,59E-06	2,74E-06	1,62E-04
	1a (0,025)	1,18E-09	1,55E-08	2,86E-09	1,25E-07	3,23E-08	4,41E-10	6,53E-11	1,46E-07	4,21E-07	1,07E-06	2,81E-06	1,61E-04
	1b (total)	1,86E-09	1,03E-07	9,99E-08	1,17E-07	9,91E-08	1,68E-08	5,83E-10	2,92E-07	8,36E-05	4,90E-05	1,05E-05	6,37E-04
	1b (0,45)	6,37E-10	5,83E-08	4,08E-09	4,84E-08	4,16E-08	3,07E-10	7,96E-11	6,84E-08	1,05E-06	2,23E-06	8,10E-06	1,70E-04
	1b (0,10)	5,92E-10	5,69E-08	3,61E-09	4,43E-08	3,78E-08	1,88E-10	7,94E-11	6,84E-08	3,03E-07	1,69E-06	7,99E-06	1,67E-04
	1b (0,025)	4,39E-10	5,37E-08	3,59E-09	1,65E-07	3,78E-08	1,59E-10	7,90E-11	1,43E-07	2,56E-07	1,74E-06	7,99E-06	1,67E-04
	2a (total)	1,22E-09	3,59E-08	8,20E-08	8,28E-08	7,83E-08	1,23E-08	5,90E-10	2,30E-07	7,85E-05	3,84E-05	2,36E-06	4,87E-04
	2a (0,45)	7,00E-10	8,49E-09	4,69E-09	3,66E-08	1,54E-08	2,64E-10	8,30E-11	3,93E-08	1,28E-06	1,47E-06	1,84E-06	1,87E-04
	2a (0,1)	6,42E-10	8,25E-09	4,34E-09	3,57E-08	1,54E-08	2,50E-10	8,63E-11	3,92E-08	2,27E-07	9,63E-07	1,89E-06	1,84E-04
	2a (0,025)	5,23E-10	7,98E-09	3,91E-09	6,49E-08	1,37E-08	1,31E-10	9,18E-11	6,54E-08	1,81E-07	8,39E-07	1,89E-06	1,87E-04
	2b (total)	1,53E-09	7,66E-08	2,12E-07	1,29E-07	1,47E-07	3,11E-08	1,47E-09	4,59E-07	1,94E-04	1,00E-04	6,24E-06	3,83E-04
	2b (0,45)	6,49E-10	1,00E-08	3,60E-09	2,22E-08	1,25E-08	1,26E-10	1,18E-10	3,55E-08	6,18E-07	1,39E-06	4,08E-06	2,91E-04
	2b (0,1)	5,82E-10	1,00E-08	3,32E-09	1,81E-08	1,22E-08	1,34E-10	1,17E-10	4,52E-08	1,65E-07	1,12E-06	4,20E-06	2,92E-04
	2b (0,025)	4,48E-10	1,00E-08	2,29E-09	4,22E-08	1,14E-08	7,93E-11	1,16E-10	6,22E-08	1,32E-07	9,90E-07	4,33E-06	2,90E-04
	3a (total)	9,29E-10	5,84E-08	4,43E-08	4,07E-08	1,02E-07	8,92E-09	6,80E-10	1,09E-07	3,37E-05	3,73E-05	1,98E-05	1,26E-04
	3a (0,45)	4,06E-10	4,72E-08	1,64E-08	2,66E-08	6,84E-08	9,52E-10	5,21E-10	4,27E-08	1,41E-06	8,80E-06	1,87E-05	9,80E-05
	3a (0,1)	5,46E-10	4,72E-08	1,64E-08	2,54E-08	5,09E-07	4,68E-09	5,21E-10	7,68E-08	7,24E-07	7,11E-06	1,85E-05	9,80E-05
	3a (0,025)	4,81E-10	4,38E-08	1,64E-08	5,79E-08	5,65E-08	1,63E-09	5,04E-10	1,14E-07	6,87E-07	6,24E-06	1,80E-05	9,80E-05
	3b (total)	3,98E-10	1,12E-07	6,83E-08	4,15E-08	1,09E-07	1,04E-08	2,01E-09	1,51E-07	6,45E-05	7,33E-05	2,90E-05	5,91E-04
	3b (0,45)	1,33E-10	8,78E-08	8,81E-09	1,58E-08	5,01E-08	5,56E-10	1,64E-09	6,96E-08	5,44E-07	1,45E-05	2,59E-05	2,05E-04
11/05/05	2b (total)	4,02E-09	3,38E-07	9,95E-07	5,38E-07	5,00E-07	1,35E-07	5,84E-09	2,08E-06	9,05E-04	3,85E-04	1,06E-05	7,60E-04
	2b (0,45)	1,07E-10	2,21E-08	3,05E-09	1,12E-08	1,19E-08	1,31E-10	2,35E-10	3,55E-08	4,11E-07	1,61E-06	5,15E-06	4,51E-04
	2b (0,1)	3,29E-11	2,21E-08	4,33E-09	6,41E-09	1,17E-08	1,54E-10	2,55E-10	4,67E-08	1,51E-07	9,38E-07	5,02E-06	nd
	2b (0,025)	1,77E-10	2,14E-08	6,84E-09	1,48E-08	1,12E-08	1,96E-10	2,59E-10	8,36E-08	1,34E-07	8,55E-07	5,09E-06	nd
15/12/05	2b (total)	8,35E-10	5,56E-08	1,68E-07	1,19E-07	7,93E-08	2,33E-08	1,05E-09	4,15E-07	1,65E-04	5,54E-05	9,95E-07	1,36E-03
	2b (0,45)	1,73E-10	3,24E-09	4,52E-09	4,33E-08	1,10E-08	2,42E-10	1,03E-10	7,22E-08	9,42E-07	1,13E-06	4,71E-07	3,59E-04
	2b (0,1)	3,53E-10	3,12E-09	5,38E-09	4,20E-08	1,39E-08	1,95E-10	7,04E-11	9,48E-08	5,63E-07	5,56E-07	3,55E-07	2,82E-04
	2b (0,025)	4,04E-10	2,68E-09	5,28E-09	8,40E-08	1,36E-08	6,01E-10	7,04E-11	1,34E-07	8,72E-08	9,18E-08	2,52E-07	2,25E-04
12/01/06	1a (total)	4,67E-10	9,24E-09	3,22E-08	7,78E-08	2,87E-08	3,61E-09	2,15E-10	1,58E-07	2,67E-05	1,01E-05	4,97E-07	5,45E-04
	1a (0,45)	4,52E-10	5,05E-09	1,49E-08	7,73E-08	2,12E-08	2,30E-09	1,15E-10	1,71E-07	9,99E-06	5,20E-06	4,16E-07	1,66E-04
	1a (0,1)	3,73E-10	3,14E-09	7,53E-09	7,21E-08	2,12E-08	9,98E-10	7,83E-11	9,54E-08	2,26E-06	3,47E-06	1,73E-07	1,68E-04
	1a (0,025)	3,44E-10	3,00E-09	7,40E-09	1,25E-07	1,82E-08	8,21E-10	6,57E-11	1,06E-07	1,43E-06	1,26E-06	1,17E-07	1,67E-04
	1b (total)	7,29E-10	3,25E-08	9,82E-08	9,60E-08	4,94E-08	1,55E-08	5,99E-10	2,77E-07	7,92E-05	3,20E-05	9,83E-07	5,82E-04
	1b (0,45)	2,25E-10	3,30E-09	9,09E-09	5,02E-08	1,47E-08	8,97E-10	8,40E-11	4,68E-08	4,89E-06	2,29E-06	4,06E-07	1,71E-04
	1b (0,10)	2,06E-10	3,38E-09	6,50E-09	6,15E-08	1,40E-08	7,38E-10	6,69E-11	7,29E-08	1,44E-06	1,16E-06	2,70E-07	1,68E-04
	1b (0,025)	2,89E-11	2,15E-09	5,91E-09	1,37E-07	1,29E-08	1,23E-09	5,67E-11	1,49E-07	4,86E-07	4,14E-07	2,59E-07	1,68E-04
	2a (total)	4,01E-10	1,31E-08	3,34E-08	4,87E-08	2,02E-08	4,80E-09	2,08E-10	9,59E-08	3,42E-05	1,01E-05	3,37E-07	1,63E-04
	2a (0,45)	3,21E-10	4,42E-09	9,51E-09	3,72E-08	1,10E-08	9,56E-10	6,08E-11	5,85E-08	5,85E-06	1,83E-06	9,24E-08	1,38E-04
	2a (0,1)	2,40E-10	3,43E-09	6,05E-09	3,42E-08	1,10E-08	6,86E-10	3,90E-11	5,64E-08	1,71E-06	1,06E-06	9,24E-08	1,40E-04
	2a (0,025)	3,74E-11	3,23E-09	5,96E-09	5,59E-08	1,10E-08	2,55E-10	3,26E-11	6,14E-08	3,43E-07	7,75E-07	6,62E-08	1,40E-04
	2b (total)	1,22E-09	1,00E-07	2,69E-07	1,86E-07	1,50E-07	4,32E-08	1,67E-09	5,89E-07	2,37E-04	7,35E-05	2,29E-06	6,42E-04
	2b (0,45)	2,15E-10	3,23E-09	5,35E-09	5,05E-08	9,73E-09	1,71E-09	5,09E-11	4,91E-08	1,17E-06	6,27E-07	1,03E-07	2,32E-04
	2b (0,1)	2,10E-10	3,89E-09	6,20E-09	7,91E-08	1,54E-08	8,42E-09	5,09E-11	9,43E-08	5,63E-07	1,02E-06	1,33E-07	2,30E-04
	2b (0,025)	2,59E-11	3,38E-09	5,92E-09	6,24E-08	1,29E-08	5,19E-09	4,78E-11	6,05E-08	1,99E-07	5,16E-07	1,18E-07	2,36E-04
	3a (total)	1,05E-09	3,14E-08	8,37E-08	9,44E-08	1,05E-07	2,12E-08	8,28E-10	2,12E-07	7,31E-05	2,76E-05	1,38E-06	3,48E-04
	3a (0,45)	8,78E-10	4,83E-09	1,72E-08	6,88E-08	1,10E-07	3,76E-09	1,59E-10	9,19E-08	3,64E-06	2,26E-06	1,84E-07	2,09E-04
	3a (0,1)	8,41E-10	4,71E-09	1,69E-08	7,94E-08	2,51E-08	7,31E-10	1,39E-10	8,43E-08	1,08E-06	1,41E-06	4,06E-07	2,08E-04
	3a (0,025)	7,54E-10	4,26E-09	1,50E-08	9,43E-08	2,39E-08	1,43E-09	1,34E-10	1,10E-07	6,98E-07	1,16E-06	2,70E-07	2,03E-04
	3b (total)	1,39E-09	2,51E-08	5,30E-08	7,86E-08	4,41E-08	9,61E-09	6,98E-10	1,17E-07	3,95E-05	1,31E-05	1,50E-06	4,46E-04
	3b (0,45)	8,13E-10	2,34E-08	1,84E-08	6,49E-08	5,17E-08	1,36E-09	2,97E-10	6,42E-08	3,25E-06	1,31E-06	2,52E-06	2,11E-04
	3b (0,1)	7,72E-10	2,49E-08	1,30E-08	6,16E-08	2,73E-08	9,46E-10	2,97E-10	5,72E-08	7,46E-07	2,78E-06	3,19E-06	2,09E-04
	3b (0,025)	6,96E-10	1,90E-08	1,60E-08	1,34E-07	3,57E-08	1,77E-09	2,61E-10	9,48E-08	5,23E-07	1,47E-06	2,18E-06	2,05E-04

