



**HAL**  
open science

# Conséquences de la mobilité des métaux (As,Cd,Cu,Pb,Sb et Zn) émis par d'anciens sites miniers sur la qualité des sédiments

Sonda Ghorbel

► **To cite this version:**

Sonda Ghorbel. Conséquences de la mobilité des métaux (As,Cd,Cu,Pb,Sb et Zn) émis par d'anciens sites miniers sur la qualité des sédiments. Interfaces continentales, environnement. Université Limoges, 2015. Français. NNT: . tel-04668772

**HAL Id: tel-04668772**

**<https://theses.hal.science/tel-04668772v1>**

Submitted on 7 Aug 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Gay Lussac

EA 4330 Groupement de Recherche Eau, Sol, Environnement

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Sciences pour l'environnement

présentée et soutenue par

Sonda GHORBEL

le 03 juillet 2015

**Conséquences de la mobilité des métaux (As, Cd, Cu, Pb, Sb et Zn)  
émis par d'anciens sites miniers sur la qualité des sédiments -  
Importance des apports anthropiques par rapport au fond géochimique  
naturel**

Thèse dirigée par Alexandra COURTIN NOMADE

JURY :

Président du jury

M. Michel BAUDU, Professeur, GRESE, Université de Limoges

Rapporteurs

Mme Margot MUNOZ, Chargée de Recherche, IRD, CNRS, GET, Toulouse

Mme Corinne CASIOT, Chargée de Recherche, Hydrosciences, Université de Montpellier 2

Examineurs

Mme Alexandra COYNEL, Maitre de Conférences, UMR EPOC, Université de Bordeaux I

Mme Cécile GROSBOIS, Professeur, GéHCO, Université de Tours

M. Xavier BOURRAIN, Expert, Agence de l'Eau Loire Bretagne

Mme Alexandra COURTIN-NOMADE, Professeur, GRESE, Université de Limoges

M. Hubert BRIL, Professeur Emérite, GRESE, Université de Limoges.



*A mes parents*





## Remerciements

Je tiens à remercier vivement les rapporteurs de ce travail de thèse, Margot MUNOZ et Corinne CASIOT.

Je remercie le laboratoire GRESE (Groupement pour la Recherche Eau Sol Environnement) pour m'avoir accueillie et particulièrement son directeur, le professeur Michel BAUDU.

Merci à ma Directrice de thèse, la professeur Alexandra COURTIN NOMADE pour son encadrement et sa patience.

Merci aux étudiants qui ont participé de manière directe ou non à une partie de ce travail: Bissé POATY et Hélène PERUCAUD.

Merci à l'ensemble du personnel du GRESE pour leur accueil et leur aide.

*Je ne saurais jamais comment remercier Mr Hubert Bril, professeur à l'université de Limoges, pour son encouragement et à l'intérêt qu'il a porté à cette étude. Merci de m'avoir fait profiter de votre expérience et de m'avoir incessamment aidé et soutenu. Les mots ne pourront jamais exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude.*

*Je remercie madame Cécile GROSBOIS, professeur à l'université de sciences et techniques de Tours d'avoir accepté d'encadrer une partie de mon travail, pour sa disponibilité, ces conseils et son aide.*

*J'exprime ma gratitude à Mme Marie-Pierre HALM-LEMEILLE, Maître de conférences-HDR à l'université des sciences pharmaceutiques de Caen Basse-Normandie, de m'avoir accueillie dans son laboratoire d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*C'est un plaisir de remercier Alexandra COURTIN NOMADE pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude et à mon égard. Alex merci pour ta disponibilité, ton aide, ton soutien et ton amitié. Je n'oublierai jamais nos sorties sur terrain et nos séances MEB à la recherche du plomb, c'est un plaisir de travailler avec toi ma chef.*

*Ma gratitude va également à monsieur jean- François LENAIN, pour son aide précieuse pour la réalisation de ce travail, un grand merci pour nos longues journées de statistique.*

*Merci à tous les membres du laboratoire GRESE à Limoges de m'avoir accueilli parmi eux. Merci à Isabelle, Gosia, Maryline, Manu et Vero d'avoir été toujours prêt à m'aider. Merci également à Karine, Sophie et Manu pour leur disponibilité et leur aide.*

*Je remercie vivement mes amis à Paris Eman « ma syrienne préférée », Mohamed « mon coach », Marion « ma sœur adoptive » et Odile « mon âme ».*

*Une pensée particulière à mes amies à Limoges: Nedjma, Lotfi, Irma, Wafa, Saif, Najet, et Oussema pour leur amitié, leur gentillesse et bon courage à toutes pour la suite. Merci également à Catherine, Franck, Nathalie, Maha, Grégoire, Anne et Asma.*

*Enfin, mes vifs remerciements s'adressent à ma grande famille, merci d'avoir cru en moi et de m'avoir toujours soutenu. Une pensée particulière à mes parents, merci de m'avoir supporté durant les moments difficiles et de m'avoir toujours soutenu et encourager, merci pour votre patience. Je tiens à remercier également ma sœur et mes frères qui ont toujours satisfait mes caprices, merci pour votre soutien moral, merci pour les bons moments passés. J'espère que vous trouverez à travers ce mémoire le fruit de vos sacrifices.*

*Mes pensées vont aux personnes qui ont fait partie de ma vie et que le destin a empêché d'être à mes côtés aujourd'hui, je ne vous oublie pas et je vous dédie ce mémoire en témoignage de mon profond amour.*

## Droits d'auteurs



Cette création est mise à disposition selon le Contrat : « **Paternité-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** » disponible en ligne :

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



# Sommaire

Remerciements .....	5
Droits d'auteurs .....	7
Sommaire.....	9
Introduction .....	17
CHAPITRE 1 <i>Synthèse bibliographique</i> .....	23
I. Les sédiments dans le milieu aquatique .....	25
I.1 Généralités .....	25
I.2 Composition.....	25
I.3 Granulométrie .....	26
I.4 Contamination métallique des sédiments de surface : le cas des zones minières ..	27
I.5 Cycle des éléments traces dans les sédiments : mobilisation et mécanismes de rétention	28
I.5.1 Mobilité des éléments métalliques .....	28
I.5.2 Les mécanismes de rétention .....	29
I.5.2.1 L'adsorption : .....	29
I.5.2.2 La précipitation .....	30
I.5.2.3 Coprécipitation .....	30
I.6 Rôle des paramètres physico-chimiques .....	31
I.6.1 Le pH .....	32
I.6.2 L'oxydoréduction .....	33
I.6.3 La température .....	34
I.6.4 La compétition .....	34
II. Sources des éléments métalliques dans les sédiments.....	34
II.1 Fond géochimique.....	34
II.2 Les apports anthropiques .....	36
II.3 Origine en contexte minier.....	36

II.3.1	Les résidus miniers .....	36
II.3.2	Instabilité des EM dans les déchets miniers .....	38
III.	Les métaux dans la phase solide .....	38
III.1	Spéciation.....	38
III.1.1	Spéciation solide du Plomb .....	38
III.1.2	Spéciation solide de l'arsenic .....	39
III.2	Méthodes de spéciation solide .....	40
III.2.1	La diffraction des rayons X (DRX) .....	40
III.2.2	Analyse par microscope électronique : à balayage (MEB) et à transmission (MET) couplés à la microsonde (EDAX) .....	40
IV.	Le Plomb et l'Arsenic dans l'environnement .....	41
IV.1	Propriétés et utilisations du plomb et d'arsenic .....	41
IV.1.1	Propriétés du plomb.....	41
IV.1.2	Propriétés de As.....	42
IV.2	Impact sur l'environnement : toxicité du plomb et de l'arsenic .....	43
IV.2.1	Toxicité du plomb.....	43
IV.2.2	Toxicité du As .....	45
V.	Impact écologique des éléments métalliques dans les écosystèmes aquatiques.....	46
V.1	Biodisponibilité des métaux dans les écosystèmes aquatiques.....	46
V.2	Les avantages des bioessais en laboratoire .....	46
V.2.1	Principe des biotests .....	47
V.2.2	Biotests sur des microorganismes.....	48
V.2.3	Mesure de la toxicité sur les micro-organismes .....	49
V.2.4	Cas particulier du test d'inhibition de la bioluminescence (Microtox®).....	49
VI.	Règlementation.....	50
VII.	Valorisation et confinement des sédiments pollués par des éléments métalliques	52
	CHAPITRE 2 <i>Présentation des sites d'étude et méthodologie</i> .....	53
I.	Les sites d'étude .....	55

I.1	Le district d’Auzelles .....	57
I.2	Le district de Pontgibaud .....	58
I.2.1	Site des Rosiers/Roure .....	63
I.2.2	Site de Pontgibaud .....	65
I.2.3	Site de Barbecot .....	66
II.	Méthodes et outils analytiques .....	68
II.1	Prélèvements du matériel et évaluation de la contamination .....	68
II.1.1	Prélèvements et préparation des échantillons .....	68
II.1.2	Calcul des différents indices de contamination .....	68
II.2	Détermination de la distribution et de la mobilité des EM .....	73
II.2.1	Dosages des éléments métalliques dans la fraction dissoute .....	73
II.2.2	Tests de lixiviation statiques .....	75
II.2.3	Les extractions séquentielles .....	77
II.2.4	Caractérisation minéralogique des phases solides .....	79
II.2.4.1	Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	79
II.2.4.2	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	79
<i>CHAPITRE 3 Détermination de la spéciation minéralogique des éléments métalliques au sein des sédiments et évaluation de la contamination à l’échelle des bassins versants .....</i>		
<i>81</i>		
I.	Caractéristiques des Sédiments de surfaces .....	83
I.1	Granulométrie .....	83
I.1.1	District d’Auzelles .....	83
I.1.2	District de Pontgibaud .....	85
I.2	Estimation de la répartition des éléments métalliques au sein des grandes fractions constitutives des sédiments .....	87
I.2.1	District d’Auzelles .....	87
I.2.2	District de Pontgibaud .....	92
I.2.3	Comparaison entre les deux districts .....	97
I.3	Caractérisation minéralogique des sédiments .....	98
I.3.1	District d’Auzelles .....	98
I.3.2	District de Pontgibaud .....	103
II.	Teneurs totales des éléments chimiques dans les sédiments de surface : fond géochimique et sédiments de surface impactés par des déchets miniers .....	109



II.1	Fond géochimique.....	111
II.1.1	Choix du matériel référent.....	111
II.1.2	District d'Auzelles.....	112
II.1.3	District de Pontgibaud.....	113
II.2	Comparaison par rapport aux données FOREGS et au bruit de fond géochimique de Montjean.....	115
II.3	Teneurs totales dans les sédiments de surface et facteurs d'enrichissement .....	118
II.3.1	District d'Auzelles.....	118
II.3.2	District de Pontgibaud.....	120
II.4	Autres indices de la qualité des sédiments.....	123
II.4.1	District d'Auzelles.....	124
II.4.2	District de Pontgibaud.....	125
II.5	Détermination de la contribution anthropique aux teneurs en EM dans les sédiments.....	127
CHAPITRE 4 <i>Mobilité des éléments métalliques depuis les sédiments vers le compartiment aqueux</i> .....		129
I.	Etude expérimentale de la mobilité des EM.....	131
I.1	District d'Auzelles.....	132
I.1.1	Effet du pH sur la mobilité des EM.....	132
I.1.2	Effet du rapport Solide-Liquide S/L.....	136
I.1.3	Effet de la granulométrie.....	139
I.1.4	Quantités relarguées en fonction du temps.....	142
I.2	District de Pontgibaud.....	148
I.2.1	Effet du pH sur la mobilité des EM.....	148
I.2.2	Effet du rapport Solide-Liquide S/L.....	153
I.2.3	Effet de la granulométrie.....	156
I.2.4	d. Quantités relarguées en fonction du temps.....	160
I.3	Participation des résurgences aux apports en éléments métalliques.....	168
I.3.1	Tests de conformité et impact potentiel des éléments métalliques sur la qualité du milieu	168
I.3.2	Tests de lixiviation à un an et effet du pH sur la mobilité des éléments métalliques .....	170
II.	Caractéristiques des eaux de surface .....	172

II.1	Paramètres physico-chimiques des eaux de surface .....	172
II.2	Composition chimique des eaux de surface .....	174
II.2.1	District d’Auzelles : la rivière du Miodet .....	174
II.2.2	District de Pontgibaud .....	178
III.	Données expérimentales vs données <i>in situ</i> .....	183
Chapitre 5 Evaluation de l’écotoxicité des éluats de sédiments de surface .....		185
I.	Matériels et méthodes .....	187
I.1	Compositions chimiques des éluats utilisés pour les tests écotoxicologiques 187	
I.2	Elevage des espèces utilisées .....	188
I.3	Tests d’immobilité de <i>Daphnia magna</i> .....	188
I.4	Test d’inhibition de croissance de <i>Pseudokircheneriella subcapitata</i> .....	188
II.	Traitement statistique .....	189
II.1	Tests .....	189
II.2	Modélisation .....	190
II.2.1	Daphnies .....	190
II.2.2	Algues : .....	190
II.2.2.1	Variance des mesures et pondération .....	190
II.2.2.2	Modélisation de l’hormèse .....	192
II.3	Relations multivariées entre paramètres et chimie .....	194
II.4	Résultats des tests .....	195
II.4.1	Daphnies .....	195
II.4.1.1	Comparaison des dilutions .....	195
II.4.1.2	Comparaison des éluats : .....	196
•	<b>Auzelles</b> .....	196
•	<b>Pontgibaud</b> .....	197
II.4.2	ANOVA réalisée sur les rangs et classes de toxicité .....	198
II.4.3	Algues .....	199
Comparaison des dilutions .....		199
III.	Modélisation .....	200

III.1	Daphnies.....	200
III.1.1	District d’Auzelles .....	200
III.1.2	District de Pontgibaud .....	202
III.1.3	Comparaison entre les deux districts .....	203
III.2	Algues .....	204
III.2.1	District d’Auzelles :.....	204
III.2.2	District de Pontgibaud .....	208
III.2.3	Comparaison entre les deux districts .....	210
IV.	Relations paramètres * éléments métalliques en log-log.....	211
IV.1	Relations linéaires en Log-log .....	211
IV.2	Corrélations entre EM explicatives et Régression Ridge (RR) .....	212
IV.3	PLS = Régression des Moindres Carrés Partiels .....	214
IV.3.1	Première PLS : tous les EM.....	214
IV.3.2	Seconde PLS avec les EM les plus influents .....	216
IV.3.3	Modélisation finale .....	217
V.	Discussion.....	218
	Discussion et Conclusion.....	221
I.	Synthèse et comparaison entre districts .....	223
II.	Re-contextualisation à l’échelle d’un bassin versant concerné par d’anciennes activités minières.....	227
II.1	Incidence des déchets miniers sur le compartiment sédimentaire .....	228
II.2	Les quatre sites étudiés sont représentatifs des déchets miniers « orphelins » ....	229
II.3	Dans les quatre sites les environnements naturels sont différents .....	229
II.4	Degrés d’évolution, voies d’évolution, atténuation .....	231
II.5	Echanges potentiels entre les contaminants au niveau des sédiments et des eaux souterraines et de surface .....	232
II.6	Le comportement particulier des différents éléments en traces.....	233
II.7	Impacts sur la biosphère.....	234

II.8 Couplage méthodologique .....	235
II.9 Evaluation des risques et remédiation.....	236
BIBLIOGRAPHIE.....	239
ANNEXES.....	251
Annexe 1 : Milieu M4 .....	253
Annexe 2 : Milieu LC.....	255
Annexe 3 : Milieu ISO.....	257
Table des illustrations.....	259
Table des tableaux .....	266



# Introduction



Les pollutions d'origine métallique constituent un risque majeur dans le monde actuel. C'est un problème d'actualité qui préoccupe notamment toutes les régions soucieuses de maintenir leur patrimoine hydrique à un haut degré de qualité (Ben Bouih et al. 2005). En France, et plus particulièrement dans le Massif central, plusieurs études ont révélé une pollution des sédiments de surface dans les lacs et rivières par les métaux et métalloïdes sous forte pression industrielle et minière. Le Massif central est une des régions de France dont les ressources minérales furent les plus exploitées depuis les périodes gallo-romaines (e.g. district aurifère de St Yrieix, Haute-Vienne) jusqu'à la fin du XX<sup>ème</sup> siècle (e.g. district antimonifère de Brioude-Massiac, Haute-Loire) et offraient une grande diversité de ressources : As, Au, Pb, Sb, Zn, U...

Par exemple, près de 40 000 tonnes de Sb métal ont été extraites du district de Brioude-Massiac (Marcoux, 1986), 600 000 tonnes de minerai d'or à Chéni, 300 000 tonnes de minerai de tungstène à Engualès, environ 4 millions de tonnes extraites pour l'uranium à Lodève, etc. (Bril and Floch 2001).

D'importantes quantités de résidus ont résulté de ces activités minières dont la majorité a été entreposée à l'air libre. Ces éléments métalliques peuvent être transportés vers tous les compartiments de l'écosystème par les vecteurs éolien ou hydrique.

Dans le cycle hydrologique gouvernant le devenir des métaux traces, les sédiments jouent un rôle important dans la mesure où ils constituent des vecteurs et des réservoirs d'un grand nombre de métaux toxiques (Jouanneau and Boutier 1990). En effet, la plupart des polluants présents dans les déchets miniers se retrouvent en quantités importantes au fond des rivières. Ainsi, l'on considère que les sédiments se comportent comme des indicateurs à mémoire (Simpson et al. 2005). Ils constituent un biotope privilégié pour connaître l'état de pollution d'un système aquatique. Les sédiments sont, en outre, un lieu favorable où se transforme la matière organique et où s'accumulent les éléments traces au fil du temps pour atteindre des seuils toxiques. Selon Förstner et Wittman (1979) une fraction importante des éléments métalliques présents dans les environnements aquatiques est associée d'une manière réversible aux sédiments superficiels. Les fluctuations des conditions physico-chimiques du milieu (e.g. pH, température, potentiel redox, etc.) peuvent conduire à des remobilisations des métaux associés aux sédiments (Forstner and Wittmann 1979; Adeogun 2012).



Dans les écosystèmes aquatiques naturels, les métaux se trouvent à de faibles concentrations, généralement de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre. Mais certains métaux sont considérés comme des polluants cancérigènes et dangereux même à l'état de traces.

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés à deux anciens sites d'exploitation du plomb localisés dans le Puy de Dôme ; la concession d'Auzelles (1869 - 1950) dont la période d'activité principale couvre la période 1872 à 1901 (données BASIAS) et le district de Pontgibaud (1826-1940) dont trois concessions importantes sont Barbecot, Pontgibaud et Roure/les Rosiers.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier le transport, la distribution et l'impact sur l'environnement, du plomb et de quelques éléments métalliques associés potentiellement toxiques (EM). Il s'agit donc de déterminer sous quelle forme se trouvent ces éléments et d'estimer leur potentiel de relargage vers les différents compartiments du système et plus particulièrement les cours d'eau et les sédiments.

Ce mémoire est organisé comme suit :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique précisant les définitions et les notions de base sur les éléments métalliques, les sources des EPT notamment les exploitations minières, leurs interactions avec les sédiments de surface et leurs toxicité. Ce travail s'intéresse en premier lieu à l'étude du plomb et en second à certains métaux ou métalloïdes associés.
- Le second chapitre est consacré à la présentation des secteurs d'étude : contextes géologique, climatique et historique des exploitations minières et à un descriptif détaillé des différentes approches techniques et analytiques utilisées.
- Le troisième chapitre s'intéresse à la spéciation solide des éléments métalliques via la caractérisation minéralogique et chimique des phases porteuses tout en estimant leurs stabilités dans les sédiments au cours de leur transport. Une partie de ce travail est consacré à la détermination des sources d'EPT, géogénique et/ou anthropique.
- Le quatrième chapitre concerne l'étude de la mobilité des éléments d'intérêt par essais statiques pour comprendre la contribution du particulaire à la phase dissoute et donc le potentiel de contamination des sédiments vers le milieu aquatique.
- Le cinquième chapitre permet d'aborder la biodisponibilité des EPT dans des sédiments grâce à des bio-essais réalisés sur divers organismes.





# CHAPITRE 1

## *Synthèse bibliographique*



# I. Les sédiments dans le milieu aquatique

## I.1 Généralités

Les sédiments, constituants du milieu aquatique, correspondent à un système très complexe et représentent le siège d'un grand nombre de réactions chimiques, physiques et biologiques (Calamari and Naeve 1994).

Ils correspondent à des particules de composition et de minéralogie différentes et peuvent avoir deux origines: d'une part, des apports d'origine naturelle détritique (processus d'érosion), allochimique (matière organique, minérale et nutriments) et orthochimique (précipitation à partir d'une solution sursaturée et formation de phases authigéniques) et d'autre part, des apports liés aux activités humaines : carbone, azote, phosphore, ou micropolluants métalliques ou organiques (Berner 1980; Power and Chapman 1992; Loustau-Cazalet 2012). Les sédiments sont un excellent milieu de culture de bactéries aérobies et anaérobies du fait de la présence de matière organique (Loustau-Cazalet 2012).

## I.2 Composition

On distingue habituellement matières en suspension (MES) mobiles et présentant un fort rapport liquide/solide (L/S) et les sédiments déposés dont la localisation est plus stable et pour lesquels le rapport L/S est faible à très faible. Les sédiments déposés ont en outre une structure hétérogène généralement stratifiée (Amiard 2011). Les composantes principales du sédiment sont :

- L'eau interstitielle qui occupe les vides entre les particules sédimentaires. On distingue deux types d'eau interstitielle : l'eau liée qui est attachée à la surface des grains par le jeu des forces d'attraction moléculaires et l'eau libre qui est en dehors du champ d'attraction des particules et susceptible de se déplacer sous l'effet des gradients de pression.
- La matière inorganique qui est composée principalement de complexes métalliques (des oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium), des argiles (les illites, les smectites, les aluminosilicates, etc), des carbonates qui peuvent se présenter sous forme de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ), de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) de dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) et de

rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) (Sigg et al. 2000) et des silicates qui se présentent principalement sous forme de quartz ( $\text{SiO}_2$ ) (Bonnet 2000; Sigg et al. 2000).

La matière organique se compose de débris organiques d'origine animale ou végétale, plus ou moins décomposés en humus sous l'action des microorganismes. La matière organique est hétérogène. Elle est formée par des macromolécules polymérisées telles que les polysaccharides, les protéines, les acides humiques et fulviques (Bonnet 2000). Ces derniers contiennent des sites hydrophiles et hydrophobes qui permettent de favoriser la complexation des contaminants métalliques (Bonnet 2000; Dinelli et al. 2005).

### I.3 Granulométrie

La phase solide se distribue en différentes tailles granulométriques. Cette distribution granulométrique, renseigne sur la texture du matériau mais également sur les processus et agents de transport responsables de la formation des sédiments.