	Echantillons	Cd (M)	Co (M)	Cr (M)	Cu (M)	Ni (M)	Pb (M)	U (M)	Zn (M)	Al (M)	Fe (M)	Mn (M)	Si (M)
01/02/06	1a (total)	1,04E-09	9,92E-09	2,83E-08	5,95E-08	2,48E-08	4,55E-09	1,93E-10	9,09E-08	2,00E-05	8,28E-06	3,51E-07	4,99E-04
	1a (0,45)	3,11E-10	3,09E-09	8,63E-09	5,05E-08	1,82E-08	1,07E-09	1,58E-10	3,18E-08	4,11E-06	2,86E-06	8,01E-08	1,62E-04
	1a (0,1)	3,00E-10	2,87E-09	5,60E-09	4,70E-08	1,64E-08	7,03E-10	7,05E-11	2,42E-08	1,40E-06	1,36E-06	9,33E-08	1,68E-04
	1a (0,025)	2,81E-10	2,46E-09	5,26E-09	5,53E-08	1,64E-08	4,65E-10	6,80E-11	3,49E-08	5,28E-07	4,81E-07	1,32E-07	1,65E-04
	1b (total)	7,91E-10	1,32E-08	3,88E-08	5,82E-08	1,28E-07	5,74E-09	2,40E-10	9,38E-08	3,08E-05	1,08E-05	3,97E-07	9,09E-04
	1b (0,45)	2,75E-10	2,55E-09	6,37E-09	4,50E-08	8,67E-08	1,22E-09	5,92E-11	3,06E-08	2,58E-06	1,35E-06	2,52E-07	1,77E-04
	1b (0,10)	2,67E-10	2,51E-09	7,45E-09	4,25E-08	1,30E-08	6,56E-10	5,83E-11	2,00E-08	4,01E-06	1,36E-06	5,07E-08	1,77E-04
	1b (0,025)	1,10E-10	2,21E-09	5,24E-09	5,56E-08	1,28E-08	4,71E-10	4,79E-11	4,47E-08	4,30E-07	4,43E-07	2,73E-08	1,73E-04
	2a (total)	9,33E-10	1,42E-08	3,42E-08	4,88E-08	2,23E-08	1,08E-08	2,37E-10	8,64E-08	3,14E-05	1,24E-05	4,90E-07	6,73E-04
	2a (0,45)	2,59E-10	3,81E-09	8,50E-09	2,76E-08	1,04E-08	6,54E-10	5,62E-11	2,17E-08	5,34E-06	1,88E-06	5,27E-08	1,87E-04
	2a (0,1)	4,00E-10	3,60E-09	6,03E-09	4,18E-08	1,04E-08	4,04E-09	7,63E-11	4,36E-08	8,10E-07	9,34E-07	5,21E-08	1,41E-04
	2a (0,025)	2,26E-10	2,98E-09	4,99E-09	3,81E-08	1,00E-08	9,50E-10	4,74E-11	2,90E-08	2,01E-07	5,65E-07	2,68E-08	1,42E-04
	2b (total)	1,23E-09	8,22E-08	2,41E-07	1,44E-07	1,27E-07	4,02E-08	1,70E-09	5,11E-07	2,09E-04	6,38E-05	2,02E-06	3,27E-04
	2b (0,45)	2,59E-10	4,57E-09	5,02E-09	3,38E-08	8,70E-09	9,14E-10	4,71E-11	1,06E-08	1,46E-06	5,25E-07	5,73E-07	2,16E-04
	2b (0,1)	4,82E-10	4,50E-09	4,62E-09	3,21E-08	1,13E-08	1,62E-09	6,17E-11	5,44E-08	2,82E-07	3,74E-07	6,34E-07	2,18E-04
	2b (0,025)	3,47E-10	4,32E-09	4,16E-09	3,23E-08	1,34E-08	8,02E-10	4,60E-11	5,47E-08	2,08E-07	3,54E-07	5,67E-07	2,15E-04
	3a (total)	2,34E-09	5,99E-08	1,49E-07	1,13E-07	8,51E-08	4,69E-08	1,72E-09	3,50E-07	1,39E-04	5,64E-05	2,58E-06	5,85E-04
	3a (0,45)	8,18E-10	4,13E-09	1,53E-08	6,36E-08	2,16E-08	9,53E-10	1,54E-10	4,22E-08	2,17E-06	1,77E-06	2,67E-07	1,87E-04
	3a (0,1)	7,37E-10	4,13E-09	1,37E-08	5,06E-08	2,19E-08	7,68E-10	1,46E-10	5,59E-08	7,54E-07	1,44E-06	2,12E-07	1,83E-04
	3a (0,025)	7,40E-10	4,13E-09	1,56E-08	6,41E-08	3,20E-08	1,69E-09	1,44E-10	4,96E-08	5,74E-07	8,59E-07	2,32E-07	1,75E-04
	3b (total)	6,78E-10	2,31E-08	5,29E-08	5,98E-08	4,15E-08	1,13E-08	8,43E-10	1,08E-07	4,32E-05	1,47E-05	1,83E-06	5,63E-04
	3b (0,45)	3,54E-10	1,64E-08	1,37E-08	4,77E-08	8,92E-08	9,67E-10	2,80E-10	3,69E-08	3,43E-06	2,00E-06	1,76E-06	1,89E-04
	3b (0,1)	3,42E-10	1,62E-08	1,28E-08	4,23E-08	2,63E-08	7,38E-10	2,75E-10	3,37E-08	7,71E-07	9,51E-07	1,76E-06	1,85E-04
	3b (0,025)	3,13E-10	5,90E-09	1,08E-08	6,23E-08	2,63E-08	4,20E-10	2,94E-10	4,97E-08	3,94E-07	4,18E-07	7,60E-07	1,85E-04
28/02/06	1b (total)	5,64E-10	9,82E-09	1,91E-08	5,03E-08	1,99E-08	2,81E-09	1,45E-10	7,15E-08	1,66E-05	3,64E-06	1,13E-06	2,88E-04
	1b (0,45)	5,23E-10	5,61E-09	4,87E-09	3,90E-08	1,24E-08	4,77E-10	5,89E-11	2,54E-08	2,71E-06	1,38E-06	7,82E-07	2,17E-04
	1b (0,10)	4,38E-10	5,36E-09	3,48E-09	3,49E-08	1,17E-08	3,86E-10	4,66E-11	9,38E-08	9,15E-07	1,08E-06	8,08E-07	2,09E-04
	1b (0,025)	3,62E-10	4,81E-09	6,47E-09	4,64E-08	1,66E-08	7,98E-08	4,47E-11	8,41E-07	2,02E-06	8,48E-07	7,35E-07	2,07E-04
	2a (total)	1,41E-09	9,11E-08	1,90E-07	1,32E-07	1,67E-07	2,93E-08	1,24E-09	3,98E-07	1,70E-04	4,54E-05	2,09E-06	1,70E-04
	2a (0,45)	2,56E-10	3,08E-09	6,77E-09	2,57E-08	8,92E-09	1,28E-10	3,60E-11	1,36E-08	9,25E-07	3,43E-07	1,24E-07	1,73E-04
	2a (0,1)	2,32E-10	2,97E-09	6,68E-09	2,34E-08	7,94E-09	2,10E-10	3,60E-11	2,78E-08	2,65E-07	1,34E-07	1,38E-07	1,89E-04
	2a (0,025)	4,81E-11	2,85E-09	6,13E-09	3,27E-08	1,13E-08	2,82E-10	3,60E-11	1,52E-07	2,00E-07	9,62E-08	2,43E-07	1,72E-04
	2b (total)	8,88E-10	6,24E-08	1,91E-07	1,22E-07	1,16E-07	2,66E-08	1,18E-09	4,26E-07	1,73E-04	4,10E-05	1,33E-06	4,21E-04
	2b (0,45)	0,00E+00	2,00E-09	3,12E-09	2,85E-08	7,73E-09	2,39E-10	4,18E-11	3,07E-08	3,27E-07	1,63E-05	9,24E-07	3,05E-04
	2b (0,1)	3,94E-10	3,32E-09	5,53E-09	3,87E-08	9,57E-09	9,20E-10	5,57E-11	2,96E-08	1,07E-06	5,38E-07	6,59E-07	2,76E-04
	2b (0,025)	3,36E-10	3,41E-09	6,14E-09	2,81E-08	1,06E-08	5,26E-10	4,93E-11	7,81E-08	5,72E-07	4,03E-07	6,00E-07	2,51E-04
	3a (total)	9,76E-10	2,22E-08	5,62E-08	7,22E-08	5,35E-08	1,30E-08	6,29E-10	1,43E-07	4,90E-05	1,51E-05	1,66E-06	3,07E-04
	3a (0,45)	4,71E-10	7,17E-09	2,24E-08	5,46E-08	3,50E-08	4,90E-10	1,76E-10	5,03E-08	2,71E-06	1,28E-06	8,90E-07	1,52E-04
	3a (0,1)	3,89E-10	6,90E-09	1,44E-08	5,32E-08	3,45E-08	4,77E-10	1,71E-10	4,42E-08	8,89E-07	8,96E-07	8,90E-07	1,57E-04
	3a (0,025)	2,39E-10	6,99E-09	1,41E-08	6,30E-08	3,33E-08	7,41E-10	2,09E-10	7,28E-08	7,88E-07	6,54E-07	7,80E-07	1,58E-04
	3b (total)	6,23E-10	2,80E-08	3,99E-08	6,90E-08	4,43E-08	6,17E-09	7,10E-10	1,14E-07	3,01E-05	8,31E-06	6,55E-06	1,61E-04
	3b (0,45)	2,87E-10	3,39E-08	9,11E-09	3,57E-08	2,98E-08	8,59E-10	5,46E-10	6,15E-08	9,98E-07	4,46E-06	5,51E-06	2,38E-04
	3b (0,1)	2,22E-10	3,39E-08	8,90E-09	3,27E-08	2,61E-08	8,30E-10	5,15E-10	7,31E-08	4,58E-07	4,11E-06	5,40E-06	2,37E-04
	3b (0,025)	1,64E-10	3,26E-08	8,00E-09	3,28E-08	2,59E-08	5,82E-10	5,23E-10	7,89E-08	3,73E-07	3,48E-06	5,29E-06	2,05E-04
14/03/06	1b (total)	6,90E-10	1,79E-08	4,08E-08	7,46E-08	3,54E-08	6,29E-09	2,52E-10	1,24E-07	3,26E-05	1,41E-05	1,12E-06	7,00E-04
	1b (0,45)	5,26E-10	6,12E-09	4,64E-09	4,70E-08	1,56E-08	1,00E-09	6,47E-11	4,65E-08	2,20E-06	2,14E-06	8,95E-07	1,65E-04
	1b (0,10)	4,57E-10	5,53E-09	3,46E-09	4,71E-08	1,55E-08	1,18E-09	6,21E-11	4,38E-08	8,15E-07	1,06E-06	7,45E-07	1,65E-04
	1b (0,025)	2,57E-10	4,88E-09	3,24E-09	4,46E-08	4,86E-08	1,18E-09	1,09E-10	4,38E-08	7,36E-07	6,47E-07	6,98E-07	1,61E-04
	2a (total)	4,34E-10	1,48E-08	3,15E-08	5,37E-08	2,43E-08	4,71E-09	2,20E-10	8,27E-08	2,85E-05	1,15E-05	4,10E-07	2,50E-04
	2a (0,45)	4,29E-10	3,39E-09	7,44E-09	3,44E-08	1,50E-08	6,36E-10	6,28E-11	7,89E-08	3,09E-06	2,84E-06	7,87E-08	1,54E-04
	2a (0,1)	3,88E-10	3,19E-09	5,48E-09	3,05E-08	1,07E-08	3,67E-10	1,22E-10	4,97E-08	2,94E-07	5,51E-07	1,51E-07	1,56E-04
	2a (0,025)	3,42E-10	2,74E-09	4,94E-09	4,05E-08	1,07E-08	7,99E-10	5,05E-11	3,25E-08	2,34E-07	2,68E-07	1,22E-07	1,54E-04
	2b (total)	1,14E-09	5,69E-08	1,63E-07	1,08E-07	8,59E-08	2,41E-08	1,05E-09	3,67E-07	1,45E-04	5,36E-05	2,26E-06	1,09E-03
	2b (0,45)	4,78E-10	4,00E-09	5,03E-09	2,86E-08	8,34E-09	6,06E-10	5,56E-11	3,25E-08	8,29E-07	5,10E-07	5,96E-07	2,68E-04
	2b (0,1)	4,47E-10	3,88E-09	4,57E-09	2,34E-08	1,02E-08	3,50E-10	7,88E-11	2,68E-08	2,30E-07	4,80E-07	5,78E-07	3,04E-04
	2b (0,025)	2,35E-10	3,60E-09	6,21E-09	4,62E-08	1,11E-08	9,08E-10	6,49E-11	4,78E-08	2,38E-07	3,45E-07	5,47E-07	2,46E-04
	3a (total)	2,12E-09	6,19E-08	1,54E-07	1,17E-07	1,48E-07	4,10E-08	1,57E-09	3,67E-07	1,52E-04	6,00E-05	5,39E-06	4,83E-04
	3a (0,45)	7,39E-10	7,26E-09	1,57E-08	4,92E-08	2,91E-08	6,55E-10	3,39E-10	4,71E-08	3,53E-06	2,00E-06	1,55E-06	9,75E-05
	3a (0,1)	6,42E-10	7,16E-09	1,43E-08	4,88E-08	2,91E-08	4,94E-10	2,72E-10	3,49E-08	6,91E-07	9,10E-07	1,69E-06	1,85E-04
	3a (0,025)	9,03E-10	6,90E-09	1,37E-08	4,70E-08	2,91E-08	8,81E-10	3,26E-10	5,80E-08	4,67E-07	7,23E-07	1,94E-06	1,06E-04
	3b (total)	6,78E-10	3,16E-08	4,67E-08	5,42E-08	4,72E-08	8,24E-09	9,28E-10	1,07E-07	4,34E-05	1,44E-05	5,10E-06	6,72E-04
	3b (0,45)	2,43E-10	2,66E-08	8,89E-09	3,10E-08	2,50E-08	4,47E-10	7,37E-10	2,78E-08	8,04E-07	2,25E-06	5,06E-06	3,11E-04
	3b (0,1)	4,71E-10	2,38E-08	8,46E-09	2,75E-08	2,50E-08	4,24E-10	6,67E-10	2,09E-08	3,66E-07	1,25E-06	4,44E-06	1,89E-04
	3b (0,025)	7,50E-10	2,28E-08	7,99E-09	3,61E-08	2,42E-08	6,69E-10	6,40E-10	4,22E-08	3,07E-07	9,76E-07	4,44E-06	1,77E-04