La classification des sédiments est définie en fonction de diverses échelles granulométriques comme l'US Standard et la norme AFNOR. Les seuils de coupure des différentes classes de taille des particules couramment utilisées en granulométrie sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1: Classement granulométrique des sédiments (Ramaroson 2008).

Taille	Dénomination
Supérieure à 20 cm	Blocs
De 2 cm à 20 cm	Galets et cailloux
De 2 mm à 2 cm	Graviers
De 63 $\mu\text{m}$ à 2 mm	Sables (grossiers et fins)
De 2 $\mu\text{m}$ à 63 $\mu\text{m}$	Limons (ou silts)
Inférieure à 2 $\mu\text{m}$	Vases, boues argileuses

Ces classes diffèrent par leurs propriétés minéralogiques, physico-chimiques, et mécaniques (Salomons and Förstner 1984). La fraction  $< 63 \mu\text{m}$  est la plus réactive en matière d'adsorption pour les sédiments contenant des éléments métalliques (EM), en raison de son importante surface spécifique qui favorise leurs piégeage (Horowitz 2008; Belabed et al. 2013).

#### I.4 Contamination métallique des sédiments de surface : le cas des zones minières

Dans les zones minières, les sédiments piègent des éléments métalliques (EM) qui peuvent être préservées au cours du temps. Plusieurs décennies après leur rejet, les EM stockés dans les sédiments peuvent encore participer à la dégradation des écosystèmes et de la qualité des eaux (Grosbois et al. 2012). Lorsque les polluants métalliques sont libérés dans l'environnement, ils sont fréquemment mobilisés dans la rivière et durant leur transport, ils peuvent être incorporés aux sédiments. Dans la plupart des systèmes aquatiques, les sédiments contiennent significativement plus d'EM que l'eau (Gaillardet et al. 2003; Luoma and Rainbow 2011) et ils jouent un grand rôle dans le cycle hydrologique (Belabed et al. 2013). C'est pourquoi l'analyse de ces sédiments est un outil de reconnaissance de la répartition des EM entre la phase solide et la phase liquide dans le temps (période de crue ou de sécheresse par exemple). C'est aussi un moyen de détermination de la qualité de l'eau de la rivière.

Le Tableau 2 présente les gammes de concentration moyennes en mg/kg de quelques éléments métalliques dans les sédiments de surface à l'échelle mondiale (Fu et al. 2014).

Tableau 2 : Concentrations moyennes en mg/kg d'éléments métalliques dans les sédiments de surface à l'échelle mondiale (Fu et al. 2014).

Elément métallique	Rivières et lacs à l'échelle mondiale	
	Moyenne	Gamme
<b>As</b>	9,06	0,35–68,9
<b>Cd</b>	0,94	0,00–25,9
<b>Cr</b>	51,51	0,00–234,6
<b>Cu</b>	191,11	0,75–5075,6
<b>Hg</b>	0,68	0,052–7,6
<b>Ni</b>	127,59	1,2–7206
<b>Pb</b>	137,30	0,00–5778,1
<b>Zn</b>	388,69	3,89–8286,3

Le transfert des EM depuis les sédiments vers la colonne d'eau et/ou vers le biota dépend de mécanismes physiques, chimiques et biologiques tels que l'adsorption/désorption, la (co)précipitation/(co)dissolution, la dégradation de la matière organique, la diffusion dans les eaux interstitielles et l'absorption par les organismes biologiques (Audry et al. 2006).

Ces mécanismes sont complexes, interagissent entre eux et varient fortement dans l'espace et le temps. Leur compréhension est nécessaire afin d'orienter au mieux les décisions



politiques pour la préservation/restauration des zones minières. C'est dans ce contexte que s'intègre ce travail de thèse.

## I.5 Cycle des éléments traces dans les sédiments : mobilisation et mécanismes de rétention

### I.5.1 Mobilité des éléments métalliques

Les EM libérés dans le milieu aquatique à l'état particulaire sédimentent facilement et ceux qui arrivent à l'état dissous réagissent avec des ligands organiques (acides humiques et fulviques) et/ou inorganiques (argiles, carbonates, oxydes de Fe et de Mn, etc.) formant des complexes qui se fixent sur des particules en suspension et puis sédimentent. Ces complexes peuvent rester à l'état dissous et diffuser dans l'eau interstitielle du sédiment ou précipiter (Rimstidt et al. 1998).

A l'interface eau-sédiments, dans le cas des sédiments aérobies, la matière organique est d'abord oxydée par l'oxygène dissout puis lorsque cet oxydant est épuisé, le processus se poursuit en utilisant l'oxydant suivant en fonction de la disponibilité de ces oxydants, de la spontanéité de leurs réactions ( $\Delta G^\circ < 0$ ) dans le milieu et de la présence de certaines bactéries spécifiques, ce qui modifie la composition chimique des sédiments et de l'eau interstitielle. La Figure 1 illustre l'ordre de consommation des différents oxydants par les bactéries.

eau	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
sédiment	
<b>Réduction de l'oxygène :</b> $CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	- 479
<b>Dénitrification :</b> $5CH_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O$	- 453
<b>Réduction des hydroxydes de manganèse :</b> $CH_2O + 3CO_2 + H_2O + 2MnO_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 4HCO_3^-$	- 349
<b>Réduction des hydroxydes de fer :</b> $CH_2O + 7CO_2 + 4Fe(OH)_3 \rightarrow 4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + 3H_2O$	- 114
<b>Réduction des sulfates :</b> $2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^- + H^+$	- 77
profondeur	

Figure 1 : Séquence des oxydants successifs utilisés par les bactéries pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments (Billon 2001).

Ces réactions d'oxydation de la matière organique particulaire entraînent la mobilisation des EM qui y étaient initialement associés.

Les métaux libérés en phase dissoute peuvent suivre deux voies : soit rester en solution et ensuite diffuser dans l'eau, ou bien s'adsorber ou copécipiter avec des oxydes de Fe et de Mn, des argiles ou sur des matières humiques condensées présentes à l'interface eau-sédiments (Loustau-Cazalet 2012).

### ***1.5.2 Les mécanismes de rétention***

L'association EM-sédiment est résumée par les réactions de sorption/désorption qui désignent l'ensemble des échanges solide-liquide. Elles sont influencées par la chimie de la phase aqueuse et par les caractéristiques des phases solides.

Les différents mécanismes décrivant la sorption/désorption sont les suivants :

#### *1.5.2.1 L'adsorption :*

On distingue deux modes d'adsorption : physique et chimique (Pitter, 1999).

- L'adsorption physique (physisorption, échange ionique) est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire ; ce processus conduit à la formation d'un complexe de sphère externe. Le phénomène de désorption intervient dans le cas où une molécule du solvant (l'eau par exemple) s'interpose entre le groupement fonctionnel du sédiment et l'EM. Ainsi les métaux attachés à ce type de liaison sont plus facilement remis en solution (Manceau et al., 2003). L'échange ionique représente l'échange entre les ions présents en solution et les ions fixés sur le sédiment (Dange, 2002). La fixation des ions métalliques s'accompagne toujours d'une désorption partielle d'ions présents au départ sur le solide de façon à conserver l'électroneutralité de la surface. La somme des ions échangeables (cationiques et anioniques) constitue la capacité d'échange ionique (exprimée en milliéquivalent (meq)/100g de matériau). La capacité d'un sédiment à retenir des cations par échange ionique est déterminée par la mesure de sa capacité d'échange cationique ou CEC qui est beaucoup plus forte que celle anionique. Les charges négatives et la surface spécifique élevée confèrent

aux argiles notamment les smectites des sédiments de surface un pouvoir considérable de fixer les éléments métalliques aqueux.

- L'adsorption chimique (complexation de surface) met en jeu des liaisons covalentes, électrostatiques ou une combinaison des deux, qui sont plus stables que la liaison électrostatique, le processus est moins réversible et parfois même irréversible. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée (Sigg et al. 2000). La molécule formée est appelée complexe de sphère interne. Les principaux adsorbants sont les oxydes ou oxyhydroxydes, la matière organique, les argiles qui possède un grand nombre de groupes fonctionnels avec une forte affinité pour les EM (Sigg et al. 2000).

#### *1.5.2.2 La précipitation*

La précipitation est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Cette nouvelle phase se fixe (Sigg et al. 2000) ou se dépose selon un arrangement tridimensionnel (Sposito 2008), sur la surface d'un solide existant.

Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans le milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits ioniques (Q) et les constantes de solubilité (Ks).

La précipitation est généralement favorisée par des pH élevés, qui conduisent à la formation d'hydroxydes ou de carbonates. Elle est souvent associée au processus d'oxydoréduction, comme la dissolution des minerais des oxydes de fer(III); dans des conditions réductrices, le fer apparaît en solution comme Fe(II) ; lorsque les conditions deviennent oxydantes, le Fe(II) est oxydé en Fe(III), puis précipite sous forme d'hydroxyde de Fe(III) (Fe(OH)<sub>3</sub>) (Sigg et al. 2000).

#### *1.5.2.3 Coprécipitation*

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit la coprécipitation comme l'adsorption d'une espèce soluble à la surface d'un minéral en formation.

La coprecipitation est définie comme une précipitation simultanée d'un agent chimique avec d'autres éléments (Alloway 1995).

L'incorporation d'un EM dans le minéral réduit sa mobilité et son relargage dans la colonne d'eau. Par exemple, le plomb peut précipiter dans les micas, les oxydes de manganèse, les illites, les smectites, la matière organique et dans les feldspaths en se substituant au potassium (Sposito 2008), le zinc peut précipiter avec les aluminosilicates en se substituant à l'aluminium. Cette précipitation est favorisée si la taille et la valence de l'élément substituant sont comparables à ceux de l'élément remplacé (Delmas-Gadras 2000).

La Figure 2 résume les principales interactions d'un élément métallique avec les différents constituants d'un milieu aquatique.

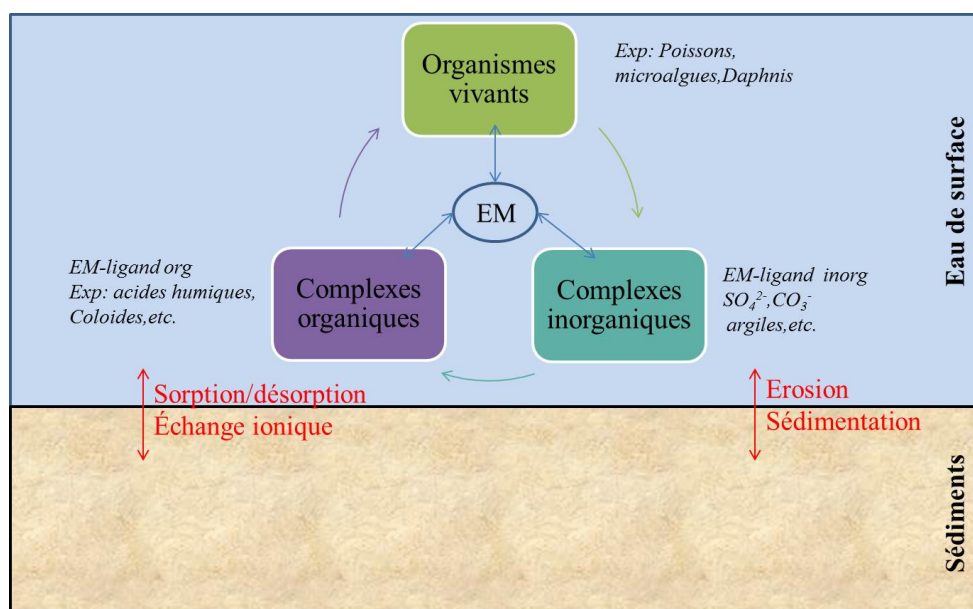


Figure 2 : Principales interactions d'un métal M avec les constituants particulaires, organiques, inorganiques et les organismes vivants du milieu aquatique. D'après Buffle (1988).

## I.6 Rôle des paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques environnementaux, tels le pH, la température et le potentiel d'oxydoréduction permettent d'évaluer la nature des liens qui participent à la fixation des cations métalliques dans les différents compartiments sédimentaires et d'étudier la stabilité des phases porteuses variables suivant la spéciation du métal.

### **I.6.1 *Le pH***

Le pH joue un rôle important dans le comportement des métaux dans le système aquatique (Horowitz 1985). Il influe sur la partition entre phases dissoute et particulaire et sur tous les paramètres qui en dépendent, c'est-à-dire la mobilité, la réactivité, la biodisponibilité, la bioaccumulation et la toxicité (Bramha et al. 2014).

Dans les sédiments, le pH est contrôlé d'une part par les activités biologiques, le taux des carbonates, les ions échangeables, les argiles ou encore les (oxy)hydroxydes, d'autre part par l'oxydation des sulfures ou encore la dénitrification qui entraîne une diminution du pH (Kribi 2005).

Un pH acide favorise la mise en solution des sels métalliques, la dissolution des phases de rétention, la désorption des EM cationiques (due à la compétition entre les cations et les protons du milieu) et l'adsorption des anions (en se liant aux charges positives créées par les  $H^+$  fixés sur les sites de surface) (Eggleton and Thomas 2004). A contrario, dans un milieu basique les cations se fixent sur les sites de surface  $OH^-$ . Il y a donc augmentation de l'adsorption des cations et diminution de l'adsorption des anions car il y a moins de charges positives de surface (Dzombak 1990; Blanchard 2000; Lions 2004). La sorption des cations augmente avec le pH contrairement aux anions (Figure 3) (Dzombak 1990). En effet, l'acidification conduit à la solubilisation de Fe, Mn, Al et d'autres métaux. Par contre, quelques éléments tels le Pb, forment des sulfates insolubles à faible pH et faibles conditions redox, car la solubilité des sulfates est inversement proportionnelle au pH. De plus, l'augmentation du pH favorise l'adsorption métallique sur la fraction réductible des sédiments (oxydes de fer et de manganèse) (Chapman 1996) et sa diminution augmente la toxicité des métaux.

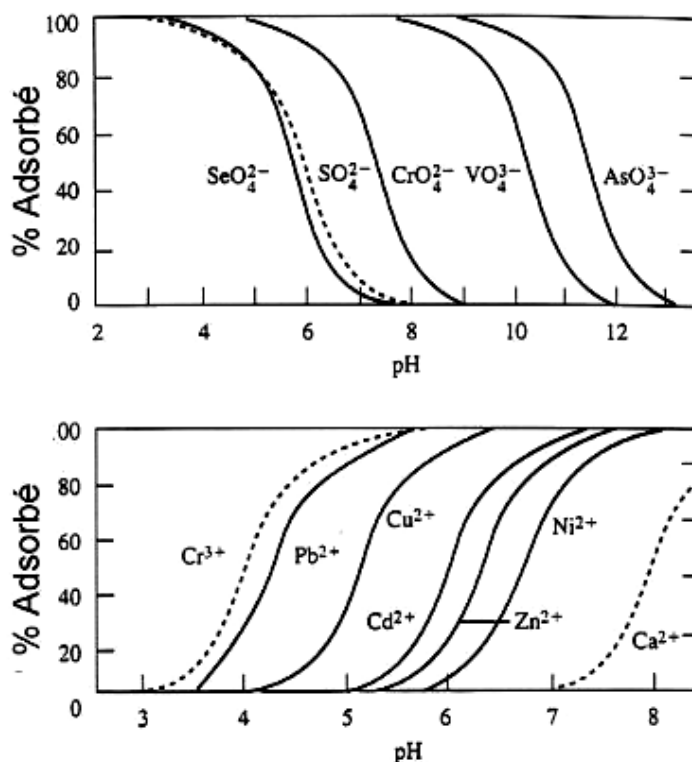


Figure 3 : Fraction de métaux adsorbés (cations et anions) sur une surface d'hydroxyde de fer (III) en fonction du pH (Sigg et al. 2000).

### I.6.2 L'oxydoréduction

Certains métaux qui possèdent plus d'un état d'oxydation possible dans les eaux naturelles sont plus ou moins mobiles, solubles, toxiques et réactifs selon leur état d'oxydo-réduction. Par exemple, le chrome est toxique et mobile sous sa forme Cr(VI), mais pas sous sa forme Cr(III). Les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité d'un élément de trois manières différentes (Blanchard 2000):

- (i) changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même,
- (ii) changement du degré d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément considéré pour former un complexe,
- (iii) formation ou dissolution de phases porteuses de l'élément trace (ex : hydroxyde).

En termes d'impact sur la mobilité des contaminants, un redox bas ( $< 0$  mV) est plutôt favorable à une stabilisation des métaux, généralement par la formation de sulfures et de complexes organiques (Zn, Pb, Cd...), mais peut induire une déstabilisation des métalloïdes (As, Sb...), du fait de la solubilisation de phases porteuses comme les hydroxydes de fer.

### **I.6.3 La température**

Entre 10 et 30°C, l'effet de la température est négligeable sur la mobilité des métaux (Serpaud et al. 1994). Mais, en présence de matière organique, elle peut avoir un rôle indirect, par exemple en augmentant sa dégradation, ce qui peut produire des substances acides et complexantes (Lions 2004). Elle peut aussi jouer sur l'activité bactérienne. L'action des micro-organismes peut aller dans le sens de la solubilisation (production d'acide et de composés complexants etc.) ou de la rétention (formation de sulfures métalliques insolubles, bioaccumulation et biosorption par les micro-organismes) des métaux lourds.

### **I.6.4 La compétition**

La compétition sur les sites de surface entre métaux ou entre métaux et cations majeurs peut aussi jouer un rôle important. Par exemple, il a été mis en évidence que la présence de calcium réduit fortement la rétention du fer et du manganèse sur les zéolites (Jacobs and Waite 2004). Swedlund et Webster (1999) décrivent par ailleurs le rôle inhibiteur du silicate provenant de l'acide silicique ( $H_4SiO_4$ ) sur l'adsorption de l'arsenic par la ferrihydrite.

## **II. Sources des éléments métalliques dans les sédiments**

Compte tenu de la toxicité des éléments métalliques (EM), il importe d'en connaître la source et de savoir ce qu'ils deviennent dans l'environnement. Selon leur origine, naturelle et/ou anthropique, les EM ne se trouvent pas sous la même forme. Leur devenir dans l'environnement différera donc (Cornu and Clozel 2000).

### **II.1 Fond géochimique**

Le fond géochimique se rapporte à l'abondance naturelle d'un élément dans un matériau géologique résultant uniquement de son histoire (Hawkes and Webb 1962). Il dépend de la localisation, la lithologie et de la superficie de la zone étudiée (Reimann and Garrett 2005). Certains fonds géochimiques peuvent contenir des concentrations anormales en EM liés par exemple à la présence de filons minéralisés. Ces anomalies dans les sols peuvent aller jusqu'à 5000 mg.kg<sup>-1</sup> en Pb (Batista et al. 2013) ou 6000 mg.kg<sup>-1</sup> en As (Mandal and Suzuki 2002).

Pour différencier le fond géochimique « naturel » et les concentrations anormales, le terme « seuil » a été introduit qui représente la limite supérieure de la fluctuation naturelle du fond géochimique (Hawkes and Webb 1962).

Tous les sédiments contiennent naturellement des EM, le plus souvent à faible teneur (traces < 0,1%) (Alloway and Ayres 1997; Callender 2003) et leur seule présence n'est donc pas indicatrice d'une pollution (Tableau 3).

Les EM naturellement contenus dans les sédiments non impactés et les eaux naturelles proviennent à 80% des processus d'érosion (Devallois 2009). Le fond géochimique peut cependant engendrer une contamination en EM dans les rivières à travers l'altération et le lessivage qui s'effectuent à l'échelle du bassin versant.

Pour les sédiments, la taille des grains influe sur les concentrations du fond géochimique (Fukue et al. 2006; Song et al. 2014).

Plusieurs études menées par le BRGM dans le socle du Massif central ont permis d'identifier des zones naturellement riches en arsenic ; ainsi, dans le Limousin, l'arsenic est principalement lié aux zones aurifères, en Ardèche et dans la Loire, il est lié aux zones riches en tungstène (zones à migmatites et granites) (Laperche et al. 2003).

D'autres sources de contamination naturelles sont identifiées, citons l'activité volcanique et les incendies de forêts, mais leur contribution au niveau des sédiments est faible comparée aux apports anthropiques.

Tableau 3 : Teneurs moyennes ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en éléments traces des roches sédimentaires de la croûte terrestre (Kabata-Pendias 1992).

Eléments (mg/kg)	Fractions argileuses et sableuses	Grès	Carbonates
<b>Cd</b>	0,22-0,30	0,05	0,035
<b>Co</b>	11-20	0,3-10	0,1-3,0
<b>Cr</b>	60-100	20-40	5-16
<b>Cu</b>	40	5-30	2-10
<b>Hg</b>	0,18-0,40	0,04-0,10	0,04-0,05
<b>Mn</b>	500-850	100-500	200-1000
<b>Mo</b>	0,7-2,6	0,2-0,8	0,16-0,40
<b>Ni</b>	50-70	5-20	7-20
<b>Pb</b>	18-25	5-10	3-10
<b>V</b>	100-130	10-60	10-45



## **II.2 Les apports anthropiques**

Les apports anthropiques en EM sont liés aux pratiques agricoles (engrais pesticides ...), aux décharges d'ordures ménagères, mais surtout aux activités minières (extraction, traitement du minerai) et industrielles : par exemple l'industrie de l'acier, du textile et de la céramique qui rejettent beaucoup de Cr. Dans le bassin de l'Isle par exemple, l'extraction de l'or a rejeté de l'arsenic : pour l'extraction de 10 à 300 g (Au) /t (roche), les 99,9% de stériles contiennent entre 1% et 5% d'As (Grosbois et al. 2012). En effet, les matériaux qui contiennent ces EM sont soumis aux actions des agents météoriques alors qu'ils en étaient préservés dans leur contexte d'origine à quelques mètres ou centaines de mètres sous terre (Bril and Floch 2001).

Le grillage du minerai libère dans l'atmosphère des quantités importantes d'EM et de soufre (par exemple  $2\ 210\ \text{t}\cdot\text{an}^{-1}$ , (Chilvers and Peterson 1987; Nejeschlebová et al. 2015).

## **II.3 Origine en contexte minier**

### **II.3.1 Les résidus miniers**

À l'échelle mondiale, les extractions minières et leurs activités connexes ont produit des déchets qui sont devenus un problème environnemental majeur.

Les déchets miniers peuvent être définis comme tout produit minéral, résultant de la recherche, de l'exploitation ou du traitement du minerai. Ces résidus peuvent être bruts (stériles francs, produits minéralisés non exploitables), ou générés lors de procédés d'extraction de la substance utile lors d'une étape de calcination ou de fusion (cendres, scories) ou encore issus des phases de traitement et d'enrichissement du minerai (rejets de laverie) contenant d'éventuels additifs chimiques, minéraux ou organiques.