	Echantillons	Cd (M)	Co (M)	Cr (M)	Cu (M)	Ni (M)	Pb (M)	U (M)	Zn (M)	Al (M)	Fe (M)	Mn (M)	Si (M)
30/03/06	1a (total)	1,41E-09	1,53E-08	1,15E-08	7,08E-08	2,58E-08	2,52E-09	1,23E-10	7,24E-08	7,42E-06	4,10E-06	2,83E-06	7,87E-04
	1a (0,45)	1,23E-09	1,29E-08	5,06E-09	5,85E-08	2,46E-08	9,21E-10	8,35E-11	5,42E-08	1,87E-06	2,57E-06	2,60E-06	1,90E-04
	1a (0,1)	1,23E-09	1,29E-08	4,28E-09	5,42E-08	2,45E-08	8,00E-10	6,30E-11	4,66E-08	9,78E-07	1,70E-06	2,67E-06	1,94E-04
	1a (0,025)	1,23E-09	1,25E-08	3,41E-09	4,87E-08	2,45E-08	1,06E-09	5,24E-11	6,42E-08	6,72E-07	9,11E-07	2,90E-06	1,94E-04
	1b (total)	1,23E-09	1,73E-08	2,30E-08	7,00E-08	3,24E-08	3,68E-09	1,79E-10	8,21E-08	1,78E-05	7,34E-06	1,83E-06	4,57E-04
	1b (0,45)	8,16E-10	1,17E-08	4,15E-09	4,87E-08	1,92E-08	4,85E-10	6,65E-11	3,24E-08	1,47E-06	2,82E-06	1,77E-06	2,01E-04
	1b (0,10)	7,92E-10	1,15E-08	3,24E-09	4,50E-08	2,91E-08	4,62E-10	6,44E-11	3,26E-08	5,88E-07	9,82E-07	1,74E-06	2,05E-04
	1b (0,025)	6,04E-10	1,10E-08	3,21E-09	3,64E-08	2,02E-08	2,75E-10	6,25E-11	5,75E-08	3,59E-07	7,46E-07	1,73E-06	2,01E-04
	2a (total)	1,16E-09	3,25E-08	7,55E-08	8,13E-08	8,03E-08	1,16E-08	5,69E-10	1,88E-07	6,52E-05	2,24E-05	1,41E-06	2,41E-04
	2a (0,45)	1,13E-09	5,02E-09	6,43E-09	3,64E-08	1,25E-08	3,83E-10	5,79E-11	2,48E-08	1,99E-06	1,30E-06	7,04E-07	1,76E-04
	2a (0,1)	1,58E-09	4,60E-09	5,66E-09	3,60E-08	1,20E-08	1,98E-10	1,28E-10	3,52E-08	3,53E-07	4,86E-07	1,11E-06	1,78E-04
	2a (0,025)	1,04E-09	4,60E-09	5,03E-09	3,60E-08	3,91E-08	2,09E-10	5,68E-11	3,13E-08	2,25E-07	1,95E-07	6,03E-07	1,75E-04
	2b (total)	2,52E-09	8,16E-08	1,95E-07	1,44E-07	1,39E-07	3,58E-08	1,55E-09	4,71E-07	1,65E-04	6,33E-05	3,82E-06	1,34E-03
	2b (0,45)	2,01E-09	6,51E-09	4,92E-09	2,62E-08	1,04E-08	2,75E-10	7,32E-11	3,30E-08	1,17E-06	1,42E-06	1,52E-06	2,83E-04
	2b (0,1)	1,08E-09	6,49E-09	4,43E-09	2,11E-08	1,04E-08	6,38E-11	7,32E-11	3,28E-08	3,16E-07	3,85E-07	1,57E-06	2,75E-04
	2b (0,025)	9,03E-10	6,37E-09	4,32E-09	2,01E-08	1,02E-08	5,87E-11	7,32E-11	4,03E-08	1,36E-07	2,30E-07	1,60E-06	2,75E-04
	3b (total)	1,37E-09	6,63E-08	5,71E-08	5,51E-08	7,05E-08	1,11E-08	1,24E-09	1,38E-07	4,46E-05	2,09E-05	9,94E-06	6,07E-04
	3b (0,45)	6,39E-10	4,77E-08	1,53E-08	3,30E-08	4,39E-08	7,29E-10	8,55E-10	3,69E-08	1,64E-06	2,35E-06	7,83E-06	1,57E-04
	3b (0,1)	8,14E-10	4,39E-08	1,53E-08	3,05E-08	4,41E-08	1,03E-09	7,25E-10	3,56E-08	6,76E-07	1,93E-06	7,36E-06	1,45E-04
	3b (0,025)	9,38E-10	4,14E-08	1,53E-08	4,20E-08	4,26E-08	1,39E-09	7,13E-10	4,49E-08	5,76E-07	1,45E-06	7,24E-06	1,44E-04
13/04/06	1a (total)	1,50E-09	2,09E-08	4,28E-08	6,45E-08	4,54E-08	6,80E-09	2,64E-10	1,49E-07	3,00E-05	1,01E-05	2,16E-06	3,44E-04
	1a (0,45)	9,82E-10	9,63E-09	4,11E-09	3,77E-08	2,25E-08	6,33E-10	5,18E-11	4,89E-08	8,89E-07	8,28E-07	2,02E-06	1,76E-04
	1a (0,1)	8,91E-10	9,55E-09	3,95E-09	3,64E-08	2,23E-08	3,47E-10	4,54E-11	4,84E-08	4,47E-07	5,79E-07	2,64E-06	1,76E-04
	1a (0,025)	6,71E-10	1,23E-08	3,70E-09	3,27E-08	2,21E-08	2,99E-10	6,57E-11	5,66E-08	3,30E-07	4,51E-07	3,09E-06	1,67E-04
	1b (total)	1,17E-09	2,91E-08	2,12E-08	4,48E-08	3,09E-08	3,63E-09	1,67E-10	6,82E-08	1,52E-05	4,39E-06	4,25E-06	7,92E-04
	1b (0,45)	8,92E-10	2,30E-08	3,00E-09	3,28E-08	2,22E-08	4,32E-10	4,84E-11	2,63E-08	9,24E-07	1,40E-06	4,18E-06	1,95E-04
	1b (0,10)	8,49E-10	2,26E-08	2,83E-09	4,81E-08	2,46E-08	1,94E-09	4,84E-11	4,21E-08	5,09E-07	9,63E-07	4,19E-06	1,94E-04
	1b (0,025)	6,17E-10	2,19E-08	1,89E-09	3,01E-08	2,32E-08	2,66E-10	4,84E-11	4,56E-08	3,01E-07	5,34E-07	2,97E-06	1,92E-04
	2a (total)	1,99E-09	3,84E-08	8,15E-08	7,57E-08	6,26E-08	1,21E-08	5,67E-10	1,90E-07	6,97E-05	1,73E-05	2,31E-06	7,53E-04
	2a (0,45)	1,35E-09	8,06E-09	5,43E-09	2,89E-08	1,93E-08	4,91E-10	6,29E-11	4,81E-07	1,09E-06	7,53E-07	2,10E-06	1,80E-04
	2a (0,1)	1,19E-09	7,48E-09	4,68E-09	2,89E-08	1,44E-08	1,37E-10	5,50E-11	2,65E-08	2,94E-07	3,57E-07	2,15E-06	1,93E-04
	2a (0,025)	1,58E-09	7,47E-09	4,68E-09	2,30E-08	1,44E-08	2,52E-10	5,50E-11	3,35E-08	1,72E-07	2,37E-07	2,21E-06	1,80E-04
	2b (total)	2,13E-09	7,51E-08	1,87E-07	1,26E-07	1,16E-07	3,18E-08	1,41E-09	4,19E-07	1,54E-04	4,88E-05	4,10E-06	1,20E-03
	2b (0,45)	1,18E-09	1,24E-08	4,00E-09	2,03E-08	1,11E-08	2,35E-10	9,52E-11	2,24E-08	5,78E-07	9,88E-07	3,90E-06	2,93E-04
	2b (0,1)	1,03E-09	1,21E-08	3,71E-09	2,01E-08	1,10E-08	1,89E-10	9,52E-11	1,48E-08	1,81E-07	7,42E-07	3,83E-06	2,88E-04
	2b (0,025)	1,01E-09	1,20E-08	3,15E-09	1,50E-08	9,89E-09	2,02E-10	9,52E-11	4,29E-08	1,27E-07	3,36E-07	4,35E-06	2,84E-04
	3b (total)	1,26E-09	7,42E-08	6,44E-08	5,38E-08	8,37E-08	1,42E-08	1,39E-09	1,45E-07	5,08E-05	2,27E-05	1,19E-05	6,16E-04
	3b (0,45)	4,65E-10	5,16E-08	1,24E-08	3,18E-08	4,73E-08	8,56E-10	7,87E-10	4,30E-08	1,62E-06	3,26E-06	1,16E-05	1,72E-04
	3b (0,1)	2,74E-09	4,87E-08	1,13E-08	2,86E-08	4,29E-08	6,68E-10	8,31E-10	3,76E-08	4,93E-07	2,90E-06	1,17E-05	1,78E-04
	3b (0,025)	2,28E-09	4,74E-08	1,12E-08	2,86E-08	4,08E-08	4,61E-10	8,13E-10	4,46E-08	4,26E-07	2,55E-06	1,22E-05	1,70E-04
11/05/06	2b (total)	4,25E-09	1,93E-07	4,52E-07	2,93E-07	2,26E-07	7,74E-08	3,40E-09	1,07E-06	3,97E-04	7,25E-05	1,07E-05	1,12E-03
	2b (0,45)	1,20E-09	2,64E-08	4,05E-09	1,65E-08	1,40E-08	5,21E-10	2,60E-10	5,59E-08	1,13E-06	6,83E-07	9,28E-06	4,06E-04
	2b (0,1)	7,59E-10	2,50E-08	3,54E-09	1,38E-08	1,65E-08	1,46E-10	2,57E-10	4,53E-08	1,77E-07	3,98E-07	9,36E-06	3,87E-04
	2b (0,025)	7,08E-10	2,46E-08	4,98E-09	2,21E-08	1,28E-08	8,77E-10	2,57E-10	2,21E-08	1,77E-07	5,09E-07	9,33E-06	3,68E-04