Le volume et la nature minéralogique des déchets miniers sont liés au contexte pétrographique des gisements, au type de l'exploitation (mine souterraine, mine à ciel ouvert) et à la nature des procédés développés sur le site d'extraction (Lansiart and Sauter 1983; Bril and Floch 2001). Ces résidus, selon leur origine, sont en majorité constitués de minéraux silicatés (quartz, feldspaths, argiles,...), quelquefois de carbonates (calcite, dolomie,...), plus rarement d'oxydes métalliques et de silicates de haute température dans le cadre d'utilisation de procédés pyro-métallurgiques. La granulométrie des résidus miniers, est très variable d'un site à l'autre, d'une zone de dépôt à l'autre. Elle est dépendante, de la nature du substrat, du

stade de l'exploitation (découverte, galerie,...), et surtout des procédés mis en œuvre pour concentrer la substance exploitée (broyage, flottation...).

On trouve en premier lieu le plomb dans de nombreux gisements dont les principaux se trouvent au Mexique, en Australie et en Russie. En France, les gisements de Pb sont principalement localisés dans le Massif Central, en Bretagne et dans les Pyrénées (Figure 4). Les réserves en France étaient de 130 millions de tonnes en 1990 (Laperche et al. 2004).

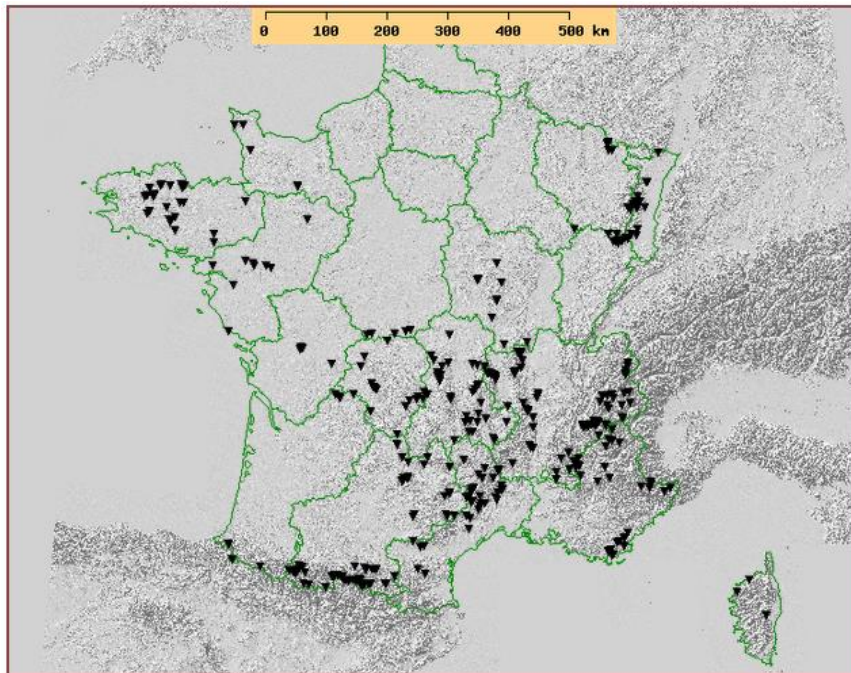


Figure 4 : Carte des mines de plomb en France (<http://sigminesfrance.brgm.fr>)

Les résidus miniers abondants générés au cours des exploitations ont été disposés en haldes qui n'ont fait l'objet de réhabilitation sur le plan environnemental que lorsque ces exploitations ont été fermées à partir de la fin des années (Bril and Floch 2001; Courtin-Nomade 2001).

Cette abondance pose le problème de la représentativité de l'échantillonnage, de la variabilité des caractéristiques physico-chimiques des déchets rencontrés, et de leur composition minéralogique. Une deuxième difficulté réside dans l'absence d'inventaire systématique des dépôts de déchets et de leurs caractéristiques (composition, volume, situation...) néanmoins, les travaux réalisés par GEODERIS ont pour partie comblé ce manque d'informations.

### **II.3.2 Instabilité des EM dans les déchets miniers**

Les espèces minéralogiques constituant les déchets miniers générés à partir de mines de sulfures métalliques présentent une grande instabilité à l'air libre et à l'eau. La majorité des travaux réalisés sur l'instabilité des phases porteuses dans les déchets miniers ont concerné les déchets sulfurés (Blowes et al. 1998; McGregor and Blowes 2002; Moncur et al. 2005; Courtin-Nomade et al. 2012).

Dans les haldes, les sulfures de métaux subissent une bio-oxydation génératrice d'acide sulfurique et de fer ferrique s'accompagnant d'une solubilisation des éléments métalliques (Zn, Pb, Cu, Fe, As, Cd etc.). Ces réactions donnent lieu à des réactions de dissolution, de précipitation et de recristallisation successives qui produisent de nombreux composés minéraux secondaires (oxy-hydroxydes, oxy-hydroxysulfates complexes, etc.) (Nordstrom 1982; Jambor 2003). La couleur rouille observée à la surface des haldes est due à l'altération des sulfures contenant du fer et à la reprécipitation d'hydroxydes de fer secondaires (Nordstrom and Alpers 1999; Gautier 2005). Dans l'environnement (eaux, sols, sédiments), le lessivage des minéraux riches en fer et en soufre peut conduire à des conditions hyper acides (pH compris entre 1 et 4) nommées drainage minier acide (DMA) (Plumlee et al. 1999).

## **III. Les métaux dans la phase solide**

### **III.1 Spéciation**

La spéciation géochimique reflète les liaisons entre les EM et un support minéral ou organique correspondant à la phase porteuse. La spéciation des EM désigne la forme chimique sous laquelle ils se trouvent dans un milieu donné (Templeton and Ariese, 2000).

#### **III.1.1 Spéciation solide du Plomb**

Le plomb rentre dans la composition de près de 240 minéraux naturels identifiés (Fleischer 1966) dont plus d'un tiers rentre dans le groupe des sulfites et des sulfates (Laperche et al. 2003).

Les principaux minéraux porteurs de plomb sont les sulfures (galène, PbS), les sulfates (anglésite, PbSO<sub>4</sub>), les carbonates (cérusite, PbCO<sub>3</sub> et hydrocérusite (Pb(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), les oxydes (massicot et litharge, PbO) et les phosphates (pyromorphite, Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)Cl) (Morin et al.

1999). Toutefois, les trois premières phases porteuses constituent les principaux minéraux de plomb présents dans l'environnement. L'ensemble de ces minéraux présente une solubilité à l'eau très faible.

Pour des conditions physico-chimiques bien précises, la solubilité du plomb dépendra de la nature du composé dans lequel le plomb est engagé (Tableau 4).

- pH < 3 : le plomb précipite majoritairement sous forme de plumbojarosite ( $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ ) ou de ses dérivés (Forray et al. 2010).
- pH acides mais > 3 : le plomb coprécipite en priorité avec les sulfates pour former notamment de l'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ ) (Bigham et al. 2013).
- pH proches de la neutralité, la plumbogummite ( $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) apparaît plus stable que la pyromorphite ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) pour des milieux où le plomb présentent une faible activité (Nriagu 1974).

Le plomb peut, dans d'autres conditions, se trouver sous formes plus complexes du type  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  et  $\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  (Macphersonite).

Le plomb peut également être présent sous forme d'oxydes ;  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$  et  $\text{PbO}_4$  (à température très élevée).

Tableau 4 : Dissolution des oxydes de Pb en fonction du pH (Laperche et al. 2003).

Oxydes	Dissolution des oxydes				
	pH acide		pH neutre	pH basique	
	Fort	Faible		Faible	Fort
PbO	Pb <sup>2+</sup>		Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	(pH > 9,34) HPbO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
PbO <sub>2</sub>	Pb <sup>4+</sup>	insoluble	insoluble	insoluble	PbO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-				

### III.1.2 Spéciation solide de l'arsenic

Il existe plus de 200 minéraux contenant de l'arsenic : arsénates, arsénites, arséniures, sulfures et sulfosels, ou des oxydes. Quelques exemples sont présentés Tableau 5. Dans le sol, les matières en suspension et les sédiments les arsénates forment les phases minérales les plus abondantes (60%).

L'arsenic est présent dans des minéralisations primaires sulfurées sous forme d'arsénopyrite ( $\text{FeAsS}$ ), d'orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) ou de réalgar ( $\text{AsS}$ ). L'oxydation de ces phases primaires libère de l'arsenic et conduit à son piégeage au sein de minéraux secondaires tels la

scorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et la pharmacosidérite ( $\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Smedley and Kinniburgh 2002). Il peut également être piégé dans d'autres minéraux secondaires issus de l'oxydation des sulfures et des sulfosels tels que la beudantite ( $\text{PbFe}(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ), l'olivénite ( $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ ), la mimérite ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4, \text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ ), l'arsénolite ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), l'érythrite ( $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) et l'annabergite ( $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Par ailleurs, dans les milieux riches en calcium, l'As est porté par des arsénates de calcium comme la pharmacolite ( $\text{CaHAsO}_4$ ) ou la pharmacosidérite ( $\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Tableau 5 : Quelques minéraux riches en arsenic (Laperche et al. 2003).

Type	Nom	Formule chimique
	Scorodite	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Arséniate	Pharmacosidérite	$\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Pharmacolite	$\text{CaHAsO}_4$
Sulfure	Arsénopyrite	$\text{FeAsS}$
	Sulfosel	Orpiment
	Réalgar	$\text{AsS}$
Arsénite	Armangite	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2$
	Finnemanite	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_3)_3\text{Cl}$
Arséniure	Skutterudite	$\text{CoAs}_3$
	Löllingite	$\text{FeAs}_2$
Oxyde	Arsénolite	$\text{As}_2\text{O}_3$

## III.2 Méthodes de spéciation solide

### III.2.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique majeure d'identification des espèces minérales des phases cristallisées. Elle permet de discriminer des espèces minérales de même composition chimique mais de structures cristallines différentes.

Cette technique consiste à irradier une poudre très fine d'échantillon solide par un faisceau de rayons X de longueur d'onde ( $\lambda$ ) donnée, à l'issue de cette irradiation, le faisceau de rayons X se verra diffracté selon un angle  $\theta$  spécifique à la distance interréticulaire.

Selon la loi de Bragg, l'intensité diffractée est mesurée en fonction de l'angle  $2\theta$ , (géométrie de Bragg-Brentano). L'identification des minéraux est alors possible en comparant le diffractogramme obtenu avec ceux des espèces cristallines connues.

### III.2.2 Analyse par microscope électronique : à balayage (MEB) et à transmission (MET) couplés à la microsonde (EDAX)

— Le MEB-EDAX est un outil de base polyvalent qui permet d'obtenir des informations détaillées sur la taille et la morphologie des particules des solides étudiés et d'effectuer

des analyses ponctuelles semi-quantitatives, à l'échelle du micromètre cube, qui donnent la composition relative de l'échantillon à 1% près (Frau et al. 2009; Geranian et al. 2013). Pour avoir une quantification absolue avec une sensibilité de l'ordre de 100 ppm, cette technique peut être complétée par la microsonde EPMA (Electron Probe Micro Analysis) (Morin et al. 1999; Jamieson et al. 2005).

- Le MET-EDAX permettant d'obtenir des informations sur la morphologie et la composition des phases porteuses est complémentaire de ces deux techniques car il donne des informations sur l'organisation cristallographique des phases solides (cristallisées ou amorphes).
- La micro-spectrométrie, Raman et Infra Rouge ( $\mu$ RS et  $\mu$ IR), sont des techniques qui permettent d'identifier les composés moléculaires en se basant sur une banque de spectres de référence. Ces deux techniques spectrométriques sont complémentaires : le Raman permet de mettre en évidence les phases porteuses d'EM multiphasés alors que l'IR est mieux adapté aux objets simples monophasés.

Il existe de nombreuses autres techniques de caractérisation du solide à l'échelle atomique, notamment celles utilisant la technologie « synchrotron » incluant les spectroscopies XANES et EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

## **IV. Le Plomb et l'Arsenic dans l'environnement**

### **IV.1 Propriétés et utilisations du plomb et d'arsenic**

#### **IV.1.1 Propriétés du plomb**

Le plomb est un élément chimique de la famille des métaux pauvres, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Il existe naturellement aux degrés d'oxydation +II et +IV. Le plomb est naturellement présent en moyenne à 16 ppm dans la croûte terrestre (36ème élément de la croûte terrestre), généralement sous forme peu soluble (Baize 1997). Le Pb natif est rare, et étant chalcophile, il est associé aux sulfures ; on l'extrait de sa source minérale principale, la galène (PbS).

Le plomb est un métal très prisé en raison de sa capacité à former des alliages avec d'autres métaux entre autres Pb/Sn (bâtons de soudure) et Pb/Sb (caractères d'imprimerie).



Ses caractéristiques mécaniques, son faible point de fusion qui permet de le souder aisément, sa résistance à la corrosion ont fait du plomb un matériau de tuyauterie.

Doté d'une densité élevée et d'une élasticité pratiquement nulle, Pb, sous forme de feuilles laminées, constitue un matériau de choix comme écran contre la propagation des ondes sonores. Il offre également une protection efficace contre les rayonnements électromagnétiques, notamment les rayons X et les rayons  $\gamma$ .

Le plomb a été largement utilisé en tant qu'antidétonant pour les carburants automobiles, sa résistance à l'acide lui a permis d'être utilisé pour la fabrication de batteries ou d'accumulateurs électriques. Imperméable à l'eau, il est utilisé comme gaine pour les câbles sous-marins à haute tension électrique. On le retrouve aussi dans la fabrication de munitions et d'armements.

#### **IV.1.2 Propriétés de As**

L'arsenic est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole As et de numéro atomique 33, présentant des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des métalloïdes mais on le considère d'une façon générale comme un métalloïde. Il présente une forte toxicité qui dépend de son degré d'oxydation (Webb 1963). Il possède quatre degrés d'oxydation possibles : (-3), (0), (+3), (+5). Les composés de l'arsenic rencontrés dans l'environnement correspondent principalement à des espèces inorganiques, présentant les deux degrés d'oxydation : arsénates As(V) et arsénites As(III), qui sont les formes les plus toxiques (Molénat 2000). En outre, As(III) est plus toxique que As(V) (Callender 2003).

Habituellement, l'arsenic est dispersé et se retrouve en faible quantité dans l'environnement (Smedley and Kinniburgh 2002). Les concentrations habituelles sont :

- dans les sols : entre 2 et 15 mg.kg<sup>-1</sup>
- dans l'eau : moins de 10 µg.l<sup>-1</sup>
- dans les granites : moins de 1.5 mg.kg<sup>-1</sup>
- dans l'air : entre 0.005 et 0.1mg.m<sup>-3</sup>

L'arsenic et ses composés ont de nombreuses utilisations (Molénat 2000).

Dans le domaine agricole, les produits arséniés (l'arséniate de plomb, de calcium et de sodium) sont utilisés comme pesticides, insecticides et fongicides. Le complexe Cu, Cr, As (CCA) est utilisé pour le traitement du bois.

Dans le domaine électronique, l'arséniure de gallium AsGa est utilisé comme semi-conducteurs (diode, capteur solaire, laser). De même, l'alliage plomb-antimoine-arsenic est utilisé dans les batteries électriques car l'arsenic améliore la résistance à la corrosion. En métallurgie, l'arsenic est utilisé en alliages avec le cuivre, le plomb, l'or, pour augmenter leur dureté. Il est aussi utilisé dans d'autres domaines industriels : pour la fabrication de plombs de chasse, en association avec le plomb dont il augmente la dureté, comme agent décolorant dans l'industrie du verre et comme pigments de peinture en association avec le cuivre.

Bien que toxique, l'arsénite peut être oxydé en arséniate par certaines bactéries. L'acidification, due à l'oxydation des groupes sulfidiques augmente la disponibilité de l'arsenic en favorisant la dissolution des phases porteuses comme les oxydes de fer et d'aluminium (Gulz 2002).

## **IV.2 Impact sur l'environnement : toxicité du plomb et de l'arsenic**

### **IV.2.1 Toxicité du plomb**

Le plomb est l'un des métaux les plus anciennement et les plus largement utilisés par l'homme. Sa toxicité est connue depuis l'Antiquité et elle est toujours d'actualité : les expositions au plomb, plus fréquentes dans le monde professionnel (Garnier 2005) que dans l'environnement domestique (Laperche et al. 2004), permettent à cet élément de pénétrer dans l'organisme humain par inhalation, ingestion ou par voie cutanée, se diffusant ainsi selon les doses ingérées via la circulation sanguine dans différents organes dont les systèmes hématopoïétique, nerveux (engendrant des troubles irréversibles), rénal, cardio-vasculaire et les systèmes reproducteur et immunitaire, comme il affecte aussi les os (Figure 5).

L'intoxication au plomb ou saturnisme peut être aiguë (exposition brève à des quantités très élevées) ou chronique (exposition prolongée à de faibles quantités). Les manifestations aiguës sont exceptionnelles, et on s'attache surtout au dépistage précoce des intoxications chroniques.



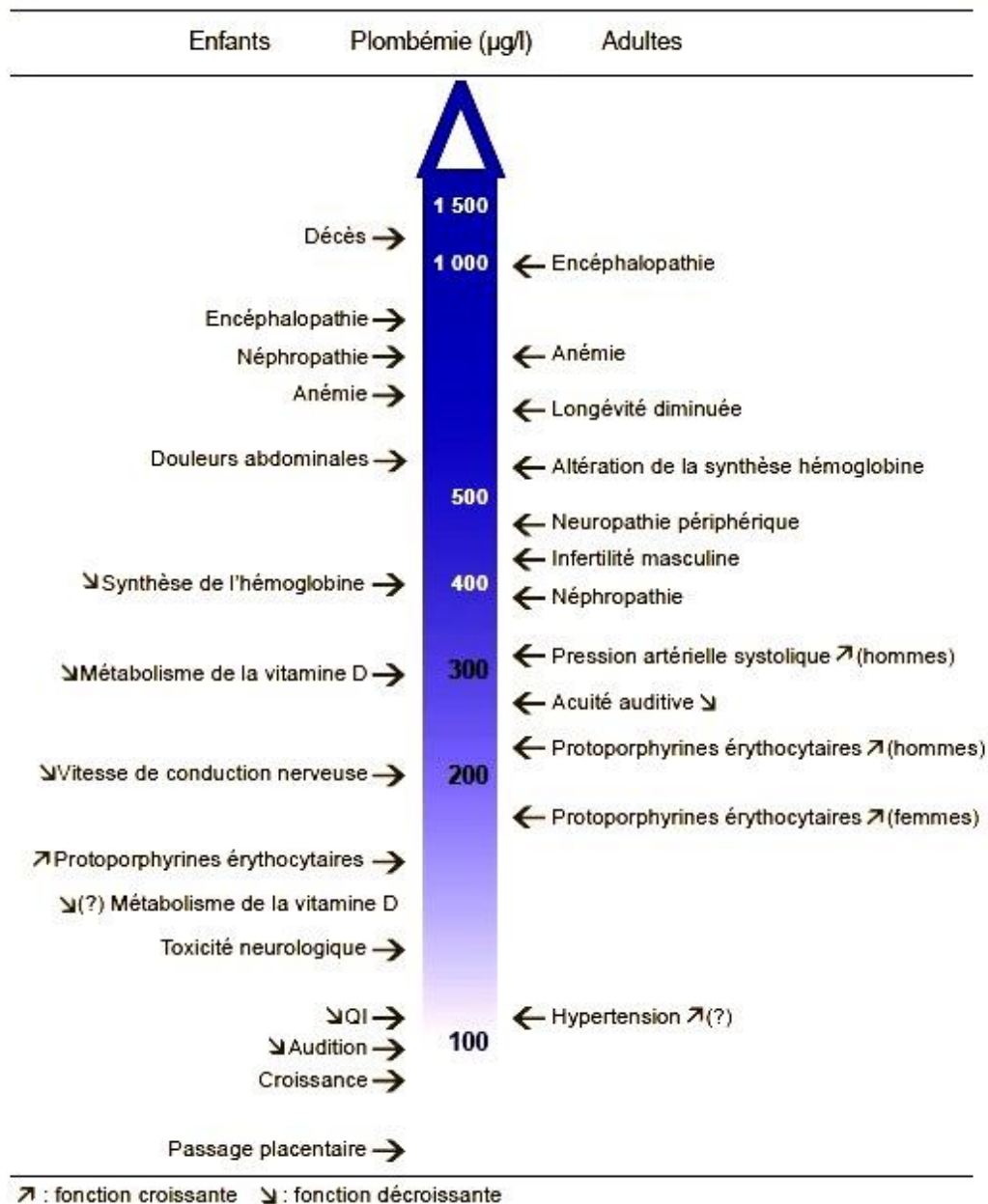


Figure 5 : Effets du plomb inorganique sur les enfants et les adultes ; Taux minimum où les effets peuvent être observés. D'après Agency for toxic and disease registry, 1990.

Le saturnisme touche principalement les enfants car ils ont une ingestion importante, une absorption digestive élevée, une inhalation importante, une capacité d'élimination rénale faible, un cerveau en croissance plus sensible au toxique. Durant la grossesse, le plomb peut traverser le placenta et atteindre le fœtus. Les conséquences peuvent être graves (Goyer 1990) : retard de croissance, risque d'avortement ou d'accouchement prématuré, troubles des apprentissages pendant la petite enfance. Le plomb peut également passer dans le lait maternel et contaminer le nourrisson pendant la période d'allaitement. Chez l'adulte, quand la plombémie est comprise entre 500 et 2000 µg/L, le plomb est responsable de troubles

mentaux organiques (Roy et al. 2015). Si la demi-vie du plomb dans les tissus mous et dans le sang est d'environ 30 jours, sa demi-vie dans l'os est très longue, de l'ordre de 1 an dans l'os trabéculaire et de 10 à 20 ans dans l'os compact (Laperche et al. 2004) (Figure 6).

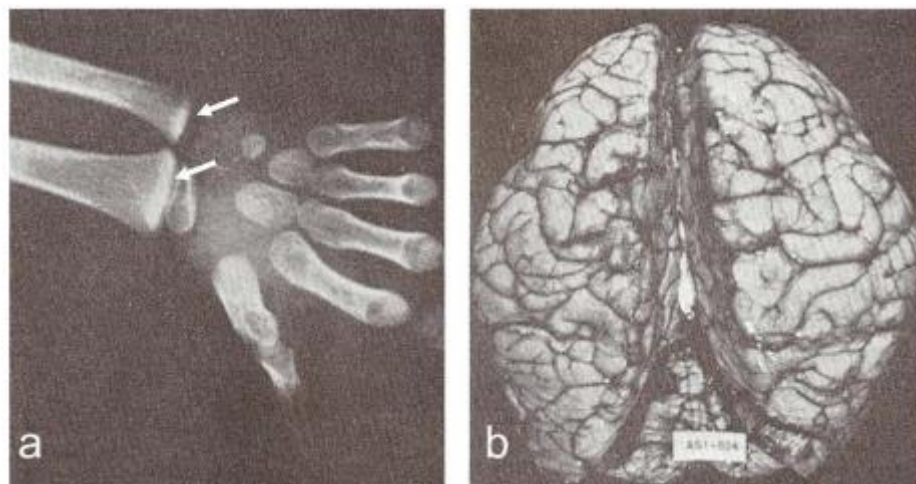


Figure 6 : a) Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire (Cotran et al. 1990).