ANNEXE 10 : Exemple d'un calcul de spéciation obtenu avec PHREEQCI pour un échantillon (piézomètre 1a, 01/02/06)

Input file

```

SOLUTION 1
  temp      9.4
  pH        5.85
  pe        0.8
  redox     pe
  units     mmol/kgw
  density   1
  Alkalinity 0.877 as HCO3
  Na        0.164
  K         4.169 uMol/kgw
  Ca        0.253
  Mg        67.6 uMol/kgw
  Si        0.195
  Cl        8.33 uMol/kgw
  S(6)      7.87 uMol/kgw
  N(5)      0.517 uMol/kgw
  P         0.34 uMol/kgw
  Zn        6.82e-008 mol/kgw
  Cd        1.17e-009 mol/kgw
  Pb        3.63e-009 mol/kgw
  F         6.53 uMol/kgw
  Cu(2)     4.48e-008 mol/kgw
  Lb        1.44 uMol/kgw
  La        4.62e-008 Mol/kgw
  Lc        0.17 uMol/kgw
  Ld        1.19 uMol/kgw
  -water    1 # kg
SOLUTION_MASTER_SPECIES
  Lb          Lb-2          0      24      24
  La          La-2          0      24      24
  Lc          Lc-2          0      24      24
  Ld          Ld-2          0      24      24
SOLUTION_SPECIES
Lb-2 = Lb-2
  log_k      0
Cu+2 + Lb-2 = CuLb
  log_k      6.9
La-2 = La-2
  log_k      0
Lc-2 = Lc-2
  log_k      0
Ld-2 = Ld-2
  log_k      0
Cd+2 + La-2 = CdLa
  log_k      6.83
Pb+2 + Lc-2 = PbLc
  log_k      7.58
Zn+2 + Ld-2 = ZnLd
  log_k      5.99

```

avec La, Lb, Lc, Ld les ligands organiques potentiellement complexés respectivement avec Cd, Cu, Pb et Zn.

Output file

```

-----
Reading data base.
-----

SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
EXCHANGE_MASTER_SPECIES
EXCHANGE_SPECIES
SURFACE_MASTER_SPECIES
SURFACE_SPECIES
RATES
END

```

 Reading input data for simulation 1.

DATABASE C:\Program Files\USGS\Phreeqc Interactive 2.13.2\wateq4f.dat

SOLUTION 1

temp 9.4
 pH 5.85
 pe 0.8
 redox pe
 units mmol/kgw
 density 1
 Alkalinity 0.877 as HCO3
 Na 0.164
 K 4.169 uMol/kgw
 Ca 0.253
 Mg 67.6 uMol/kgw
 Si 0.195
 Cl 8.33 uMol/kgw
 S(6) 7.87 uMol/kgw
 N(5) 0.517 uMol/kgw
 P 0.34 uMol/kgw
 Zn 6.82e-008 mol/kgw
 Cd 1.17e-009 mol/kgw
 Pb 3.63e-009 mol/kgw
 F 6.53 uMol/kgw
 Cu(2) 4.48e-008 mol/kgw
 Lb 1.44 uMol/kgw
 La 4.62e-008 Mol/kgw
 Lc 0.17 uMol/kgw
 Ld 1.19 uMol/kgw
 water 1 # kg

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Lb	Lb-2	0	24	24
La	La-2	0	24	24
Lc	Lc-2	0	24	24
Ld	Ld-2	0	24	24

SOLUTION_SPECIES

Lb-2 = Lb-2
 log_k 0
 Cu+2 + Lb-2 = CuLb
 log_k 6.9
 La-2 = La-2
 log_k 0
 Lc-2 = Lc-2
 log_k 0
 Ld-2 = Ld-2
 log_k 0
 Cd+2 + La-2 = CdLa
 log_k 6.83
 Pb+2 + Lc-2 = PbLc
 log_k 7.58
 Zn+2 + Ld-2 = ZnLd
 log_k 5.99

 Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 1.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Alkalinity	8.770e-004	8.770e-004
Ca	2.530e-004	2.530e-004
Cd	1.170e-009	1.170e-009
Cl	8.330e-006	8.330e-006
Cu(2)	4.480e-008	4.480e-008
F	6.530e-006	6.530e-006
K	4.169e-006	4.169e-006
La	4.620e-008	4.620e-008
Lb	1.440e-006	1.440e-006
Lc	1.700e-007	1.700e-007
Ld	1.190e-006	1.190e-006
Mg	6.760e-005	6.760e-005
N(5)	5.170e-007	5.170e-007

Na	1.640e-004	1.640e-004
P	3.400e-007	3.400e-007
Pb	3.630e-009	3.630e-009
S (6)	7.870e-006	7.870e-006
Si	1.950e-004	1.950e-004
Zn	6.820e-008	6.820e-008

-----Description of solution-----

pH = 5.850
 pe = 0.800
 Activity of water = 1.000
 Ionic strength = 1.189e-003
 Mass of water (kg) = 1.000e+000
 Total carbon (mol/kg) = 4.390e-003
 Total CO2 (mol/kg) = 4.390e-003
 Temperature (deg C) = 9.400
 Electrical balance (eq) = -1.045e-004
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -6.08
 Iterations = 11
 Total H = 1.110141e+002
 Total O = 5.551669e+001

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
H+	1.464e-006	1.413e-006	-5.834	-5.850	-0.016
OH-	2.038e-009	1.963e-009	-8.691	-8.707	-0.016
H2O	5.551e+001	9.999e-001	1.744	-0.000	0.000
C (4)	4.390e-003				
CO2	3.512e-003	3.513e-003	-2.454	-2.454	0.000
HCO3-	8.760e-004	8.440e-004	-3.057	-3.074	-0.016
CaHCO3+	1.731e-006	1.667e-006	-5.762	-5.778	-0.016
MgHCO3+	5.675e-007	5.465e-007	-6.246	-6.262	-0.016
NaHCO3	7.491e-008	7.493e-008	-7.125	-7.125	0.000
CO3-2	2.216e-008	1.909e-008	-7.654	-7.719	-0.065
CaCO3	5.606e-009	5.608e-009	-8.251	-8.251	0.000
ZnHCO3+	3.339e-009	3.215e-009	-8.476	-8.493	-0.016
CuHCO3+	1.742e-009	1.677e-009	-8.759	-8.775	-0.016
MgCO3	8.276e-010	8.278e-010	-9.082	-9.082	0.000
CuCO3	4.065e-010	4.066e-010	-9.391	-9.391	0.000
PbHCO3+	3.290e-010	3.168e-010	-9.483	-9.499	-0.016
PbCO3	1.568e-010	1.568e-010	-9.805	-9.805	0.000
ZnCO3	1.153e-010	1.153e-010	-9.938	-9.938	0.000
NaCO3-	2.541e-011	2.447e-011	-10.595	-10.611	-0.016
CdHCO3+	2.220e-011	2.138e-011	-10.654	-10.670	-0.016
Zn (CO3) 2-2	5.473e-014	4.706e-014	-13.262	-13.327	-0.066
CdCO3	1.215e-014	1.215e-014	-13.916	-13.915	0.000
Cu (CO3) 2-2	1.137e-014	9.773e-015	-13.944	-14.010	-0.066
Pb (CO3) 2-2	8.746e-015	7.520e-015	-14.058	-14.124	-0.066
Cd (CO3) 2-2	8.531e-019	7.335e-019	-18.069	-18.135	-0.066
Ca	2.530e-004				
Ca+2	2.510e-004	2.163e-004	-3.600	-3.665	-0.065
CaHCO3+	1.731e-006	1.667e-006	-5.762	-5.778	-0.016
CaSO4	2.410e-007	2.410e-007	-6.618	-6.618	0.000
CaF+	8.331e-009	8.022e-009	-8.079	-8.096	-0.016
CaCO3	5.606e-009	5.608e-009	-8.251	-8.251	0.000
CaH2PO4+	1.299e-009	1.251e-009	-8.886	-8.903	-0.016
CaHPO4	1.084e-009	1.085e-009	-8.965	-8.965	0.000
CaOH+	2.638e-011	2.541e-011	-10.579	-10.595	-0.016
CaHSO4+	1.759e-012	1.694e-012	-11.755	-11.771	-0.016
CaPO4-	1.383e-012	1.332e-012	-11.859	-11.876	-0.016
Cd	1.170e-009				
Cd+2	9.316e-010	8.011e-010	-9.031	-9.096	-0.066
CdLa	2.141e-010	2.142e-010	-9.669	-9.669	0.000
CdHCO3+	2.220e-011	2.138e-011	-10.654	-10.670	-0.016
CdSO4	1.361e-012	1.361e-012	-11.866	-11.866	0.000
CdCl+	6.031e-013	5.807e-013	-12.220	-12.236	-0.016
CdF+	6.548e-014	6.305e-014	-13.184	-13.200	-0.016
CdOH+	1.445e-014	1.392e-014	-13.840	-13.856	-0.016
CdCO3	1.215e-014	1.215e-014	-13.916	-13.915	0.000
CdNO3+	1.689e-015	1.626e-015	-14.772	-14.789	-0.016
Cd (SO4) 2-2	1.250e-016	1.075e-016	-15.903	-15.969	-0.066
CdOHCl	1.195e-016	1.196e-016	-15.923	-15.922	0.000
CdCl2	1.827e-017	1.827e-017	-16.738	-16.738	0.000