#### IV.2.2 Toxicité du As

Parmi les divers exemples d'intoxication par l'arsenic chez l'homme, on notera les atteintes cancérogènes principalement cutanées ainsi que des déficits au niveau de l'organisme, ce qui semble montrer une certaine sensibilité des tissus en général face à ce métalloïde. Suite à une contamination par ingestion d'eau contaminée en arsenic, les personnes peuvent développer des symptômes tels que des problèmes de circulation sanguine pouvant engendrer la Black Foot Disease (BFD) ou bien la maladie de Raynaud (Mazumder et al. 2000), des anémies et leucopénies, de l'hypertension, des perturbations au niveau cutané comme une hyperpigmentation ou la maladie de Bowen et des fatigues musculaires avec perte de réflexes (Hall 2002). L'oxyde arsénieux ( $As_2O_3$ ) est un poison violent.

Les populations les plus exposées aux dangers de cette contamination sont le Bangladesh avec plus de 35 millions de personnes et l'Inde avec plus de 6 millions de personnes, consommant des eaux riches en arsenic ( $10$  à  $5000 \mu g.L^{-1}$ ) (Charlet and Polya 2006).

D'après l'étude faite par (Ohno et al. 2007) sur 18 familles vivant à proximité d'un site minier au Bangladesh, l'apport journalier est évalué de  $0,18 \pm 0,13$  mg /j pour les hommes et

de  $0,096 \pm 0,007$  mg/j pour les femmes dont le plus grand pourcentage (56%) vient de la nourriture solide, 13% de l'eau potable, 4,4% de la nourriture liquide, 11% des céréales.

## **V. Impact écologique des éléments métalliques dans les écosystèmes aquatiques**

### **V.1 Biodisponibilité des métaux dans les écosystèmes aquatiques**

On définit la biodisponibilité comme le degré avec lequel un contaminant, dans une source potentielle, est assimilé par un organisme (O'Donnell et al. 1985). Elle met en jeu trois étapes principales :

- l'advection ou la diffusion depuis la solution vers la surface de la membrane ;
- l'adsorption ou la complexation sur les sites de transport;
- le transport à travers la membrane pour une assimilation dans l'organisme.

La connaissance de la biodisponibilité d'un élément toxique dans un milieu donné est donc primordiale pour estimer l'exposition des organismes à cet élément et son effet (toxicité, bioaccumulation, bioconcentration). La biodisponibilité des métaux est contrôlée aussi par leur teneur et par leur spéciation dans le sédiment. On se base donc sur la comparaison entre le nombre de moles de métaux et le nombre de sites de fixations des métaux présents dans le sédiment. Cependant, ces concentrations totales ne permettent pas d'évaluer l'exposition réelle ni les effets possibles sur les organismes. Pour évaluer l'impact écologique des sédiments, des études *in situ* ou en laboratoire sur des microorganismes doivent être réalisées. Dans l'idéal, l'évaluation des dangers des substances s'effectue dans des conditions aussi proches que possible des écosystèmes naturels

### **V.2 Les avantages des bioessais en laboratoire**

Les tests écotoxicologiques en laboratoire (encore appelés bioessais ou biotests) ont fait l'objet d'un développement et d'une standardisation dans la démarche d'évaluation des risques.

Les premiers tests biologiques sur les sédiments datent des années 70, leur utilisation s'est ultérieurement généralisée et ils ont été très rapidement recommandés en plus des analyses chimiques et benthiques (Chapman and Long 1983).

Le but d'un bioessai est d'évaluer des réponses biologiques chez des organismes soumis, dans le cas présent, aux effets des sédiments contaminés par les EM. Les tests biologiques présentent des avantages par leur rapidité, leur moindre coût, leur capacité d'avoir des réponses pour des doses très faibles parfois non quantifiables. Il existe deux types de tests : aigus et chroniques. Un test est dit aigu lorsque l'exposition de l'organisme au sédiment ne correspond qu'à une faible période de sa vie. A l'inverse, il est dit chronique lorsque cette période est longue ou correspond à une phase critique de la vie de l'organisme (développement embryonnaire, métamorphose, etc.). De la même façon un test est dit léthal si la réponse biologique étudiée est la mortalité de l'organisme, sinon il est dit sublétal.

Le test du « sédiment entier » (OECD/OCDE 2004), très utilisé, représente une méthode polyvalente de caractérisation de la biodisponibilité et de la toxicité des EM dans un système eau-sédiment chargé bien qu'il puisse également être mené sur des carottes de sédiments intacts ou sur la fraction fine de sédiments. Il est appliqué à des organismes benthiques en contact direct avec les sédiments (chironomes) (Besser et al. 1996; Ingersoll et al. 2002).

D'autres tests peuvent mettre en œuvre les organismes vivants dans les eaux de surfaces (par exemple, les cladocères, *Daphnia magna* et *C. dubia*) reflètent principalement l'effet de l'exposition à ces eaux (Besser et al. 2014).

### **V.2.1 Principe des biotests**

Quel que soit l'organisme, le principe général de ces tests repose sur l'établissement d'une corrélation entre la dose d'exposition et l'effet toxique, représentée sous la forme d'une courbe dose - réponse (Figure 7).

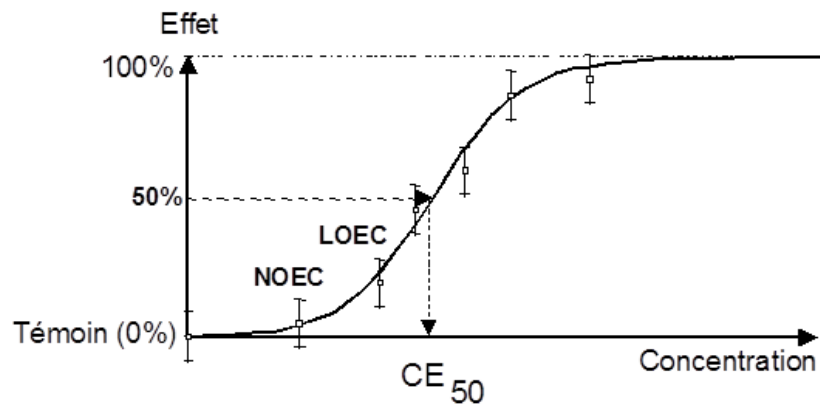


Figure 7 : Relation Concentration-Réponse (Gilbin 2001).

Dans la pratique, différentes concentrations de polluant sont testées, et l'effet (mort des organismes, inhibition d'activités métaboliques, etc) exprimé par rapport à la réponse du contrôle (milieu standard sans effet). On calcule classiquement la CE50, concentration effective où l'on observe 50 % d'effet. La CE50 reste cependant un outil insuffisant pour l'étude d'impact d'un polluant sur l'écosystème d'où l'établissement des PNEC (Predicted No Effect Concentration). On lui préfère alors la concentration maximale pour laquelle aucun effet n'est observé (NOEC, « No Observed Effect Concentration ») ou la concentration minimale pour laquelle un effet est observé (LOEC, « Lowest Observed Effect Concentration »).

Il est recommandé d'utiliser plusieurs tests biologiques faisant appel à plusieurs organismes (bactéries, algues bivalves, amphipodes, polychètes, poissons). Ceci permet de prendre en compte la différence de sensibilité des espèces vis à vis des différents contaminants et d'évaluer l'impact des sédiments sur des organismes occupant différents niveaux des chaînes trophiques (Bat and Raffaelli 1998).

### V.2.2 Biotests sur des microorganismes

Les biotests sont rapides, faciles à mettre en culture et présentent la capacité de représenter la fonction biologique (rôle dans les cycles de nutriments et d'énergie), d'estimer la fraction biodisponible, de comprendre le type d'action métabolique et de servir de modèles pour représenter les effets sur des organismes plus complexes dans les écosystèmes.

Les biotests utilisant des systèmes complexes, mettant en œuvre des communautés et de multiples contaminants, sont difficiles à mettre en œuvre et suivis de problèmes analytiques.

Néanmoins, ce sont des outils privilégiés pour l'étude de ce genre de systèmes (Bridges et al. 1996; Serafim et al. 2013; Palma et al. 2014).

Afin de prendre en compte l'effet des molécules chimiques sur différentes espèces, et pour pallier les problèmes de mise en œuvre de biotests sur des communautés, de nombreuses études ont proposé d'utiliser des biotests en série (Canna-Michaelidou et al. 2000; Palma et al. 2014). L'approche consiste généralement à utiliser plusieurs biotests simples, économiques et rapides sur différents micro-organismes, ce qui élargit le spectre des réponses obtenues et améliore la représentativité vis-à-vis des effets réels dans les écosystèmes.

### **V.2.3 Mesure de la toxicité sur les micro-organismes**

Plusieurs paramètres doivent être fixés et contrôlés tout au long d'un biotest : luminosité, nutrition, conditions de croissance, âge de la culture, etc. Notamment, la sensibilité des organismes doit être vérifiée par un biotest avec une substance toxique connue pour éviter les facteurs supplémentaires qui peuvent changer leur sensibilité vis-à-vis de l'élément testé (exemple : mutation génétique par rapport à la souche initiale). La réponse de l'organisme à la molécule testée est exprimée par un effet global tel que l'inhibition du taux de croissance ou la réduction de la biomasse finale (Lacaze et al. 1989; Cooper et al. 2009; Netto et al. 2013) ou par des effets particuliers tels que les activités enzymatiques (Gilbin 2001).

### **V.2.4 Cas particulier du test d'inhibition de la bioluminescence (*Microtox*®)**

Les bactéries, par leur capacité d'adaptation aux différents stress et la structure de leur membrane, sont assez peu sensibles aux polluants et ne sont pas a priori des organismes sentinelles de choix pour les écosystèmes aquatiques. Cependant, ces organismes ont une grande importance dans les écosystèmes, au niveau quantitatif (biomasse) ou fonctionnel (rôle dans les cycles biogéochimiques). Il est donc indispensable de disposer de tests écotoxicologiques permettant d'évaluer les effets sur les bactéries (Giusto et al. 2014).

L'utilisation de la bactérie *Vibrio fischeri* a connu un essor important dans les batteries de tests écotoxicologiques en tant qu'organisme représentant le groupe des bactéries. C'est une bactérie marine dont la luminescence naturelle peut être facilement mesurée pour évaluer son activité métabolique. La luminescence est liée à un ensemble de réactions métaboliques mettant en jeu une enzyme, la luciférase, dont l'activation est étroitement liée au processus métabolique de la glycolyse et de la respiration cellulaire par les couples de coenzymes

(NAD-NADH et FMN-FMNH). Les molécules ayant une action sur les activités métaboliques sont toutes susceptibles d'entraîner une baisse de la luminescence des bactéries.

Les tests écotoxicologiques basés sur l'inhibition de la luminescence de la bactérie *Vibrio fischeri* ont été standardisés (norme ISO 11348). Il est l'un des tests les plus appropriés pour l'évaluation de la toxicité des sédiments (Besten and Deckere 2003; van Beelen 2003) et le plus utilisé pour évaluer la toxicité aiguë des métaux dans les milieux aquatiques (De Zwart and Slooff 1983).

Le protocole Microtox en phase solide (SPT) permet une évaluation de la toxicité des sédiments remis en suspension. En effet, les bactéries luminescentes peuvent avoir un contact avec des produits toxiques à la fois à la surface des particules ou dissous dans l'eau. SPT peut donc être considéré comme plus écologiquement pertinent que les éluas des sédiments ou des tests de l'eau interstitielle dans l'évaluation de la toxicité des métaux (Serafim et al. 2013)

## VI. Réglementation

Au niveau français, la dangerosité des sédiments peut être caractérisée à partir des normes sols et boues utilisées dans le domaine des boues de station d'épuration (décret n°97-1133 du 8 décembre 0997 et arrêté du 8 janvier 1998) (Tableau 6).

Tableau 6 : Valeurs extrêmes et réglementaires des teneurs en éléments traces métalliques des boues (mg/kg de matière sèche). Valeurs limites réglementaires de l'arrêté du 8 janvier 1998.

	Valeur minimale	Valeur maximale	Valeur limite réglementaire
<b>Cd</b>	0,4	195	15
<b>Cr</b>	16,5	925	1000
<b>Cu</b>	2,3	2730	1000
<b>Hg</b>	0,17	18	10
<b>Ni</b>	13,6	216	200
<b>Pb</b>	28,5	1638	800
<b>Zn</b>	126	7246	3000
<b>Se</b>	1,6	5,3	

L'immersion des sédiments en mer est aujourd'hui réglementée par l'arrêté du 09 août 2006 qui définit des valeurs seuils N1 et N2 (dites seuils géode) à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux (Tableau 7). Les niveaux mentionnés dans cet arrêté font référence aux niveaux d'impact potentiel des sédiments destinés à être immergés, sur le milieu naturel.



Les conditions d'utilisation de ces seuils sont définies et stipulées dans la circulaire jointe à l'arrêté du 14 juin 2000 (Kribi 2005).

Les teneurs des éléments en présence doivent être inférieures à leur valeur seuil N1 mais si les teneurs sont comprises entre le niveau N1 et le niveau N2, des études complémentaires pourraient s'avérer nécessaire afin d'estimer le degré de dépassement du niveau N1 et les risques encourus par le projet considéré alors que si les teneurs sont au-delà du seuil N2, les sédiments dragués devront immédiatement être stockés à terre.

Tableau 7 : Niveaux relatifs aux éléments traces (en mg/kg de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm) (Arrêté du 09/08/06 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux)

ÉLÉMENTS TRACES	NIVEAU N 1	NIVEAU N 2
Arsenic	25	50
Cadmium	1,2	2,4
Chrome	90	180
Cuivre	45	90
Mercure	0,4	0,8
Nickel	37	74
Plomb	100	200
Zinc	276	552

Hors cadre strictement réglementaire, les procédures d'évaluation simplifiée des risques pratiquées en France pour la gestion des sites et sols pollués se basent sur deux types de valeurs indicatives: la Valeur de Définition de Source-Sol (VDSS) et la Valeur de Constat d'Impact (VCI). Si un sol présente une valeur supérieure à la VDSS, il sera considéré comme source de pollution.

Pour un usage donné d'un sol par exemple, la VCI permet d'affirmer l'impact de la pollution sur le sol. Il existe deux types principaux d'usages, l'usage sensible comme un scénario d'exposition de type résidentiel, et l'usage non sensible, de type industriel.

Concernant le plomb dans le sol, la valeur VDSS est fixée à 200 mg/Kg, la VSI pour usage sensible est de l'ordre de 400 mg/Kg et la VCI usage non sensible est égal à 2000 mg/Kg (Laperche et al. 2004).



## **VII. Valorisation et confinement des sédiments pollués par des éléments métalliques**

La dispersion des métaux augmente la probabilité d'exposer les hommes ou les animaux. En réponse au souci croissant d'amélioration de la santé et de la qualité de l'environnement, différentes technologies ont été développées pour traiter les sédiments contaminés par des métaux.

Le traitement est basé sur trois catégories de traitement (Kribi 2005) :

- La concentration des polluants ;
- La dégradation des polluants ;
- La neutralisation des polluants.

D'après Vandebossche et al., (2014), un nouveau matériau destiné à piéger les métaux lourds dans les sédiments ou dans les eaux usées a été développé à partir d'un polypropylène greffé avec de la cystéine. Des tests d'adsorption de métaux lourds sur ce matériau ont donné des résultats intéressants : à 20 ° C pendant 24 h et dans une solution de métaux ayant une concentration de 1000 mg/l, le produit testé absorbe 95 mg Cu / g PP (CuSO<sub>4</sub>), 104 mg Cu / g PP (Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 135 mg Pb / g PP (Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) et 21 mg Cr / g PP (Cr (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Au cours des dernières années, des travaux de recherche ont exploré les potentialités de la phytoremédiation qui utilise les propriétés des plantes pour réhabiliter les sites.

Dans le cas de sédiments pollués par des métaux, la phytostabilisation est une technique basée sur le renforcement du couvert végétal qui aide à diminuer le transfert des polluants. La mise en œuvre de cette technique en Chine (Ning et al., 2014) en utilisant un système de lit flottant a permis de faire baisser le CrVI de 38% et le Mn de 48%. Cependant le taux d'Al, Cu, Fe, Ni, Pb et du Zn est resté inchangé.

# CHAPITRE 2

## *Présentation des sites d'étude et méthodologie*



## I. Les sites d'étude

Les sites d'étude ont été choisis en fonction de leur importance à l'échelle du Massif central à la fois en regard des travaux déjà entrepris au sein du GRESE sur le district de Pontgibaud en ce qui concerne les stériles miniers et notamment au niveau du site des Rosiers/Roure, mais aussi d'après les travaux du groupe GEODERIS (groupe d'intérêt public mixte BRGM-INERIS) qui classe Roure, Barbecot et Auzelles comme des sites de priorité 1 *i.e.* « jugés comme susceptibles d'être les plus problématiques en terme d'impact environnemental et surtout sanitaire » notamment en fonction de la quantité de déchets issus des extractions minières passées (GEODERIS 2010, *Com. Pers.*). Ces sites ont tous été exploités pour leur minéralisation plombo-argentifère avec des productions pour Pontgibaud de 50 000 t en Pb et 100 t d'Ag (Bouladon et al., 1964) et pour Auzelles d'environ 6000 t en Pb et 6 t d'Ag ([www.sigminesfrance.brgm.fr](http://www.sigminesfrance.brgm.fr)). Ces indices sont connus depuis l'époque Gallo-romaine avec des périodes d'exploitation pour le district de Pontgibaud au 16<sup>ème</sup> puis 18<sup>ème</sup> mais pour les deux districts c'est le 19<sup>ème</sup> siècle qui a constitué le paroxysme de l'exploitation alors que la première moitié du 20<sup>ème</sup> siècle a encore fait l'objet de travaux d'exploration. De plus les districts de Pontgibaud et d'Auzelles sont liés puisque le minerai extrait dans le second site a été vendu à la Société des Mines et Fonderies de Pontgibaud et traité là-bas.

Un autre intérêt de première importance à ces sites où sont entreposés d'importants volumes de déchets plus ou moins inertes réside dans le fait qu'ils se situent en amont d'ouvrages hydro-électriques. Ils peuvent donc participer à un impact sur la qualité des sédiments qui s'accumulent par la suite au sein des retenues artificielles et peuvent donc poser un vrai problème de gestion de ces sédiments à plus ou moins long terme.

Enfin ces deux bassins versants sont parmi les plus amont du bassin versant de la Loire par l'intermédiaire de l'Allier (Figure 8). Il apparaissait donc important d'étudier comment l'alimentation sédimentaire depuis ces zones à fort potentiel métallifère pouvait impacter le compartiment sédimentaire de la Loire. Ces deux sites présentent une lithologie et une dimension spatiale des bassins versants différentes, environ 1000 km<sup>2</sup> pour le bassin versant de la Sioule (district de Pontgibaud) vs 100 km<sup>2</sup> pour le bassin versant du Miodet (district d'Auzelles) (Figure 9).

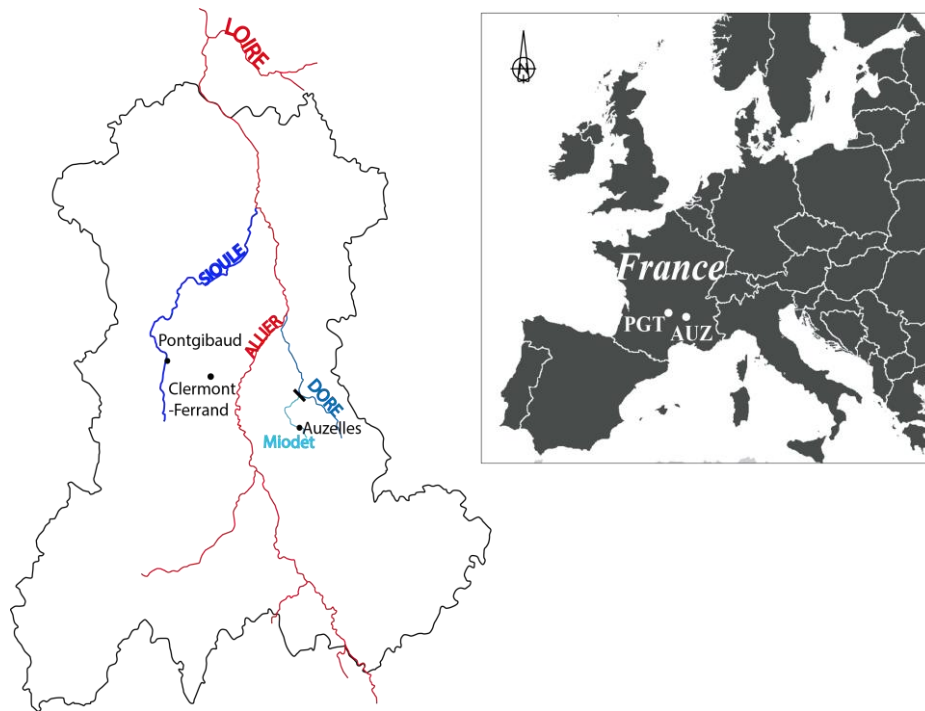


Figure 8: Localisation des deux districts d'étude à l'échelle du bassin versant de l'Allier et de celui de la Loire.

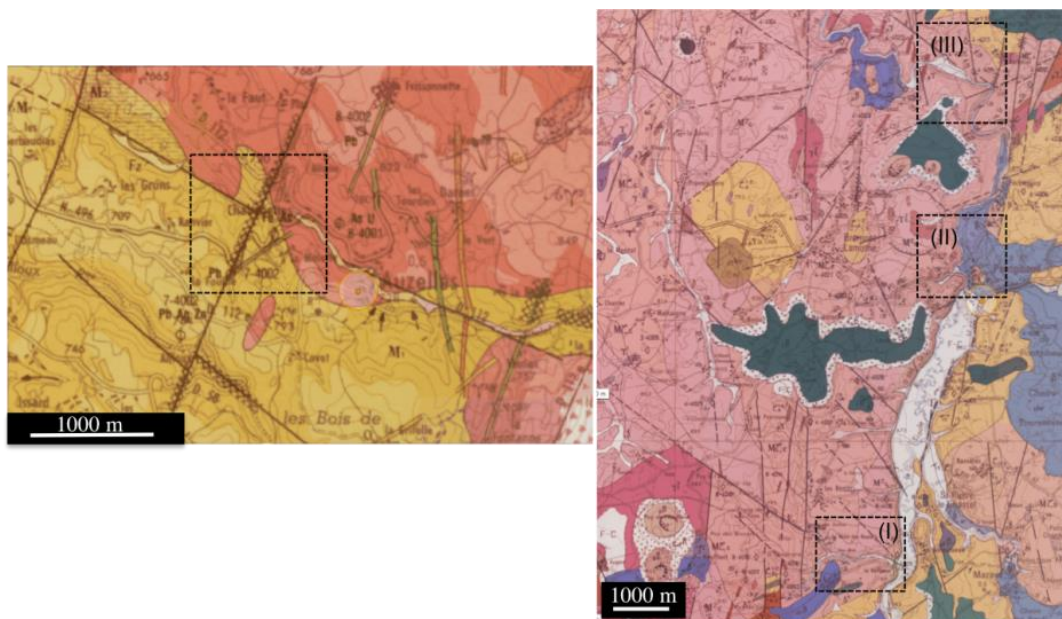


Figure 9 : Géologie des districts étudiés (a) Auzelles ; (b) Pontgibaud avec les trois sites d'étude (I) Les Rosiers/Roure, (II) Pontgibaud, (III) Barbecot. Les formations en violet et vert émeraude correspondant aux formations basiques, les formations en rose et orange aux formations cristallophylliennes, gneiss migmatitiques (orange) et granite (rose) (Source : IGN, CRAIG, BRGM).

## I.1 Le district d'Auzelles

La lithologie de la région d'Auzelles est dominée par des gneiss migmatitiques au niveau desquels le granite est intrusif (Figure 9). La mine plombo-argentifère exploitée par la Société des mines d'Auzelles puis par Pagnet SA, mines et fonderies de Pontgibaud, a débuté en 1869 et la dernière activité date de 1960 ([www.sigminesfrance.brgm.fr](http://www.sigminesfrance.brgm.fr)) mais l'exploitation a réellement cessé début 1900. Les principaux filons minéralisés exploités sont ceux de la Fouille et de la Molette mis en place dans des fractures ; l'exploitation de la Molette a cessé en 1901 dont les vestiges représentent la quasi-totalité des haldes. La minéralisation principale de la Molette est la galène et la minéralisation accessoire est constituée de sphalérite, chalcopryrite, pyrite, arsénopyrite et cérusite dans une gangue de granite, quartz et argile, barytine et carbonates (dolomie, calcite, sidérite, ankerite). Le volume des déchets miniers à Auzelles est estimé à 100 000 m<sup>3</sup> (GEODERIS 2010, *Com. Pers.*). Ces déchets qui correspondent à des résidus de laverie, sont entreposés à l'air libre et forment des amoncellements de matériel sableux plus ou moins grossier affecté d'une érosion régressive liée à la circulation des eaux météoriques avec une végétation éparse. Au pied de ces haldes coule le Miodet, long de 30,4 km jusqu'à sa confluence avec la Dore et est un sous-affluent de l'Allier (Figure 8 & Figure 10). Les haldes sont localisées à 21,7 km du barrage de Sauviat. Un arrêté préfectoral du 10 Mars 2010 a été émis afin d'interdire la consommation des poissons pour les hommes et les animaux eu égard aux concentrations en Pb ( $1,56 \pm 0,22$  mg/kg) et Cd ( $0,166 \pm 0,023$  mg/kg) retrouvées dans les truites pêchées à proximité du terril et qui dépassent le seuil réglementaire de consommation CE n°1881/2006 fixé respectivement à 0,3 et 0,05 mg/kg (rapport DDAF63, 2009).



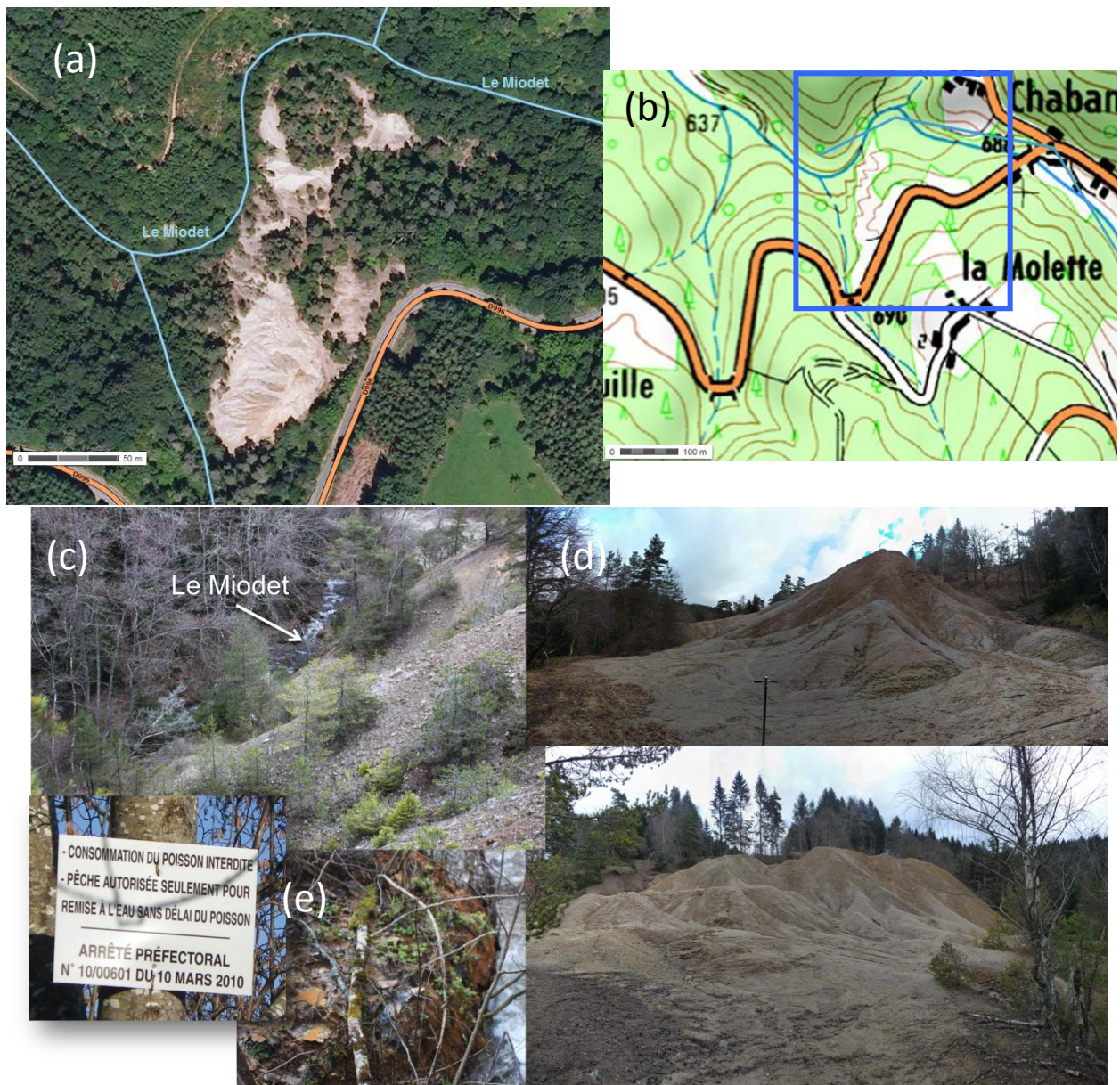


Figure 10 : (a) et (c) Localisation des haldes d'Auzelles et disposition par rapport au cours d'eau du Miodet au niveau duquel il est interdit de consommer le poisson pêché par arrêté préfectoral du 10 mars 2010, (b) position des haldes (carré bleu) par rapport au filon de la Molette (au niveau du hameau du même nom) ; (d) érosion régressive de l'imposant terril ; (e) on note une résurgence marquée par des dépôts ocre qui vient alimenter le Miodet ponctuellement en matériel dissous et particulaire.

## I.2 Le district de Pontgibaud

La lithologie du bassin versant de la Sioule est dominée par des formations cristallophylliennes recoupées de formations volcaniques miocènes (basaltes pour l'essentiel). La découverte et l'exploitation des premiers filons dans la région de Pontgibaud datent

vraisemblablement de l'Antiquité. Par la suite, la vocation minière de cette région s'est très largement affirmée jusqu'au XIX<sup>ème</sup> siècle (Négroni, 1981). Le district filonien de Pontgibaud est l'un des plus importants du Massif Central, tant par son extension connue (une quarantaine de kilomètres), que par sa production en Ag et Pb (Bouladon et al., 1964). La période d'exploitation la plus récente débute en 1826 avec la période la plus active se situant entre 1853 et 1897 (Bouladon et al., 1964). L'arrêt définitif des exploitations de Ag et Pb a lieu en 1897 (Bouladon et al., 1964, Négroni, 1981) et celui des laveries et usines de Pontgibaud en 1905. Des recherches ont toutefois eu lieu entre 1917 et 1927 et la concession est renoncée en 1939. Comme pour Auzelles, plusieurs sociétés se sont succédées dans l'exploitation de ces minéralisations et la dernière est la SA des Mines et Usines de Pontgibaud.

Les filons minéralisés principalement d'orientation nord-sud (Figure 11) sont encaissés dans les migmatites (Figure 9). La minéralisation primaire du district de Pontgibaud est complexe, caractérisée par la coexistence dans le même faisceau filonien de toute une gamme de paragenèse avec un groupe à stibine-berthiérinite et un groupe « allant de l'association arsénopyrite – scheelite, aux sulfo-antimoniures de plomb, de cuivre et d'argent, avec prédominance de la galène » sur la pyrite, de sphalérite sur la chacopyrite. La marcassite et la pyromorphite sont présentes et constituent la minéralisation secondaire. Les filons plombifères exploités au sein de ce district présentent donc une paragenèse complexe, avec une gangue de quartz, accompagné de barytine et parfois de sidérite (Bouladon et al., 1964). Les roches encaissantes sont des schistes cristallins intrudés par des granites, les filons métallifères étant subparallèles au sillon houiller et la minéralisation à plomb est considérée comme tardi-hercynienne.



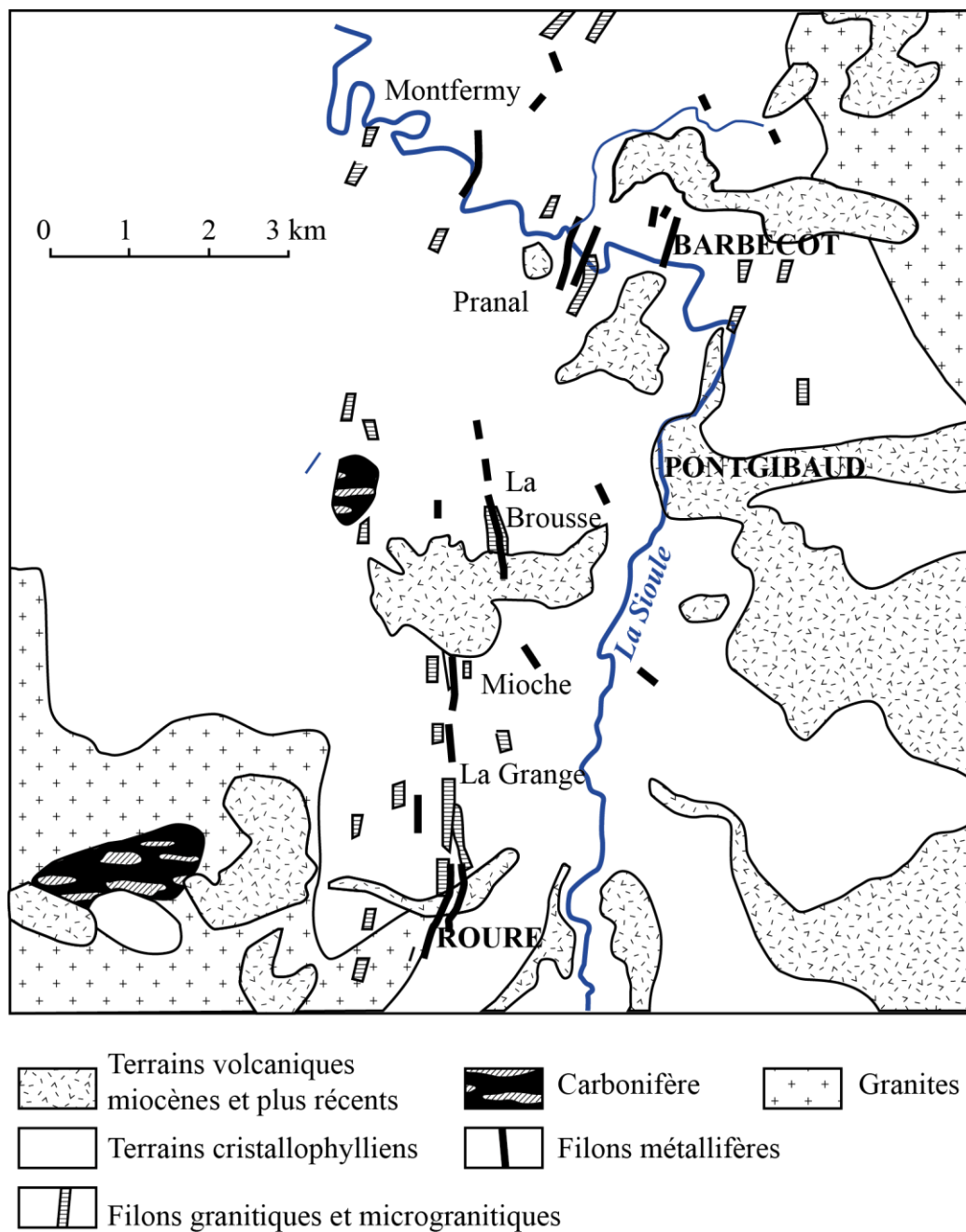


Figure 11 : Schéma du champ de filons plombifères au sein du district de Pontgibaud (modifié d'après Routhier, 1963).

Le district plombo-argentifère de Pontgibaud est large et complexe et est composé de multiples sites d'extraction, fonderies présentant des degrés de contamination divers. Huit corps principaux ont donné lieu à des exploitations minières distinctes : au Nord Pranal, Barbecot, Chaluset, au centre La Brousse, au Sud Mioche, la Grange, les Rosiers, Roure. Au total 60 à 80% de la production du district proviennent des structures de Brousse, de Roure et de Pranal. Il en résulte quatre zones de haldes de mine : le site des Rosiers/Roure, le site de

Pontgibaud même, le site de Barbecot très proche de celui de Pranal, seul le site de Pranal n'a pas avoir été étudié ici (Figure 12). Les volumes cumulés représentent plus de 400 000 m<sup>3</sup> selon GEODERIS (*Com. Pers., données 2010*). A titre de comparaison, les caractéristiques des stériles composant ces haldes sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Comparaison de grandes caractéristiques des trois districts étudiés (données Programme MetMin, A. Courtin-Nomade). \* stériles + scories

	<b>Les Rosiers/Roure (I)</b>	<b>Pontgibaud (II)</b>	<b>Barbecot (III)</b>
Pb (%)	1.2 – 6.6	1.2-3.6	1.1-3.4
As (mg/kg)	443 - 8080	600-1335	933-9585
Fe (%)	0.7-8.3	1.0-2.3	1.3-7.1
S <sub>tot</sub> (%)	0.2-2.3	0.4-1.2	0.4-3.2
pH	4,1 ± 0,5	4,4 ± 0,3	4,2 ± 0,3
m <sup>3</sup>	260 000	86 000*	60 000

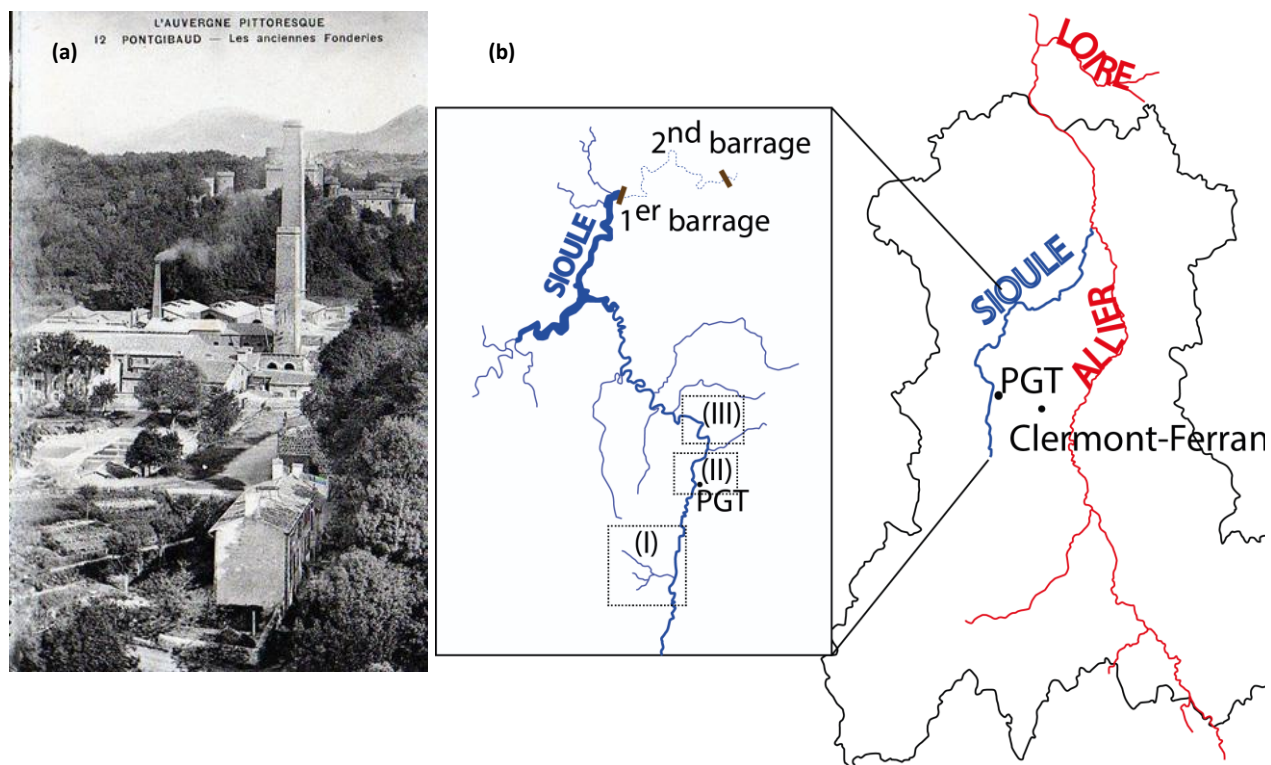


Figure 12 : (a) Les fonderies de Pontgibaud en 1895 (Source : <http://maxime.imbaud.free.fr>) ; (b) Localisation des trois sites d'étude du district de Pontgibaud avec (I) les Rosiers-Roure, (II) Pontgibaud, (III) Barbecot.

### I.2.1 Site des Rosiers/Roure

Le gisement de Roure se situe à l'extrémité sud du faisceau de Pontgibaud. Les premiers travaux remontent à la fin du 18<sup>ème</sup> et tout début du 19<sup>ème</sup> siècle respectivement pour Roure et les Rosiers mais l'exploitation industrielle démarrera effectivement en 1880 par SA Mines et Fonderies de Pontgibaud (BASIAS). Les activités des Rosiers prirent fin en 1930 alors que celles de Roure cessèrent en 1900. Les Rosiers produisirent 5000t de Pb et As en sous-produit ; le tonnage de Roure n'est pas connu ([www.sigminesfrance.brgm.fr](http://www.sigminesfrance.brgm.fr)). Le site de Roure est constitué par des terrils au nord et à l'ouest qui constitue le site des Rosiers et ceux plus à l'est qui correspondent à Roure proprement dit. Ce site présente plus de la moitié des stériles du district avec plusieurs zones de stockage des résidus plus ou moins proches de cours d'eaux d'importances variables (Tableau 8 et Figure 13 & Figure 14 e & h). Au milieu des haldes existe un petit lac alimenté par les stériles et dont les eaux se jettent dans la Veyssière (Figure 13 & Figure 14 i).



Figure 13 : Photo aérienne du site des Rosiers-Roure (photo IGN, CRAIG, eurogeographics) et schéma de la répartition des stériles miniers (les Rosiers, gris clair – Roure, gris foncé) et du réseau hydrographique de la Veyssière jusqu'à sa confluence avec la Sioule.



Ces résidus présentent des granulométries variées (Figure 14 a, d & f) héritées de l'histoire complexe du site avec plusieurs étapes d'extraction dans le temps (cf Chap. 3). En effet le terril le plus au nord du site qui présente la granulométrie la plus grossière correspond à des déchets qui ont été traités une seconde fois du fait des teneurs présentes dans les stériles initiaux et du fait de l'amélioration dans le temps des techniques d'extraction.

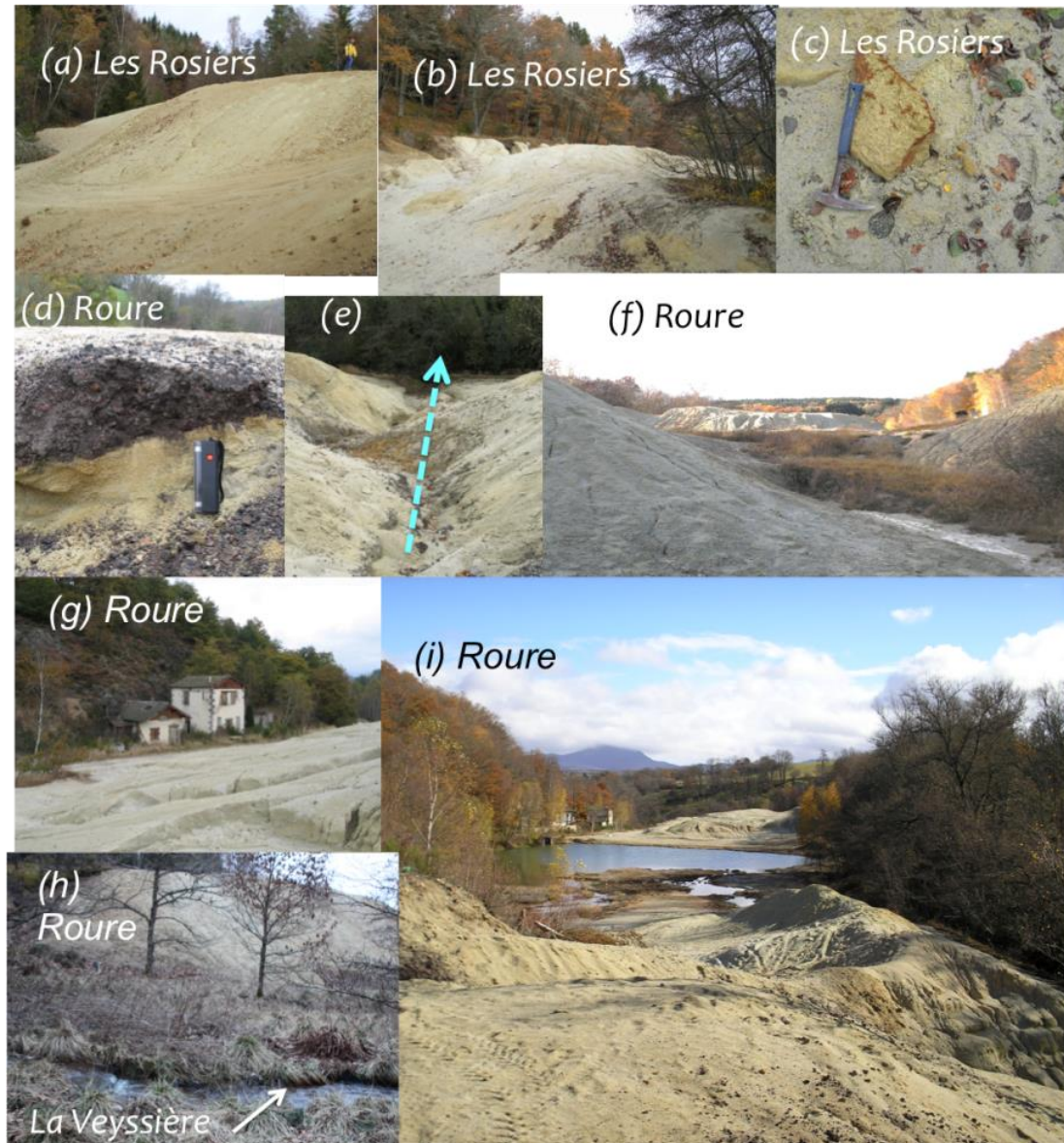


Figure 14 : Haldes des Rosiers avec (a) le tas de stériles grossiers sableux au nord et (b) les stériles à l'ouest du site de Roure jouxtant La Veyssière présentant des formations de type hardpan (c) ; différentes vues des stériles de Roure (d) à (i). Outre la présence de stériles, des déchets sous forme de scories sont également présents (d) ainsi que des vestiges des anciennes laveries (g). Les haldes de Roure sont ravinés par des chenaux (e) liés à l'érosion régressive et sont des chemins privilégiés de transfert du matériel des haldes vers le compartiment sédimentaire de la Veyssière (h) qui se jette dans la Sioule environ 1 km en aval ; (f) Vue générale des deux principaux terrils de Roure séparés par un lac (i) présentant des valeurs de pH acides.