Cd (OH) 2	1.793e-018	1.793e-018	-17.747	-17.746	0.000
CdF2	9.900e-019	9.903e-019	-18.004	-18.004	0.000
Cd (CO3) 2-2	8.531e-019	7.335e-019	-18.069	-18.135	-0.066
Cd2OH+3	9.413e-023	6.702e-023	-22.026	-22.174	-0.148
CdCl3-	7.495e-023	7.217e-023	-22.125	-22.142	-0.016
Cd (OH) 3-	1.479e-025	1.424e-025	-24.830	-24.846	-0.016
Cd (OH) 4-2	1.045e-033	8.985e-034	-32.981	-33.046	-0.066
Cl	8.330e-006				
Cl-	8.330e-006	8.020e-006	-5.079	-5.096	-0.016
CdCl+	6.031e-013	5.807e-013	-12.220	-12.236	-0.016
ZnCl+	3.282e-013	3.161e-013	-12.484	-12.500	-0.016
PbCl+	1.042e-013	1.003e-013	-12.982	-12.999	-0.016
CuCl+	3.970e-014	3.823e-014	-13.401	-13.418	-0.016
ZnOHCl	5.687e-015	5.689e-015	-14.245	-14.245	0.000
CdOHCl	1.195e-016	1.196e-016	-15.923	-15.922	0.000
CdCl2	1.827e-017	1.827e-017	-16.738	-16.738	0.000
ZnCl2	2.484e-018	2.485e-018	-17.605	-17.605	0.000
PbCl2	1.734e-018	1.734e-018	-17.761	-17.761	0.000
CuCl2	1.378e-019	1.378e-019	-18.861	-18.861	0.000
CdCl3-	7.495e-023	7.217e-023	-22.125	-22.142	-0.016
ZnCl3-	2.103e-023	2.025e-023	-22.677	-22.693	-0.016
PbCl3-	1.037e-023	9.982e-024	-22.984	-23.001	-0.016
CuCl3-	3.042e-027	2.929e-027	-26.517	-26.533	-0.016
ZnCl4-2	8.310e-029	7.146e-029	-28.080	-28.146	-0.066
PbCl4-2	3.926e-029	3.375e-029	-28.406	-28.472	-0.066
CuCl4-2	9.354e-035	8.043e-035	-34.029	-34.095	-0.066
Cu (2)	4.480e-008				
CuLb	3.796e-008	3.797e-008	-7.421	-7.421	0.000
Cu+2	4.612e-009	3.965e-009	-8.336	-8.402	-0.066
CuHCO3+	1.742e-009	1.677e-009	-8.759	-8.775	-0.016
CuCO3	4.065e-010	4.066e-010	-9.391	-9.391	0.000
Cu (OH) 2	4.150e-011	4.152e-011	-10.382	-10.382	0.000
CuOH+	2.915e-011	2.807e-011	-10.535	-10.552	-0.016
CuSO4	4.706e-012	4.708e-012	-11.327	-11.327	0.000
CuF+	4.029e-013	3.879e-013	-12.395	-12.411	-0.016
CuCl+	3.970e-014	3.823e-014	-13.401	-13.418	-0.016
Cu (CO3) 2-2	1.137e-014	9.773e-015	-13.944	-14.010	-0.066
Cu2 (OH) 2+2	7.822e-017	6.726e-017	-16.107	-16.172	-0.066
Cu (OH) 3-	1.839e-018	1.771e-018	-17.735	-17.752	-0.016
CuCl2	1.378e-019	1.378e-019	-18.861	-18.861	0.000
Cu (OH) 4-2	2.909e-025	2.501e-025	-24.536	-24.602	-0.066
CuCl3-	3.042e-027	2.929e-027	-26.517	-26.533	-0.016
CuCl4-2	9.354e-035	8.043e-035	-34.029	-34.095	-0.066
F	6.530e-006				
F-	6.493e-006	6.252e-006	-5.188	-5.204	-0.016
MgF+	1.838e-008	1.770e-008	-7.736	-7.752	-0.016
HF	1.010e-008	1.010e-008	-7.996	-7.996	0.000
CaF+	8.331e-009	8.022e-009	-8.079	-8.096	-0.016
NaF	5.678e-010	5.680e-010	-9.246	-9.246	0.000
ZnF+	2.257e-012	2.173e-012	-11.647	-11.663	-0.016
CuF+	4.029e-013	3.879e-013	-12.395	-12.411	-0.016
HF2-	2.159e-013	2.079e-013	-12.666	-12.682	-0.016
CdF+	6.548e-014	6.305e-014	-13.184	-13.200	-0.016
PbF+	5.457e-014	5.254e-014	-13.263	-13.279	-0.016
H2F2	4.570e-016	4.572e-016	-15.340	-15.340	0.000
PbF2	6.706e-018	6.707e-018	-17.174	-17.173	0.000
CdF2	9.900e-019	9.903e-019	-18.004	-18.004	0.000
PbF3-	3.155e-022	3.038e-022	-21.501	-21.517	-0.016
PbF4-2	1.057e-027	9.091e-028	-26.976	-27.041	-0.066
SiF6-2	3.716e-028	3.195e-028	-27.430	-27.496	-0.066
H (0)	8.358e-017				
H2	4.179e-017	4.180e-017	-16.379	-16.379	0.000
K	4.169e-006				
K+	4.169e-006	4.014e-006	-5.380	-5.396	-0.016
KSO4-	1.432e-010	1.379e-010	-9.844	-9.861	-0.016
KHPO4-	1.011e-013	9.736e-014	-12.995	-13.012	-0.016
La	4.620e-008				
La-2	4.599e-008	3.954e-008	-7.337	-7.403	-0.066
CdLa	2.141e-010	2.142e-010	-9.669	-9.669	0.000
Lb	1.440e-006				
Lb-2	1.402e-006	1.206e-006	-5.853	-5.919	-0.066
CuLb	3.796e-008	3.797e-008	-7.421	-7.421	0.000
Lc	1.700e-007				
Lc-2	1.674e-007	1.440e-007	-6.776	-6.842	-0.066
PbLc	2.586e-009	2.587e-009	-8.587	-8.587	0.000
Ld	1.190e-006				
Ld-2	1.160e-006	9.979e-007	-5.935	-6.001	-0.066

ZnLd	2.950e-008	2.951e-008	-7.530	-7.530	0.000
Mg	6.760e-005				
Mg+2	6.695e-005	5.774e-005	-4.174	-4.239	-0.064
MgHCO3+	5.675e-007	5.465e-007	-6.246	-6.262	-0.016
MgSO4	5.769e-008	5.770e-008	-7.239	-7.239	0.000
MgF+	1.838e-008	1.770e-008	-7.736	-7.752	-0.016
MgCO3	8.276e-010	8.278e-010	-9.082	-9.082	0.000
MgH2PO4+	4.417e-010	4.253e-010	-9.355	-9.371	-0.016
MgHPO4	3.914e-010	3.915e-010	-9.407	-9.407	0.000
MgOH+	3.485e-011	3.356e-011	-10.458	-10.474	-0.016
MgPO4-	4.981e-013	4.797e-013	-12.303	-12.319	-0.016
N (5)	5.170e-007				
NO3-	5.170e-007	4.979e-007	-6.287	-6.303	-0.016
PbNO3+	3.614e-015	3.480e-015	-14.442	-14.458	-0.016
CdNO3+	1.689e-015	1.626e-015	-14.772	-14.789	-0.016
Na	1.640e-004				
Na+	1.639e-004	1.579e-004	-3.785	-3.802	-0.016
NaHCO3	7.491e-008	7.493e-008	-7.125	-7.125	0.000
NaSO4-	4.823e-009	4.644e-009	-8.317	-8.333	-0.016
NaF	5.678e-010	5.680e-010	-9.246	-9.246	0.000
NaCO3-	2.541e-011	2.447e-011	-10.595	-10.611	-0.016
NaHPO4-	3.977e-012	3.829e-012	-11.400	-11.417	-0.016
O (0)	0.000e+000				
O2	0.000e+000	0.000e+000	-64.935	-64.935	0.000
P	3.400e-007				
H2PO4-	3.223e-007	3.104e-007	-6.492	-6.508	-0.016
HPO4-2	1.447e-008	1.244e-008	-7.840	-7.905	-0.066
CaH2PO4+	1.299e-009	1.251e-009	-8.886	-8.903	-0.016
CaHPO4	1.084e-009	1.085e-009	-8.965	-8.965	0.000
MgH2PO4+	4.417e-010	4.253e-010	-9.355	-9.371	-0.016
MgHPO4	3.914e-010	3.915e-010	-9.407	-9.407	0.000
NaHPO4-	3.977e-012	3.829e-012	-11.400	-11.417	-0.016
CaPO4-	1.383e-012	1.332e-012	-11.859	-11.876	-0.016
MgPO4-	4.981e-013	4.797e-013	-12.303	-12.319	-0.016
KHPO4-	1.011e-013	9.736e-014	-12.995	-13.012	-0.016
PO4-3	4.013e-015	2.857e-015	-14.397	-14.544	-0.148
Pb	3.630e-009				
PbLc	2.586e-009	2.587e-009	-8.587	-8.587	0.000
Pb+2	5.496e-010	4.726e-010	-9.260	-9.326	-0.066
PbHCO3+	3.290e-010	3.168e-010	-9.483	-9.499	-0.016
PbCO3	1.568e-010	1.568e-010	-9.805	-9.805	0.000
PbOH+	6.774e-012	6.523e-012	-11.169	-11.186	-0.016
PbSO4	1.731e-012	1.731e-012	-11.762	-11.762	0.000
PbCl+	1.042e-013	1.003e-013	-12.982	-12.999	-0.016
PbF+	5.457e-014	5.254e-014	-13.263	-13.279	-0.016
Pb (CO3) 2-2	8.746e-015	7.520e-015	-14.058	-14.124	-0.066
PbNO3+	3.614e-015	3.480e-015	-14.442	-14.458	-0.016
Pb (OH) 2	1.796e-015	1.796e-015	-14.746	-14.746	0.000
Pb (SO4) 2-2	6.884e-017	5.919e-017	-16.162	-16.228	-0.066
PbF2	6.706e-018	6.707e-018	-17.174	-17.173	0.000
PbCl2	1.734e-018	1.734e-018	-17.761	-17.761	0.000
Pb2OH+3	9.693e-020	6.902e-020	-19.014	-19.161	-0.148
Pb (OH) 3-	1.516e-020	1.460e-020	-19.819	-19.836	-0.016
PbF3-	3.155e-022	3.038e-022	-21.501	-21.517	-0.016
PbCl3-	1.037e-023	9.982e-024	-22.984	-23.001	-0.016
Pb (OH) 4-2	2.754e-026	2.368e-026	-25.560	-25.626	-0.066
PbF4-2	1.057e-027	9.091e-028	-26.976	-27.041	-0.066
PbCl4-2	3.926e-029	3.375e-029	-28.406	-28.472	-0.066
Pb3 (OH) 4+2	3.439e-030	2.957e-030	-29.464	-29.529	-0.066
S (6)	7.870e-006				
SO4-2	7.566e-006	6.515e-006	-5.121	-5.186	-0.065
CaSO4	2.410e-007	2.410e-007	-6.618	-6.618	0.000
MgSO4	5.769e-008	5.770e-008	-7.239	-7.239	0.000
NaSO4-	4.823e-009	4.644e-009	-8.317	-8.333	-0.016
HSO4-	6.766e-010	6.515e-010	-9.170	-9.186	-0.016
KSO4-	1.432e-010	1.379e-010	-9.844	-9.861	-0.016
ZnSO4	4.070e-011	4.071e-011	-10.390	-10.390	0.000
CuSO4	4.706e-012	4.708e-012	-11.327	-11.327	0.000
CaHSO4+	1.759e-012	1.694e-012	-11.755	-11.771	-0.016
PbSO4	1.731e-012	1.731e-012	-11.762	-11.762	0.000
CdSO4	1.361e-012	1.361e-012	-11.866	-11.866	0.000
Zn (SO4) 2-2	2.846e-015	2.447e-015	-14.546	-14.611	-0.066
Cd (SO4) 2-2	1.250e-016	1.075e-016	-15.903	-15.969	-0.066
Pb (SO4) 2-2	6.884e-017	5.919e-017	-16.162	-16.228	-0.066
Si	1.950e-004				
H4SiO4	1.950e-004	1.950e-004	-3.710	-3.710	0.000
H3SiO4-	1.158e-008	1.115e-008	-7.936	-7.953	-0.016