En plus des stériles on note la présence de scories (Figure 14 d) de façon sporadique et le développement de hardpans, formations connues pour leur rôle dans l'atténuation naturelle de la dissémination des EM (Fig. 2.7c). Les déchets qui correspondent au matériel le plus récemment traité sont entreposés au niveau du terril principal de Roure entrecoupés par un lac de pH faible. Le site des Rosiers-Roure est traversé par un cours d'eau principal, la Veysière qui se jette dans la Sioule environ 1 km en aval. Deux cours d'eau alimentent la Veysière en amont de cette confluence, le ruisseau des Madras et celui de Faye.

### **1.2.2 Site de Pontgibaud**

Les premières activités sont reportées datant de 1860 avec une fin d'activité en 1900 (BASIAS). Ce site a été réhabilité début 2014. Les prélèvements ont été réalisés avant ces travaux. Les déchets correspondent à des stériles et des scories plus abondantes qu'au niveau de Roure. Comme pour les autres sites l'érosion régressive modèle les haldes et permet le transport de matériel jusqu'à la Sioule en contre-bas du site (Figure 15 & Figure 16). On distingue au sud de ces haldes l'emplacement des anciennes fonderies qui accueillirent l'ensemble des minerais des sites alentours (dont Roure, Barbecot...)



Figure 15 : Localisation des haldes de mines au pied desquelles coule la Sioule (Source IGN, CRAIG, eurogeographics). Le point rouge indique l'ancienne cheminée des fonderies de Pontgibaud qui fonctionnèrent jusqu'en 1940.





Figure 16 : Haldes de Pontgibaud avant réhabilitation en 2014. Les anciennes galeries et exhaures ont également été rebouchées avant cette réhabilitation.

### ***1.2.3 Site de Barbecot***

Les premières activités remontent à 1853 et elles cessèrent en 1900 (BASIAS). Les stériles de Barbecot représentent un volume important de déchets miniers (Tableau 8 qui sont disposés pour la majorité à flanc d'une pente abrupte en surplomb du lit de la Sioule (Figure 17 a, f & g). Ils sont retenus et séparés de la Sioule par une digue laissant échapper à certains endroits ces déchets (Figure 17 b & d). Cette configuration très instable est favorable au transport particulaire depuis les haldes vers la Sioule. Une autre aire de stockage de stériles plus restreinte est observable en rive gauche de la rivière (Figure 17 e). On note enfin une exhaure de mine tapissée de précipités ocre sous les haldes en rive droite, qui vient se jeter dans la Sioule.

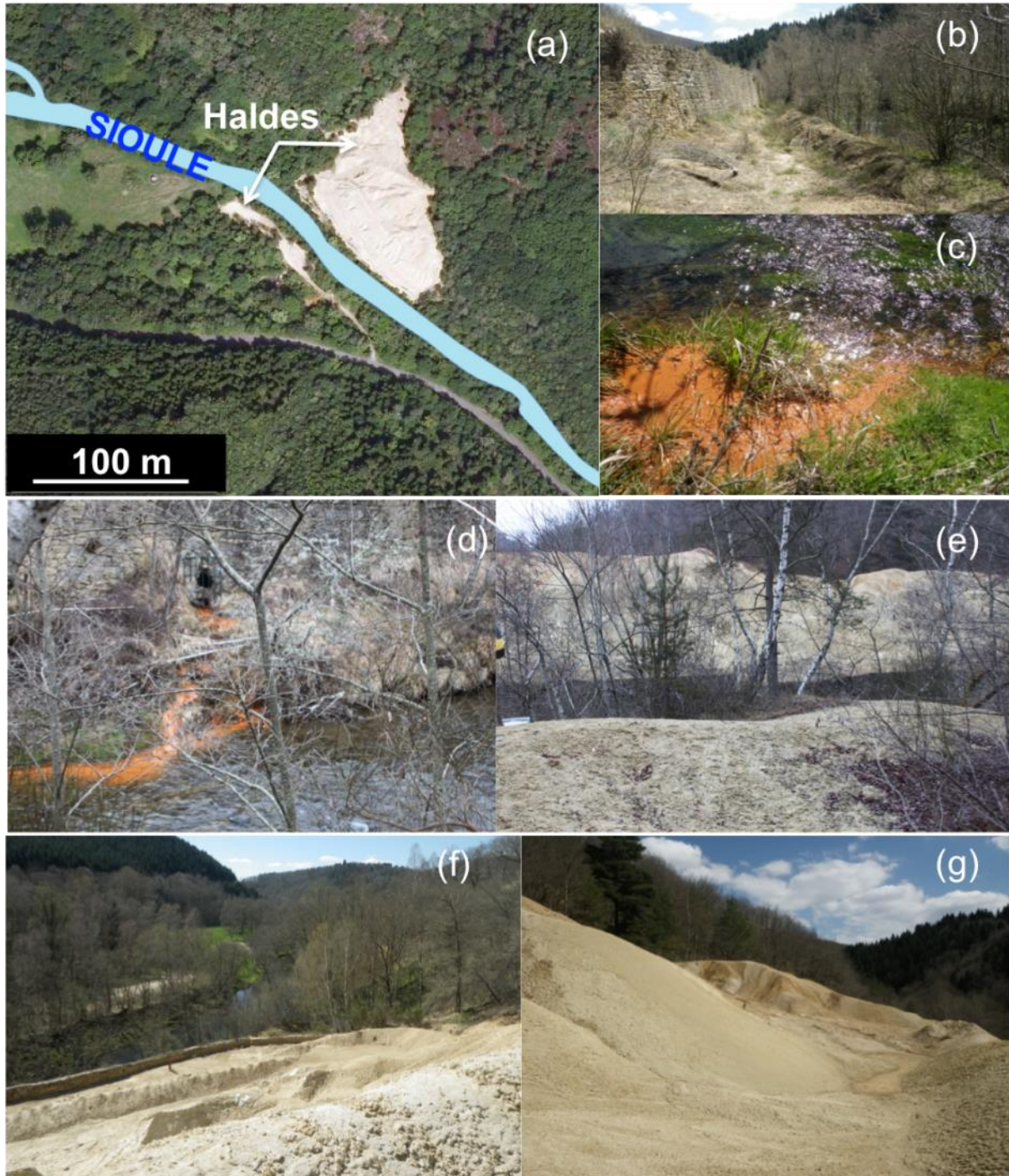


Figure 17 : Localisation des haldes de Barbecot (a), (e) et (f) par rapport à la Sioule (Source IGN, CRAIG, Eurogeographics) ; on distingue deux terrils de part et d'autre de la Sioule celui en rive droite étant plus conséquent. (b) les stériles sont séparés de la Sioule par un muret fissuré par endroits. (c) et (d) à la sortie d'une exhaure de mine localisé sous les haldes on note la formation de précipités ocre qui se déversent dans la Sioule. (f) et (g) de par leur configuration en pente très abrupte, les haldes posent un problème de gestion géotechnique.



## **II. Méthodes et outils analytiques**

### **II.1 Prélèvements du matériel et évaluation de la contamination**

#### **II.1.1 Prélèvements et préparation des échantillons**

Les sédiments prélevés sur les deux sites d'étude ont été séchés dans une étuve à 40°C au retour des campagnes d'échantillonnage. Seule la fraction inférieure à 2 mm a été retenue, parfois uniquement la fraction inférieure à 63 µm pour des analyses ponctuelles particulière comme pour la diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage. Les sédiments séchés ont été tamisés grâce à des tamis nylon réutilisables pour la fraction inférieure à 2 mm mais avec des tamis nylon jetable pour la fraction inférieure à 63 µm. Quand cela fut nécessaire les échantillons ont été broyés soit en utilisant un petit mortier en agate manuel soit via un broyeur automatique à boule en agate. Le mortier ou le broyeur ont été avant chaque broyage lavés à l'eau acide diluée à 10% de HNO<sub>3</sub>.

Tous les sédiments prélevés correspondent à des sédiments de surface sur une épaisseur de 0 à 5 cm max., soit la tranche d'eau en aérobie. Les prélèvements ont été réalisés avec des petites pelles et bassines en plastique PTFE puis conditionnés dans des sacs plastiques ou des bidons PTFE de 1L préalablement lavés à l'HNO<sub>3</sub> 10% et rincés à l'eau osmosée. Deux types de matériel sédimentaire de surface ont été collectés : des échantillons prélevés dans un rayonnage possiblement impacté par les anciennes activités minières ; des échantillons loin des zones à fort potentiel de contamination i.e., en aval des sites miniers ou au niveau des affluents jugés non impactés par des activités anthropiques ou par des filons minéralisés dans le but d'établir le bruit de fond géochimique local. Ce fond géochimique a par ailleurs aussi été établi sur des roches représentatives de la lithologie locale, loin des filons minéralisés. La principale contrainte ici est liée à l'échantillonnage qui doit être suffisamment important pour assurer une bonne représentativité du bassin versant et assurer une robustesse statistique.

#### **II.1.2 Calcul des différents indices de contamination**

De nombreux indicateurs ont été développés afin d'évaluer la contamination d'un milieu, et a fortiori des sédiments, par rapport à un niveau référence (bruit de fond géochimique) voire de quantifier cette contamination. La multiplication de indices est liée à la fois à la complexité du compartiment sédimentaire mais aussi à l'objectif que l'on souhaite atteindre

en étudiant la qualité des sédiments. Ainsi certains de ces indices ont une visée purement indicative quand d'autres doivent permettre d'orienter, d'aider à la décision sur la gestion des matrices plus ou moins contaminées. Sakan et al. (2014) dressent un inventaire des outils les plus utilisés sur les sédiments. Les facteurs d'enrichissement (FE) et les indices géochimiques ( $I_{geo}$  ou Indice de Müller) ont été utilisés avec succès ces dernières décennies pour estimer l'impact des activités anthropiques sur la qualité des sédiments. Ils reflètent différentes catégories de pollution/contamination selon leurs valeurs ; l'échelle des ces catégories pour ces deux indicateurs est donnée en Tableau 9. D'autres outils géochimiques tels que l'indice pollution load (PLI) ou celui de pollutions combinées (combined pollution index - CPI) sont également utilisés à des fins similaires. Enfin certains outils ont plus pour objectif d'évaluer l'impact de la contamination sur le biota et son développement au sein des rivières comme le facteur de Risque écologique (Er), l'indice de risque potentiel écologique (RI) ou encore l'établissement de PNEC (Predicted Non Effect Concentration) permettant d'évaluer la toxicité d'un élément et le seuil au-delà duquel il n'est plus sans effet sur l'environnement. Pour les sédiments les PNEC sont dérivées des PNEC eau, calculés et vérifiés par des organismes comme l'INERIS. Un aperçu des valeurs pour les EM d'intérêt à cette étude est présenté en tableau 2, ces valeurs étant affectées d'une valeur d'incertitude. Enfin ces PNEC sont indissociables des NQE définies par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) comme la Norme de Qualité Environnementale (NQE) i.e. « la concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, **afin de protéger la santé humaine et l'environnement** ». Ces NQE intègrent deux composantes : l'une environnementale et l'autre sanitaire.

Tableau 9 : Niveaux réglementaires (mg/kg) des micro-polluants minéraux sur sédiments avec les PNEC sédiments ou sol humide définis par INERIS (2012), les seuils S1 de la loi sur l'eau (qualité des sédiments extraits de cours d'eau ou canaux, Arrêté du 09/08/2006) et les seuils et indices de qualité (IQ) définis selon le SEQ-eau (2013).

PARAMÈTRES	PNEC SEDIMENT (mg/kg sec) (sauf As PNEC sol humide)	Seuil S1 ( $S_i$ )	Etat		
			Très bon IQ 80	Bon IQ 60	Moyen IQ 40
As (mg/kg)	1,6 + bruit de fond	30	1	9,8	33
Cd (mg/kg)	2,3 + bruit de fond	2	0,1	1	5
Cr (mg/kg)	-	150	4,3	43	110
Cu (mg/kg)	0,8	100	3,1	31	140
Hg (mg/kg)	9,3 + bruit de fond	1	0,02	0,2	1
Ni (mg/kg)	-	50	2,2	22	48
Pb (mg/kg)	53,4 + bruit de fond	100	3,5	35	120
Zn (mg/kg)	37	300	12	120	460

Les facteurs d'enrichissement permettent de quantifier et hiérarchiser les niveaux de contamination en éléments métalliques (EM), de comparer les variations spatiales de leur distribution tout en s'affranchissant des effets de granulométrie en choisissant dans le mode de calcul des éléments référents considéré comme invariant granulométrique et chimique. Celui-ci se calcule selon la formule ci-après :

$$EF = \frac{\left(\frac{M}{Y}\right)_{éch}}{\left(\frac{M}{Y}\right)_{BF}}$$

*M* : polluant dans le sédiment  
*Y* : élément ou somme d'éléments invariants dans le sédiment  
*BF* : Fond géochimique

L'indice de Muller ou Indice de géo-accumulation ( $I_{geo}$ ) est associé à une échelle qualitative pour divers degrés de contamination et permet une comparaison avec la contamination d'autres bassins versants (BV) (Tableau 10). Son calcul est le suivant :

$$I_{geo}(X) = \log_2 \left( \frac{(X)_{éch}}{1.5(X)_{BF}} \right)$$

*X* : polluant dans le sédiment  
*BF* : Fond géochimique

Tableau 10 : Niveaux d'enrichissement et indice de géoaccumulation permettant de quantifier différents degrés de contamination (d'après Sakan et al., 2014).

Facteur d'enrichissement (FE)		Indice de géoaccumulation ( $I_{geo}$ )	
Valeur	Enrichissement	Valeur	Catégorie de pollution
<b>FE &lt; 1</b>	Aucun	<b><math>I_{geo} &lt; 0</math></b>	Non contaminé / non pollué (Classe 0)
<b><math>1 \leq FE \leq 3</math></b>	Mineur	<b><math>0 \leq I_{geo} &lt; 1</math></b>	Non pollué à modéré (Classe 1)
<b><math>3 \leq FE \leq 5</math></b>	Modéré	<b><math>1 \leq I_{geo} &lt; 2</math></b>	modérée (Classe 2)
<b><math>5 \leq FE \leq 10</math></b>	Modéré élevé	<b><math>2 \leq I_{geo} &lt; 3</math></b>	modérée / forte (Classe 3)
<b><math>10 \leq FE \leq 25</math></b>	Elevé (Sévère)	<b><math>3 \leq I_{geo} &lt; 4</math></b>	Forte (Classe 4)
<b><math>25 \leq FE \leq 50</math></b>	Très élevé (sévère)	<b><math>4 \leq I_{geo} &lt; 5</math></b>	Forte/ extrême (Classe 5)
<b>FE &gt; 50</b>	Extrêmement élevé (sévère)	<b><math>I_{geo} \geq 5</math></b>	Extrême (Classe 6)

Ces deux outils géochimiques ont été utilisés dans le cadre de cette étude sur la qualité des sédiments. En complément, l'indice  $QS_m$  a aussi été calculé, indice mis en place par Voies Navigables de France (VNF) en 2004 en collaboration avec le CEMAGREF et le CETMEF. Cet indice, calculé initialement pour les sédiments de dragage afin d'apprécier le risque engendré par la manipulation d'un sédiment sur le milieu aquatique, est un indice intéressant

pour évaluer l'état de contamination des sédiments d'une façon générale. Cet indice est obtenu selon la formule ci-après :

$$QS_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{S_i}$$

$C_i$  : concentration du polluant  $i$  dans le sédiment  
 $S_i$  : valeur seuil S1 du polluant  $i$  (Arrêté du 9 août 2006)  
 $n$  : nombre de polluants analysés

La réglementation en vigueur fait état de valeurs seuils données par l'Arrêté du 9 août 2006 « relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux ». Ces valeurs réglementaires sont regroupées sous la dénomination de seuils « S1 » pour les sédiments des cours d'eau ou de canaux. La qualité de ces sédiments est appréciée au regard des seuils de la nomenclature avec la définition d'un niveau de référence S1, niveaux réglementaires (Tableau 11).

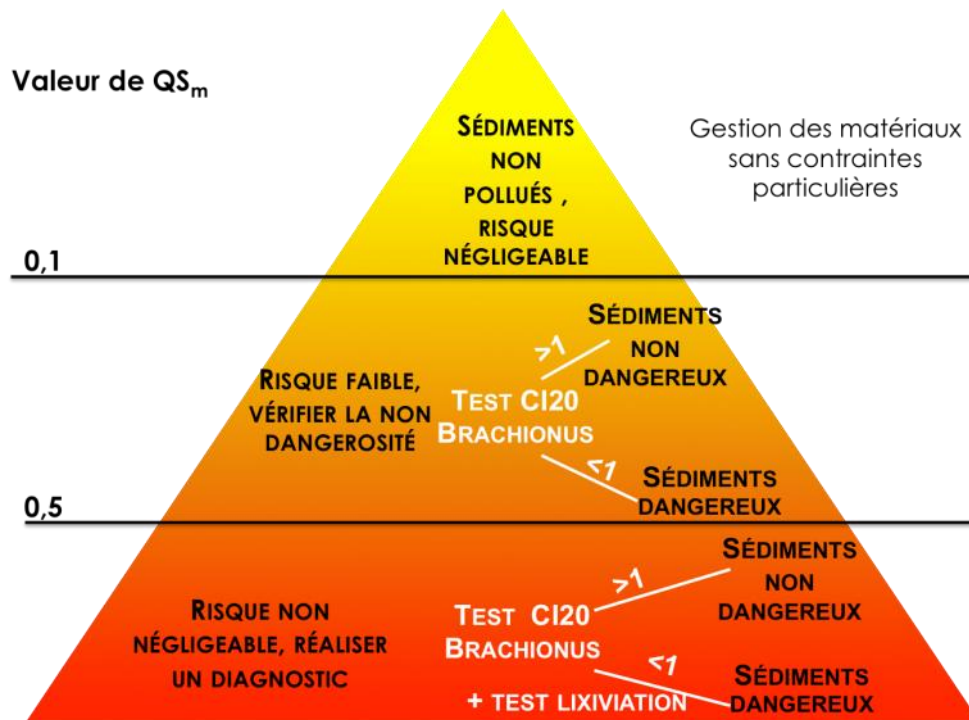


Figure 18 : Schéma récapitulatif simplifié du protocole de gestion des sédiments en fonction de la valeur de l'indice  $QS_m$  (modifié d'après VNF, 2009).

La discrimination par le  $QS_m$  permet de définir 3 niveaux de contamination et de dangerosité associés résumés en Figure 18. Le test *Brachionus calyciflorus* est le test écotoxicologique minimum à réaliser lorsque la dangerosité du matériel est suspectée. Ce protocole destiné aux sédiments de dragage pourrait servir de base pour estimer la qualité des sédiments de rivière et aider à la gestion lorsque ceux-ci sont stockés dans des retenues.

Ces seuils n'ont pas vocation à servir de valeur d'évaluation d'impact sur les milieux aquatiques, mais sont utilisés pour statuer sur la procédure réglementaire à engager dans le cadre d'opérations en lien avec le milieu aquatique, en application de la Nomenclature Loi sur l'Eau (Annexe au Décret n°2006-881 du 17 juillet 2006).

Afin de tester l'impact des sédiments sur le biota des tests de toxicité pour les EM d'intérêt ont été menés sur deux organismes : *Daphnia magna* et *Pseudokircheneriella suscapitata*). La méthodologie employée est donnée au Chap.5.

Tableau 11 : Classes et indices de qualité définis par le SEQ-eau (2013) et la qualité hydromorphologique associée et valeurs des PNEC (ou CSO : concentration sans effet observé) ou NQE-MA réglementaires (Normes de Qualité Environnementales et NQE sur Moyenne Annuelle pour définir la toxicité chronique) pour l'eau douce, telles que définies à l'échelle européenne ou à l'échelle nationale par l'INERIS. Les valeurs sont prises pour une eau de dureté faible ce qui correspond à la qualité des eaux des bassins versants étudiés.

Qualité hydromorphologique	Totalement ou presque totalement non perturbé	Légèrement perturbé	Moyennement perturbé	Significativement perturbé	Sévèrement à très sévèrement perturbé	NQE-MA(AA-EQS <sub>eau douce</sub> ) ou PNEC réglementaires
<i>Qualité</i>	<i>Très bonne</i>	<i>Bonne</i>	<i>Passable</i>	<i>Mauvaise</i>	<i>Très mauvaise</i>	
<i>Classe d'aptitude</i>	<i>Bleu</i>	<i>Vert</i>	<i>Jaune</i>	<i>Orange</i>	<i>Rouge</i>	
<i>Indice d'aptitude</i>	<i>81 à 100</i>	<i>61 à 80</i>	<i>41 à 60</i>	<i>21 à 40</i>	<i>0 à 20</i>	
Arsenic (µg/L)	1	35	70	100		4,2 (PNEC) NQE à venir
Cadmium (µg/L)	0,001	0,01	0,1	0,37		≤0,08 à 0,25 (selon la dureté de l'eau)
Cuivre (µg/L)	0,017	0,17	1,7	2,5		1,4 (PNEC)
Plomb (µg/L)	0,21	2,1	21	50		1,2 (PNEC)
Zinc (µg/L)	0,23	2,3	23	52		3,1 (dureté ≤ 24 mgCaCO <sub>3</sub> /L) 7,8(dureté ≥ 24 mgCaCO <sub>3</sub> /L) (PNEC)

## II.2 Détermination de la distribution et de la mobilité des EM

La composition chimique des solutions (eaux de surface, éluats, lixiviats) et des sédiments, a été obtenue de diverses façons. Une partie des analyses a été réalisée par un laboratoire certifié (ACME, Canada) selon divers protocoles en fonction de la limite de détection de l'outil analytique mis en œuvre et/ou en fonction de la quantité de matériel disponible. Les échantillons ont été minéralisés soit par eau régale à chaud (95°C) soit par fusion utilisant un mélange lithium métaborate / tétraborate et d'une digestion à l'acide nitrique associée à une digestion à l'eau régale pour complément d'analyse de certains éléments (métaux notamment) par ICP-MS. Des dosages pour les solutions ont également été réalisés au laboratoire GRESE par AAS (four ou flamme) pour les EM d'intérêt.

### II.2.1 Dosages des éléments métalliques dans la fraction dissoute

Le dosage des éléments métalliques a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique à flamme. Après minéralisation, les teneurs en EM des sédiments ont été déterminées à l'aide du spectromètre SpectrAA 220FS (Varian®).

L'échantillon minéralisé sous forme liquide (au moins 5mL) est en partie aspiré à l'aide d'un capillaire par le nébuliseur qui l'éjecte à sa sortie sous forme d'un aérosol constitué de fines gouttelettes homogènes. Entraîné par un flux d'un mélange air/acétylène à grande vitesse, l'aérosol pénètre dans l'atomiseur constitué d'un brûleur à fente produisant une flamme laminaire à 2100°C.

Le brûleur est alimenté par le flux de gaz air/acétylène et aligné sur le chemin de rayonnement du spectromètre. Dans ce même alignement, se trouve également une lampe à cathode creuse constituée du même élément que celui que l'on souhaite doser qui génère une émission atomique propre à celui-ci. Après atomisation, les analytes sont sous leur forme élémentaire et sont capables d'absorber une partie plus ou moins importante de ces rayonnements spécifiques, en fonction de leur concentration. Deux photomultiplicateurs mesurent l'intensité des rayonnements en entrée (non-atténués) et en sortie (atténués) du brûleur. La différence entre ces deux intensités permet de déterminer la concentration initiale de l'échantillon en élément métallique, grâce à un étalonnage externe préalable. L'absorption des rayonnements non-spécifiques, due à la présence de molécules non atomisées, de fumées

ou de particules solides, est corrigée à l'aide d'une lampe deutérium dont le rayonnement n'est affecté quasiment uniquement que par ces absorptions parasites.

Le logiciel SpectrAA fournit la concentration de l'échantillon sous sa forme liquide minéralisée en  $\mu\text{g/mL}$ . Il suffit alors de prendre en compte les facteurs de dilution appliqués lors de la préparation des échantillons pour revenir à la concentration initiale de l'échantillon liquide. Pour les échantillons solides (sédiments et stériles), ces résultats sont également rapportés à la quantité de matrice minéralisée pour obtenir la concentration en masse d'analyte/masse de matrice initiale.

Lorsque les concentrations attendues en EM dans les échantillons étaient trop faibles pour être dosées en flamme, le spectromètre d'absorption atomique à four graphite SpectrAA 880Z a été utilisé. Grâce à sa limite de détection bien plus basse que celle du SpectrAA220FS, la quantité d'échantillon minéralisée à analyser est elle aussi réduite de plusieurs mL à moins d'un mL dans le cas présent. Le principe de fonctionnement du SpectrAA 880Z est très similaire à celui du SpectrAA220FS, à l'exception de l'atomiseur qui est cette fois constitué d'un four en graphite cylindrique. Lorsque l'échantillon est déposé dans le four par le passeur automatisé, il subit plusieurs traitements thermiques sous flux d'argon. Dans un premier temps, une phase de séchage à  $120^\circ\text{C}$  pendant 40s a lieu, puis la matrice organique est détruite par pyrolyse à  $250^\circ\text{C}$  durant 5s.

L'échantillon est ensuite minéralisé à  $600^\circ\text{C}$  pendant 25s puis atomisé à  $1800^\circ\text{C}$  durant 3s. À la fin de cette phase, l'étape de lecture se déroule selon le même principe que décrit pour la flamme.

Enfin, le four procède à son nettoyage à  $2500^\circ\text{C}$  durant 3s avant de procéder à l'analyse suivante. La limite de détection de ce système étant très basse, il est important qu'aucune interférence ne vienne fausser les mesures ce qui engendrerait un biais important dans les valeurs déterminées. Pour pallier à ce phénomène, des modificateurs de matrice sont utilisés de manière à éviter tout parasitage de la mesure par d'autres molécules contenues dans l'échantillon. Lors du dosage de certains EM comme par exemple Cd, deux modificateurs ont été utilisés. Tout d'abord, le nitrate de magnésium à  $1\text{g/L}$  a été ajouté pour son rôle d'activateur de combustion de la matrice qui sera alors décomposée à des températures plus basses, et donc plus tôt lors des traitements thermiques. D'autre part, ce modificateur a également une action (modérée) de stabilisateur de l'analyte. Le second modificateur qui a été



employé fut le palladium à 2g/L qui forme un alliage stable avec le Cd ce qui augmente sa température d'atomisation de 400°C à 900°C. Ceci permet d'augmenter la température du four de manière à mieux détruire la matrice et donc à limiter le risque d'interférence par les molécules qui la composent.

Les concentrations en EM dans les échantillons injectés sont données par le logiciel selon le même principe de mesure que précédemment décrit pour le spectromètre d'absorption atomique à la flamme. Les calculs effectués pour remonter à la teneur réelle en EM de l'échantillon sont donc identiques à ceux présentés dans le paragraphe précédent.

### **II.2.2 Tests de lixiviation statiques**

Les tests de lixiviation ont été menés afin d'évaluer la stabilité des phases porteuses d'EM et leur mobilité intrinsèque depuis les sédiments vers le milieu aquatique et le biota. La démarche méthodologique est synthétisée dans la Figure 19. Toutes les expériences ont été réalisées en duplicat. Toutes les solutions en répliquats n'ont pas été analysées et le choix d'analyse a été le suivant : un échantillon et son répliquat sur 3 en moyenne ont été analysés, le reste des échantillons analysés sont des échantillons composites i.e. correspondant au mélange des lixiviats des deux échantillons similaires.

Une part de la méthodologie utilisée se base sur des essais de conformité dont font partie les tests NF EN 12457 – 2 et 3 qui ont été associés à des essais de lixiviation statiques en batch afin de déterminer la mobilité des EM dans la solution utilisée. Il s'agit de tests de lixiviation statiques pour lesquels le temps de contact est le même (24h) ainsi que la granulométrie (<2mm) mais les ratios solide/ liquide diffèrent (NF EN 12457 – 2, ratio L/S de 10 L kg<sup>-1</sup> ; NF EN 12457 – 3, 2 ratios L/S successifs de 8 puis 2 L kg<sup>-1</sup> pendant 8 et 16 heures respectivement). La solution lixivante choisie est de l'eau MilliQ® (EMQ, pH 6,8). Pour le test NF EN 12457-2, 10 g de sédiments sont mis en agitation dans 100 mL d'EMQ. Pour le test NF EN 12457-3, 25 g de sédiments sont mis en contact avec 50 mL de solution (EMQ) sous agitation puis au bout de 6h, ces sédiments sont mis dans 200 mL de solution pour la seconde étape pendant 18h. Nous avons complété ces expériences avec des protocoles similaires mais sur des échantillons broyés afin d'accélérer les cinétiques de réaction.

Pour les tests de lixiviation, la méthodologie est la suivante : la solution est agitée en présence de 10g d'échantillon sur une table d'agitation durant chaque échéance prévue (1



jour, 1 semaine, 1 mois, 3 mois, 6 mois et 1 an) en duplicat. La vitesse d'agitation pour l'ensemble des échantillons a été fixée à 130 oscillations /min.

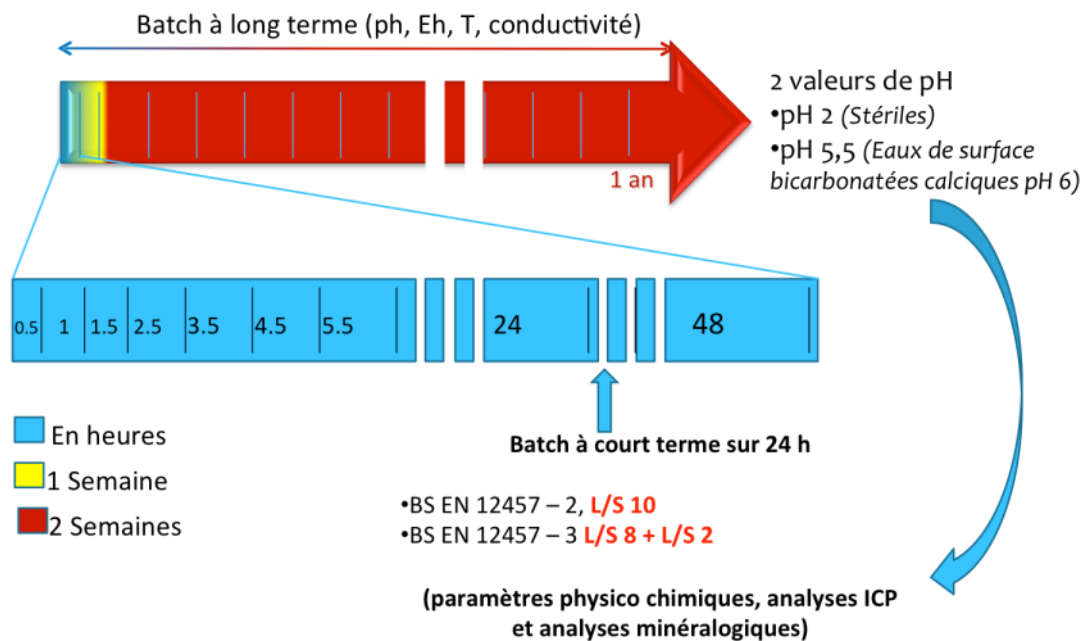


Figure 19 : Synthèse des divers tests de lixiviation employés faisant varier un certain nombre de paramètres selon divers protocoles normés ou pas.

Les paramètres physico-chimiques ( $T^{\circ}$ , pH, Eh et  $\chi$ ) ont été mesurés tout au long de l'expérience pour chaque échantillon. Les opérations sont menées en fonction du temps, tous les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps courts (30 min, 1h, 2h, 3h, 5h et 24h) au début de la cinétique puis à des intervalles plus long (une semaine et chaque mois jusqu'à l'échéance prévue). Le lixiviat est par la suite séparé du solide par, d'abord, une décantation de 15 min puis une filtration sous vide et à  $0,45\mu\text{m}$ . Le filtrat obtenu est acidifié par quelques gouttes d'acide nitrique à 10% puis stockés à  $3^{\circ}\text{C}$ . Le solide récupéré est séché et broyé pour être analysé par DRX.

L'ensemble des échantillons du test d'un an a été réalisé avec deux solutions différentes à partir d'EMQ pour laquelle le pH a été fixé à 5,5 et 2. Les expériences de 1 jour à 6 mois ont été réalisées avec de l'eau de rivière. Les caractéristiques des eaux de rivière utilisées sont données dans le tableau ci-après. Ces eaux ont été prélevées en période de hautes eaux dans des bidons de grande contenance en plastique préalablement lavés à l' $\text{HNO}_3$  10% et conservés à  $4^{\circ}\text{C}$  jusqu'à utilisation. Elles ont été prélevées en amont des haldes de mine, au PK 0 (AUS6) pour Auzelles et au niveau de la zone la plus amont du site de Roure (district de

Pontgibaud) (RS7, cf Figure 22 Chap. 3) sur la Veyssière. Les caractéristiques physico-chimiques et leur composition chimique sont données dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Caractéristiques des eaux de rivière utilisées pour les expériences de lixiviation d'une durée inférieure à 1 an.

Rivière	pH	Conductivité $\mu\text{S/cm}$	$\text{O}_2$ mg/L	$\text{T}^\circ\text{C}$	
Miodet	7.62	75.9	10.96	4.9	
Sioule	7.89	116	11.01	7.1	
$\mu\text{g/L}$	Miodet (RS6)	Sioule (RS7)	$\mu\text{g/L}$	Miodet (RS6)	Sioule (RS7)
<b>Cr</b>	0,01	0,05	<b>Al</b>	27,47	243,53
<b>Mn</b>	0,01	0,003	<b>Fe</b>	57,44	24,76
<b>Ni</b>	0,06	0,037	<b>Si</b>	5057,9	5392,8
<b>Cu</b>	0,15	0,26	<b>Ca</b>	4860,6	8251,75
<b>Zn</b>	L.D.	L.D.	<b>K</b>	1711,6	3022,65
<b>As</b>	2,33	0,23	<b>Mg</b>	1237,85	3347,55
<b>Cd</b>	0,005	0,001	<b>Na</b>	5254,6	6344,8
<b>Pb</b>	L.D.	L.D.			

### II.2.3 Les extractions séquentielles

Les extractions séquentielles permettent d'avoir accès à la distribution et de prévoir le comportement des EM, selon les conditions physico-chimiques du milieu, au sein des diverses fractions organiques et inorganiques (échangeable, oxydable, réductible et résiduelle). De très nombreux protocoles ont été développés ou améliorés à partir de celui de Tessier (1979) selon l'élément visé ou la nature du matériau étudié (sol, sédiment, déchets). Deux protocoles ont été testés au cours de cette étude. Le premier est celui développé par Audry (2006) utilisé pour des sédiments impactés par une pollution au zinc. Le second est le protocole normalisé BCR, développé à des fins de comparaison entre différentes études ayant recours aux extractions sélectives. Le protocole d'Audry a été mené sans succès sur nos échantillons puisque pour certains éléments, des résultats incohérents ont été obtenus liés à des problèmes à la fois analytiques mais aussi de calcul et de recouvrement des résultats. Le protocole ne sera donc pas détaillé ici et les résultats ne seront pas présentés ultérieurement.

Les résultats d'extractions séquentielles concernent donc le protocole BCR. Les extractions en parallèle diffèrent des extractions séquentielles par le fait que dans ces dernières les attaques successives se font sur la même prise d'essai. La méthode d'extraction appliquée dans ce travail est basée sur le protocole « BCR accéléré par ultrasons » proposé par Pérez-Cid et al., (1998).

A partir de 0,5 g d'échantillon, les 3 premières fractions sont obtenues par extraction selon les réactifs indiqués dans le Tableau 13. La fraction résiduelle est ensuite minéralisée. Le protocole a été dupliqué pour l'ensemble des échantillons. Après chaque attaque, le résidu solide est séparé par centrifugation à 2500g pendant 20 min (centrifugeuse Jouan MR 23). Entre chaque fraction, un rinçage à l'ED de 10 mL est effectué afin de ne pas mélanger les réactifs. Cette fraction de rinçage est dosée pour mesurer les éventuelles pertes et estimer l'erreur sur le total final extrait.

Tableau 13 : Protocole d'extractions séquentielles accéléré par ultrasons (Pérez-Cid et al., 1998)

Etape	Réactif	Temps d'ultrasons
Fraction échangeable (F1)	20 mL HOAc 0,11 mol.L <sup>-1</sup>	7 min
Fraction réductible (F2)	20 mL NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> (pH = 2)	7 min
Fraction oxydable (F3)	10 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 %	2 min
	25 mL NH <sub>4</sub> OAc 1 mol.L <sup>-1</sup>	6 min

Pour la fraction totale un protocole par digestion acide a été utilisé sur plaque chauffante sous hotte supportant des vapeurs d'HF, détaillé ci-après.

A 0,5g échantillon sont ajoutés 6mL de HNO<sub>3</sub> concentré (16M) et 2mL de HCl (37%) dans un réacteur en téflon, l'ensemble est déposé sur une plaque chauffante entre 165-170°C pendant 1h jusqu'à ce qu'il y ait de la fumée brune qui s'échappe en remuant régulièrement jusqu'à viscosité du mélange. 6ml HF et 2ml d'acide perchlorique (70%) sont ensuite introduits puis chauffés jusqu'à viscosité. Cette étape (HF+HClO<sub>4</sub>) est répétée deux fois. 2ml d'acide perchlorique sont encore ajoutés et l'échantillon est laissé à sécher pendant environ 1h tout en surveillant la viscosité. Le réacteur est laissé à refroidir 10 à 15 min puis 10 mL d'EMQ et 2,5mL de HCl (6M) ont été ajoutés. La solution tourne au brun et pour que la gelée se redissolve un chauffage pendant 10 min se poursuit en remuant toutes les 5 minutes. Le contenu du flacon est transvasé dans une fiole de 50 mL qui sera jaugée avec de l'EMQ. Les quatre fractions sont filtrées sous vide (0,45 µm), acidifiées par HNO<sub>3</sub> pour enfin être dosées par ICP-MS par le laboratoire certifié ACME (Canada).

## **II.2.4** *Caractérisation minéralogique des phases solides*

### *II.2.4.1* *Analyse par diffraction des rayons X (DRX)*

Cette technique permet de déterminer la minéralogie principale des sédiments dès lors qu'un minéral est présent à plus de 5 % de l'échantillon. Le diffractomètre utilisé est un BRUKER D8 advance diffractometer équipé d'un passeur automatique d'échantillons (laboratoire SPCTS, CEC, Limoges). Les diffractogrammes ont été obtenus de 2 à 80°2 $\theta$  pour un pas de 0,02° et un temps de comptage de 2s/pas avec une anticathode au Cu ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ). Les diffractogrammes ont été indexés à l'aide du logiciel EVA à partir de la base de données ICDD (Centre International des Données de Diffraction).

### *II.2.4.2* *Microscope électronique à balayage (MEB)*

Le microscope électronique à balayage permet de localiser les EM dans les différentes phases porteuses, d'étudier leur morphologie et donc d'évaluer leur origine, le degré d'érosion et de transport et d'obtenir une analyse chimique semi-quantitative à l'échelle du micron. Le microscope électronique utilisé est un Philips XL30 équipé de détecteurs d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) (laboratoire SPCTS, CEC, Limoges). L'énergie des électrons utilisée est de 20 kV. Les observations ont été faites sur lame mince. Un frottis des sédiments a été réalisé pour chacun des échantillons en incorporant des sédiments dans une colle polymérisant à faible température (moins de 40°C). Les échantillons sont métallisés au carbone avant de réaliser les analyses chimiques.



## CHAPITRE 3

*Détermination de la spéciation minéralogique des éléments métalliques au sein des sédiments et évaluation de la contamination à l'échelle des bassins versants*



## I. Caractéristiques des Sédiments de surfaces

### I.1 Granulométrie

Les analyses géochimiques ont été complétées d'analyses sédimentologiques notamment par le biais d'analyses des distributions granulométriques sur les sédiments. Ceux-ci sont constitués d'un mélange dominé par des grains grossiers ( $> 50 \mu\text{m}$ ) quel que soit le district.

#### I.1.1 District d'Auzelles

Les sédiments ont été prélevés à chaque point de prélèvement d'eaux de surface. Un point supplémentaire plus aval a été réalisé à 6,5 km (AUS7) de AUS6 (PK 0) (Figure 20).

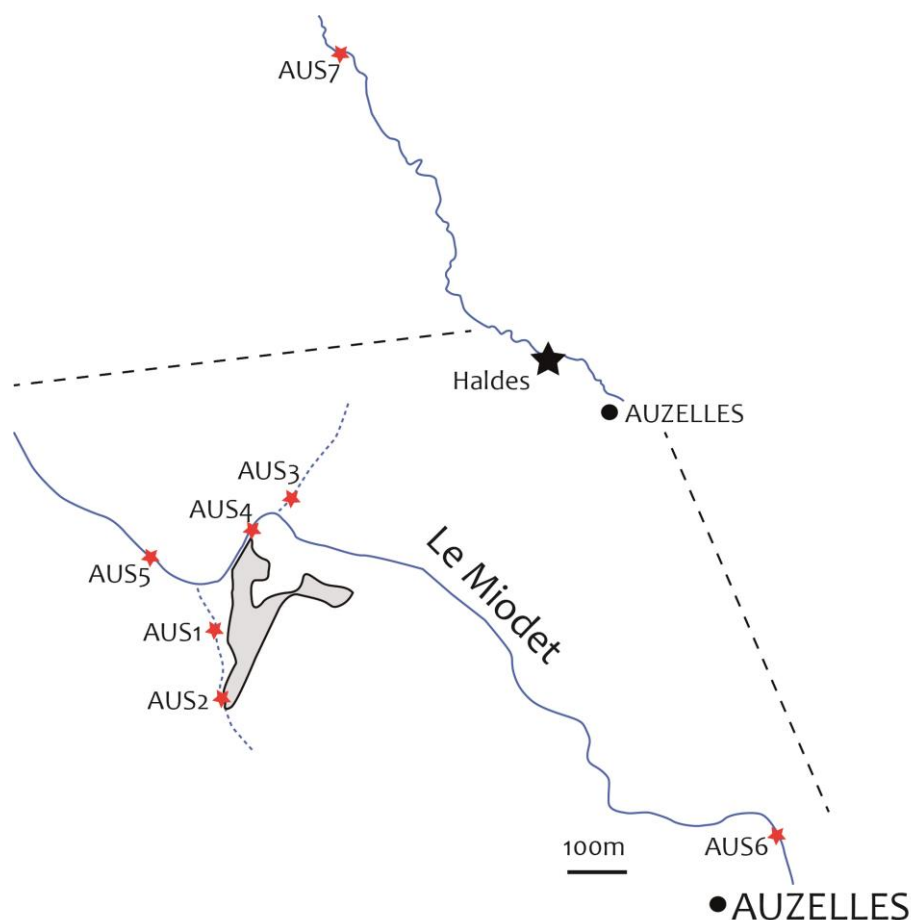


Figure 20 : Carte de prélèvements des sédiments sur le Miodet (district d'Auzelles)

La fraction fine ( $< 50 \mu\text{m}$ ) est très peu présente dans les sédiments du Miodet. Elle est plus abondante au niveau des sédiments des affluents (AUS3, 2 & 1), de la résurgence (AUS4) et au niveau des haldes (AUS1) (Figure 21a). Lorsque l'on compare celle-ci aux échantillons de



stériles on constate que les stériles sont effectivement composés d'une fraction  $< 50\mu\text{m}$  importante qui peut représenter jusqu'à 90% de l'échantillon même si l'on constate également une forte hétérogénéité (Figure 21 b).