		H2SiO4-2	2.046e-016	1.760e-016	-15.689	-15.755	-0.066
		SiF6-2	3.716e-028	3.195e-028	-27.430	-27.496	-0.066
Zn	6.820e-008						
		Zn+2	3.519e-008	3.026e-008	-7.454	-7.519	-0.066
		ZnLd	2.950e-008	2.951e-008	-7.530	-7.530	0.000
		ZnHCO3+	3.339e-009	3.215e-009	-8.476	-8.493	-0.016
		ZnCO3	1.153e-010	1.153e-010	-9.938	-9.938	0.000
		ZnSO4	4.070e-011	4.071e-011	-10.390	-10.390	0.000
		ZnOH+	6.998e-012	6.739e-012	-11.155	-11.171	-0.016
		ZnF+	2.257e-012	2.173e-012	-11.647	-11.663	-0.016
		ZnCl+	3.282e-013	3.161e-013	-12.484	-12.500	-0.016
		Zn (OH) 2	1.909e-013	1.909e-013	-12.719	-12.719	0.000
		Zn (CO3) 2-2	5.473e-014	4.706e-014	-13.262	-13.327	-0.066
		ZnOHCl	5.687e-015	5.689e-015	-14.245	-14.245	0.000
		Zn (SO4) 2-2	2.846e-015	2.447e-015	-14.546	-14.611	-0.066
		ZnCl2	2.484e-018	2.485e-018	-17.605	-17.605	0.000
		Zn (OH) 3-	4.438e-019	4.273e-019	-18.353	-18.369	-0.016
		ZnCl3-	2.103e-023	2.025e-023	-22.677	-22.693	-0.016
		Zn (OH) 4-2	5.576e-026	4.794e-026	-25.254	-25.319	-0.066
		ZnCl4-2	8.310e-029	7.146e-029	-28.080	-28.146	-0.066

Résumé

Afin de contribuer à l'évaluation du risque environnemental lié à la contamination des sols par les métaux, la connaissance de leur spéciation, ainsi que des facteurs contrôlant leur mobilité et leur biodisponibilité dans des sols non anthropisés est nécessaire.

Ce travail a permis de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des eaux de subsurface circulant dans un sol non anthropisé de type Planosol (Massif Central, France) et de quantifier les processus de régulation de la mobilité de certains métaux traces (Cd, Cu, Pb, Zn) dans les solutions du sol. Les Planosols se définissent par leur morphologie et leur fonctionnement hydrique particulier où les horizons supérieurs perméables présentent un excès d'eau en hiver et au printemps. Trois stations ont été choisies en fonction de la topographie au niveau desquelles les eaux du sol ont été prélevées, de 2004 à 2006 pendant la période de saturation des sols, dans deux horizons différents : dans l'horizon éluvial appauvri et blanchi et dans l'horizon concrétionné riches en oxyhydroxydes de fer et de manganèse. L'objectif de ce travail était d'étudier, au sein de ces horizons, la distribution de Cd, Cu, Pb et Zn dans les solutions du sol et de déterminer les propriétés de complexation et d'adsorption de la matière organique (MO) et des particules minérales (oxyhydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium, argiles) vis-à-vis de ces métaux.

Les ETM sont présents sous différentes espèces dissoutes et particulaires. Cette distribution est le résultat de processus physiques, chimiques et biologiques qui sont contrôlés par de nombreux facteurs (pH, pe, nature et teneur en particules, concentrations en cations majeurs, en ligands inorganiques et organiques dissous, ...). Deux approches ont été couplées pour étudier la spéciation des métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) dans les solutions du sol : (1) exploitation des données acquises sur le terrain (analyse de leurs concentrations totales dans les fractions dissoute et particulaire) puis recherche de liens avec les autres composés présents dans la solution, et (2) détermination expérimentale de leurs affinités potentielles avec la MO par voltamétrie et potentiométrie afin d'acquérir des grandeurs (constantes de complexation et concentration de sites) permettant de déterminer la spéciation potentielle de ces éléments par calcul thermodynamique (PHREEQCI).

L'approche analytique a montré l'importance des particules, notamment dans l'horizon concrétionné, qui constituent un support pour le transfert des métaux. En effet, les ETM sont significativement corrélés aux éléments tels que le fer, l'aluminium, le silicium ainsi qu'au carbone organique particulaire, mettant en évidence plusieurs processus, notamment des réactions d'adsorption sur les argiles ou gels de silice, sur les oxydes ou oxyhydroxydes de fer et d'aluminium et sur la matière organique. Ces composés peuvent être présents sous formes de particules simples ou de particules mixtes car leurs comportements semblent liés. Par contre, pour les espèces métalliques dissoutes, aucun processus prépondérant n'a été mis en évidence, ce qui peut s'expliquer par une compétition entre les différents mécanismes impliqués dans la distribution des éléments en solution, ou bien par un déséquilibre chimique (ou thermodynamique) global du système étudié.

L'approche expérimentale a permis de mettre en évidence en solution des réactions potentielles entre les métaux et la matière organique dissoute, notamment des réactions de complexation, dans le cas de Cd, Cu, Pb et Zn, ainsi que des réactions d'adsorption, uniquement dans le cas du cuivre.

Le couplage de ces deux approches a permis de mettre en évidence une compétition entre les réactions à l'interface solide-solution et les réactions en solution dans les deux horizons de sol étudiés. Dans l'horizon concrétionné, les métaux (principalement Cu, Pb et Zn) ont des affinités beaucoup plus fortes pour les réactions de surface avec les particules (minérales et/ou organiques) que pour les réactions de complexation en solution. La compétition est donc en faveur des particules qui jouent ici un rôle prépondérant car elles contrôlent la spéciation de ces métaux.

La distribution des métaux traces dans les deux horizons étudiés est différente. Les résultats montrent que la composition chimique des solutions est principalement liée à la texture du sol (et donc la porosité) et à l'hydrodynamique du système. En effet, ces deux paramètres vont réguler la distribution des éléments en solution.

Mots clés : solution du sol – Planosol – sol non pollué – éléments traces métalliques – spéciation – facteurs de contrôle.