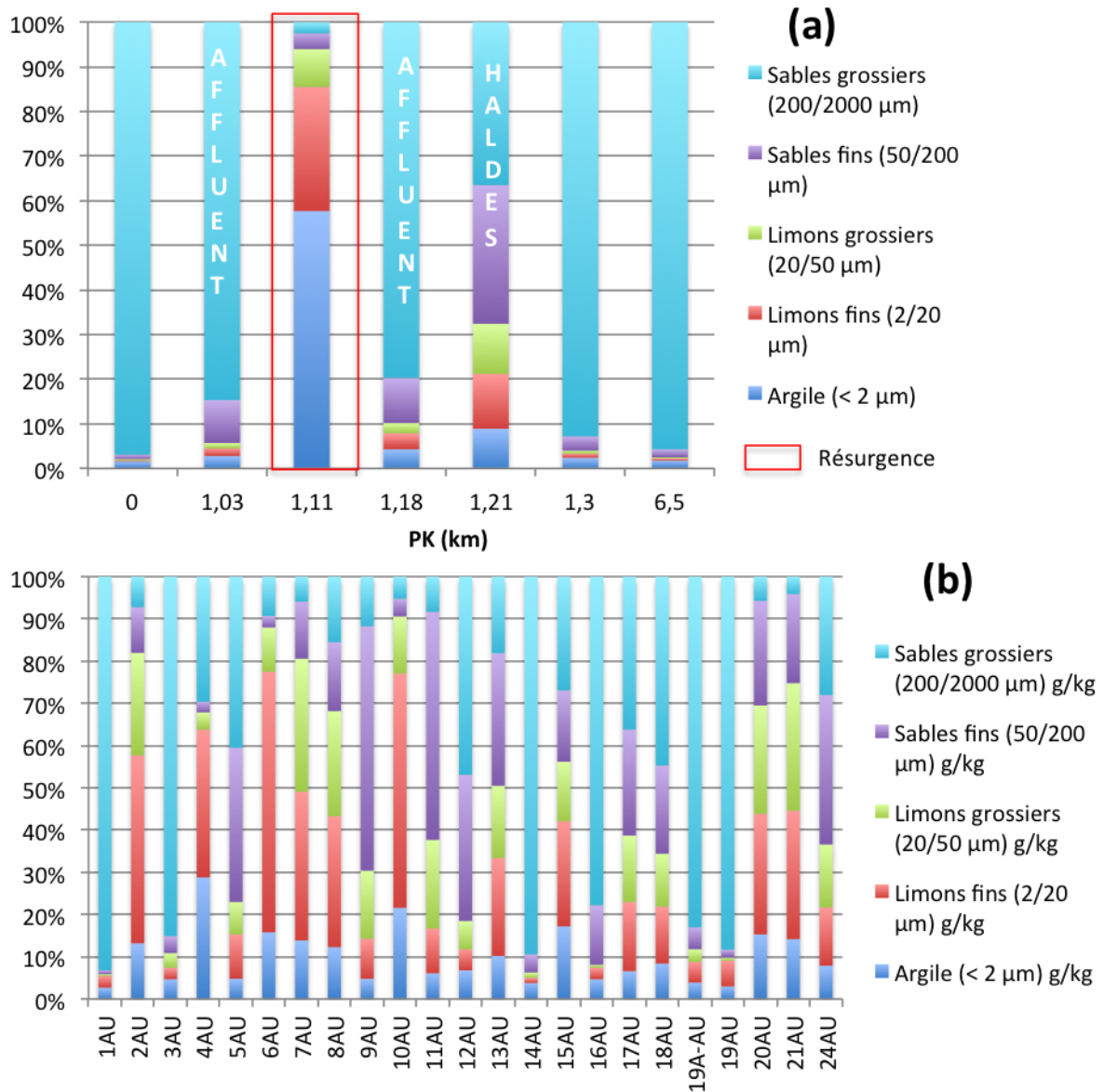


Figure 21 : Granulométrie (a) des sédiments du Miodet, district d'Auzelles ; (b) des échantillons de stériles miniers prélevés sur le site d'Auzelles

### I.1.2 District de Pontgibaud

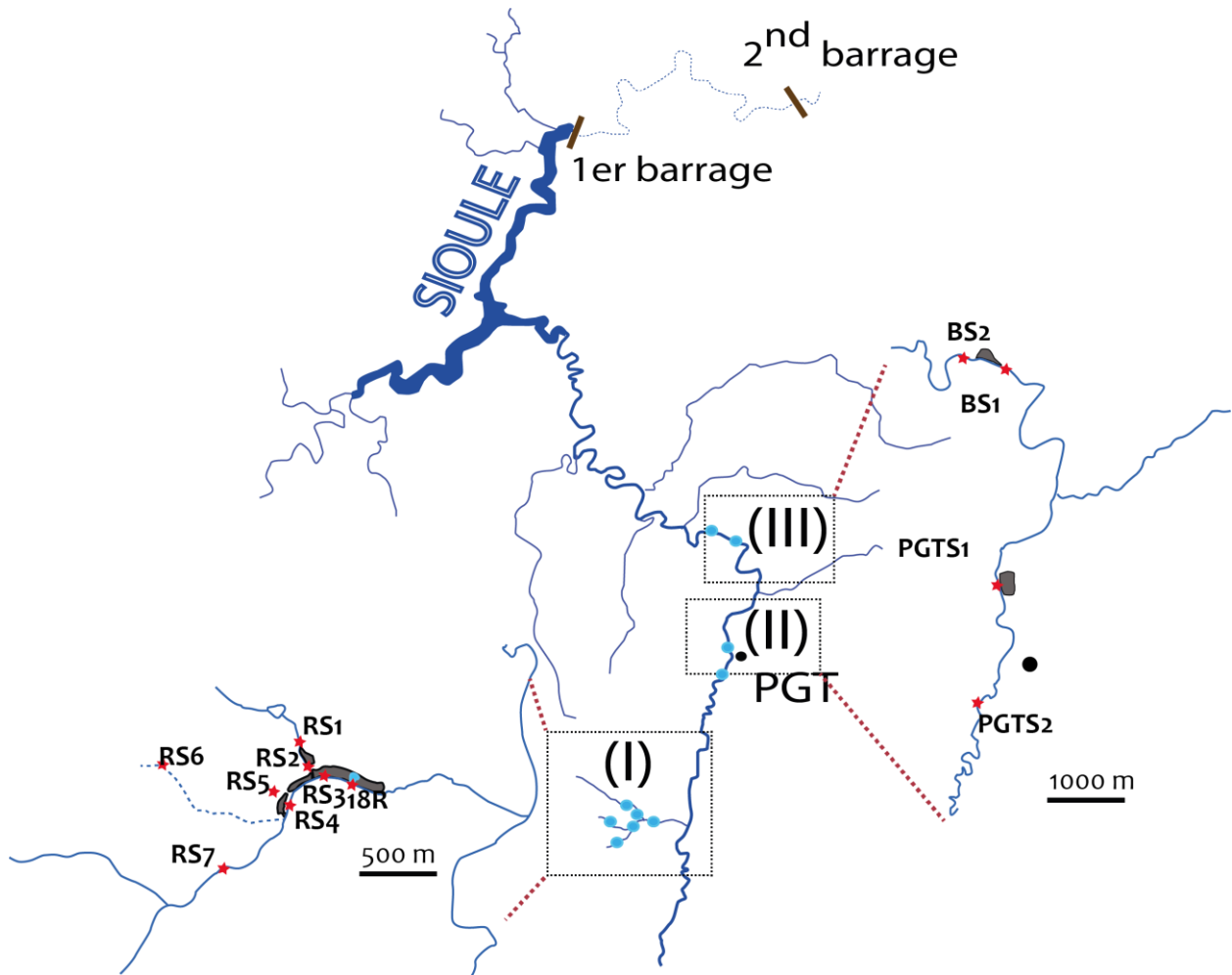


Figure 22: Carte de prélèvements des sédiments sur la Sioule.

Les sédiments de la Veyssière et de la Sioule correspondent à des sables plus ou moins grossiers et la fraction  $<50 \mu\text{m}$  représente rarement plus 20% de l'échantillon ; le maximum de cette fraction est obtenu sur un affluent en amont du site des Rosiers/Roure à 0,48 km (RS6) et en amont du site de Pontgibaud à 7,2 km (PGTS2) (22%, Figure 23a) à l'exception des sédiments de l'exhaure (RS5 PK 0,63) qui correspondent pour l'essentiel à des flocculats d'oxyhydroxydes de fer.

Les stériles miniers de granulométrie hétérogène (Figure 23b), pouvant présenter jusqu'à plus de 90% de matériel  $<50\mu\text{m}$  et localisés à proximité immédiate des cours d'eau (Figure 22), ne semblent pas modifiés de façon significative le compartiment sédimentaire de la Veyssière et de la Sioule d'un point de vue granulométrique.

Cependant du transport particulaire de fines au moment des épisodes de pluie ou par transport éolien depuis les stériles vers le cours d'eau a été constaté ce qui s'explique facilement eu égard à la configuration des haldes ; l'apport de matériel fin apparaît cependant dilué sur la majorité des cours d'eau du district.

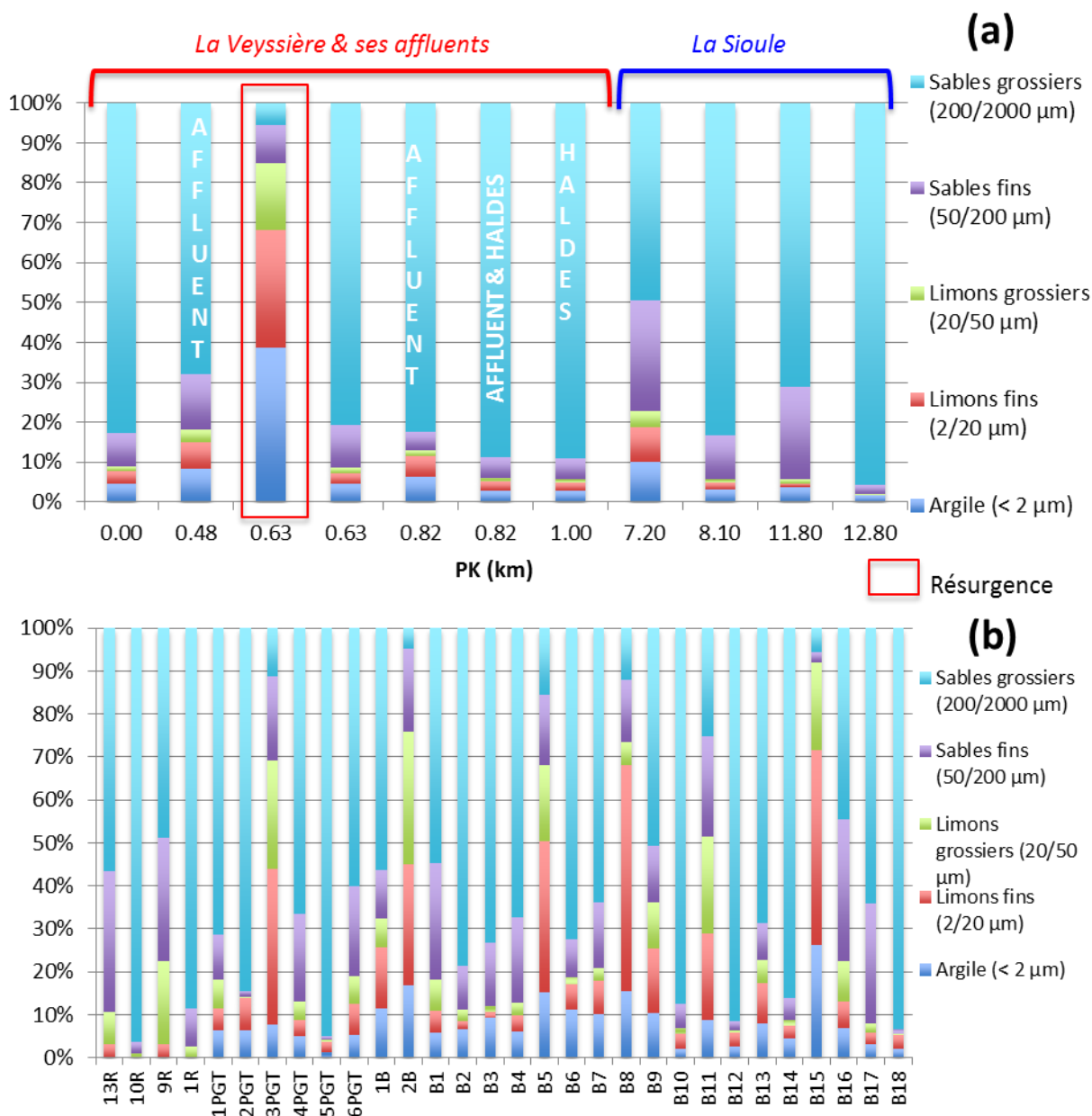


Figure 23. Granulométrie (a) des sédiments de la Veyssière, de ses affluents et de la Sioule ; (b) de quelques échantillons de stériles miniers du district de Pontgibaud (R : Roure, PGT : Pontgibaud, B : Barbecot).

On note enfin une différence en ce qui concerne la granulométrie des sédiments entre les deux districts même si la fraction sableuse grossière domine. En effet les sédiments d'Auzelles sont clairement plus grossiers, plus sableux, que ceux de Pontgibaud. A Auzelles

cette fraction représente toujours plus de 80% des sédiments (excepté au niveau des haldes) alors qu'elle est régulièrement inférieure à 80%, aux alentours de 70% sur le linéaire de la Sioule.

## **I.2 Estimation de la répartition des éléments métalliques au sein des grandes fractions constitutives des sédiments**

Malgré les limites notamment en matière de sélectivité des réactifs, les extractions séquentielles donnent une estimation intéressante de la distribution des EM au sein de diverses fractions organiques ou inorganiques, définies selon la réactivité des phases aux modifications de paramètres physico-chimiques tels que le pH ou le Eh qui peuvent avoir lieu dans le milieu naturel. Le protocole BCR a été mis en œuvre sur tous les sédiments prélevés au sein des bassins versants du Miodet et de la Sioule.

### **I.2.1 District d'Auzelles**

La Figure 24 montre une bonne concordance entre la somme des fractions et les résultats des teneurs totales dans les sédiments obtenues par ICP-MS.

Les différences observées sont en accord avec la littérature (la somme des quatre fractions varie classiquement entre 80% et 120% selon Whalley et Grant, 1994b) sauf au niveau de AUS1 (échantillon le plus proche des stériles) en terme d'As, Sb et Zn avec des écarts entre la somme des quatre fractions et la teneur total de 79, 83 et 76 % respectivement.

Les résultats des extractions séquentielles pour As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb et Zn sont résumés en Figure 25 à l'échelle du BV du Miodet représentant l'évolution des EM le long du cours d'eau. Le détail des résultats est donné en Tableau 14; sur cette base, la distribution (min-max) des divers éléments est la suivante :

Pour As, 0,34 à 2,56% sont liés à la fraction échangeable (F1), 0,37 à 5,13 % sont liés à la fraction réductible (F2), 1,08 à 6,69 % sont liés à la fraction oxydable (F3) et la partie majoritaire (85,62 à 98,21%) est liée à la fraction résiduelle. As se comporte globalement de la même manière de l'amont à l'aval du district, la fraction résiduelle représentant la fraction dominante. Les fractions oxydable, réductible et échangeable peuvent être considérées comme non significatives (F2 présente un maximum inférieur à 6%). As est principalement associé aux phases cristallines minérales comme les argiles et/ou aux minéraux du cortège minéralogique primaire.

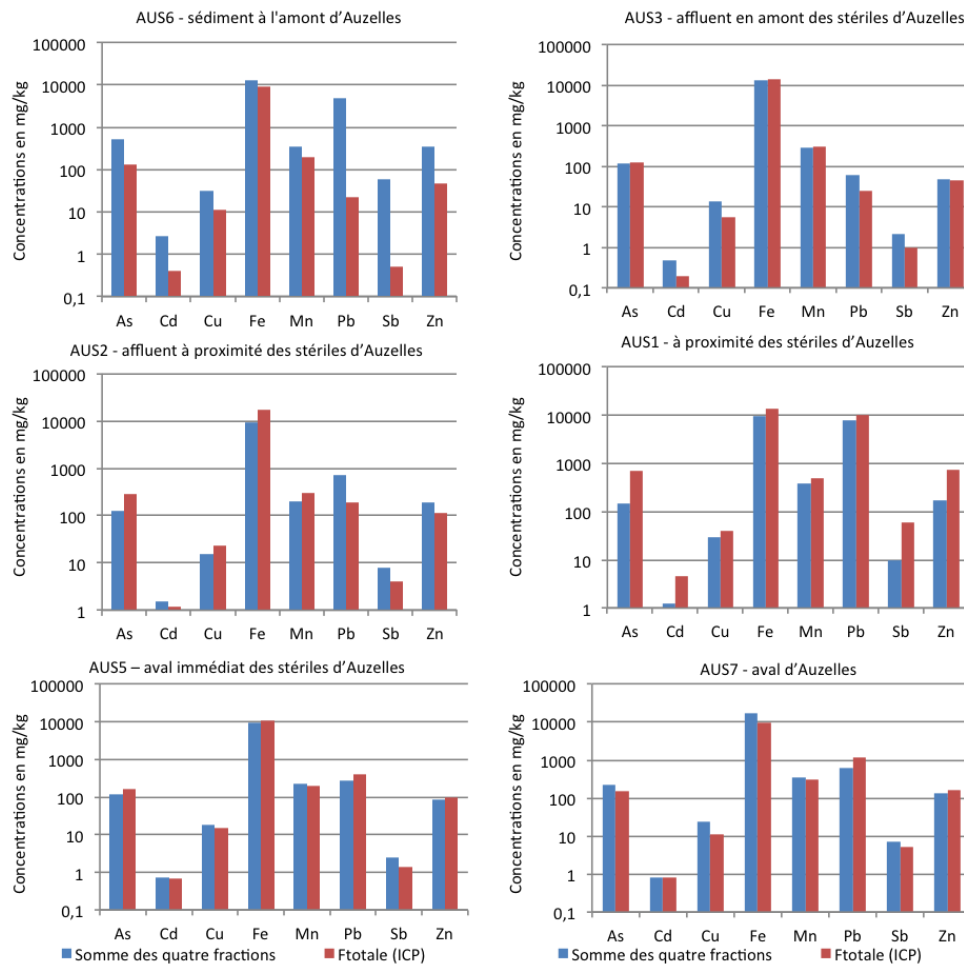


Figure 24: Comparaison de la somme des quatre fractions obtenues par extractions séquentielles et teneurs totales obtenues par ICP-MS après attaque totale pour le site d'Auzelles.

Pour Cd, 8,18 à 55,44 % sont liés à la fraction échangeable, 7,43 à 41,47 % sont liés à la fraction réductible, 1,44 à 14,88 % sont liés à la fraction oxydable et de 8,59 à 82,94 % sont liés à la fraction résiduelle. Le Cd semble plus mobilisable que As. Les proportions dans les fractions échangeable deviennent plus importantes à côté des stériles et vers l'aval. L'augmentation de la proportion de la fraction échangeable à partir de l'échantillon AUS1 traduit l'influence des déchets miniers sur la composition des sédiments. Une tendance similaire se dessine pour la fraction oxydable même si moins marquée.

Pour Cu, 0,63 à 11,31% sont liés à la fraction échangeable, 0,68 à 2,91% sont liés à la fraction réductible, 2,4 à 14,03% sont liés à la fraction oxydable et de 73,29 à 95,65% sont liés à la fraction résiduelle. Cu est distribué de façon similaire à As et est principalement lié à la fraction résiduelle.

Pour Fe, de 0,12 à 0,21% sont liés à la F1, 0,46 à 2,07% sont liés à la F2, 0,05 à 0,09% sont liés à la F3 et de 97,63 à 99,33 % sont liés à la fraction résiduelle. La fraction résiduelle est donc la fraction dominante, les autres fractions ne sont pas significatives. Cela semble indiquer que Fe est essentiellement lié à des phases non réactives comme les phases argileuses, les oxydes de fer cristallisés (goethite, hématite) et ou à des sulfates insolubles (de type jarosite).

Pour Mn, de 11 à 16,52% sont liés à la F1, 10,28 à 39,69 % sont liés à la F2, 2,21 à 8,08% sont liés à la F3 et de 35,70 à 74,82 % sont liés à la fraction résiduelle. La partie mobilisable de Mn est liée essentiellement aux oxydes de manganèse et à la fraction résiduelle, cette répartition étant relativement homogène spatialement.

Pour Pb, de 0,01 à 14,49 % sont liés à la F1, 0,02 à 39,49% sont liés à la F2, 0,34 à 36,52 sont liés à la F3 et de 1,97 à 99,97 % sont liés à la fraction résiduelle. Les proportions dans les fractions échangeable, réductible et oxydable deviennent plus importantes à côté des stériles et vers l'aval du site pour les deux premières fractions. En ce qui concerne AUS1, cela traduit un apport supplémentaire de Pb en provenance des déchets sous forme de carbonates, de Pb lié aux oxydes de fer ou sous forme de sulfates (F2) ou encore de Pb lié aux sulfures (F3). Le fait que la part oxydable devienne nettement moins importante au-delà de la zone des haldes est à lier au fait que les sulfures ne sont transportés vers les parties plus avales. Enfin il est à noter que l'échantillon à proximité des stériles (AUS1) présente une fraction résiduelle négligeable ce qui n'a été observé pour aucun autre EM analysé permettant de penser que les carbonates, sulfates, oxydes de Fe et sulfures dominent la minéralogie de cet échantillon.

Pour Sb, de 0,16 à 13,78% sont liés à la F1, 0,33 à 23,38% sont liés à la F2, 0,37 à 45,51 sont liés à la F3 et de 22,57 à 99,13 % sont liés à la fraction résiduelle. De façon très nette ici l'échantillon à proximité des stériles (AUS1) est très différent des autres échantillons avec une prédominance des fractions oxydables et réductibles permettant de supposer que Sb est ici associé aux oxydes de Fe (et Mn) et aux sulfures. La fraction échangeable est plus élevée au niveau de AUS5 (à l'aval immédiat des stériles).

Pour Zn, de 1,12 à 36,89% sont liés à la F1, 0,67 à 17,85 % sont liés à la F2, 0,31 à 11,69% sont liés à la F3 et de 33,57 à 97,87 % sont liés à la fraction résiduelle. La fraction échangeable devient plus importante à partir de l'échantillon proche des stériles (AUS1), où elle est la plus élevée. La même remarque peut être faite pour les fractions F2 et 3 mais de façon moins nette.



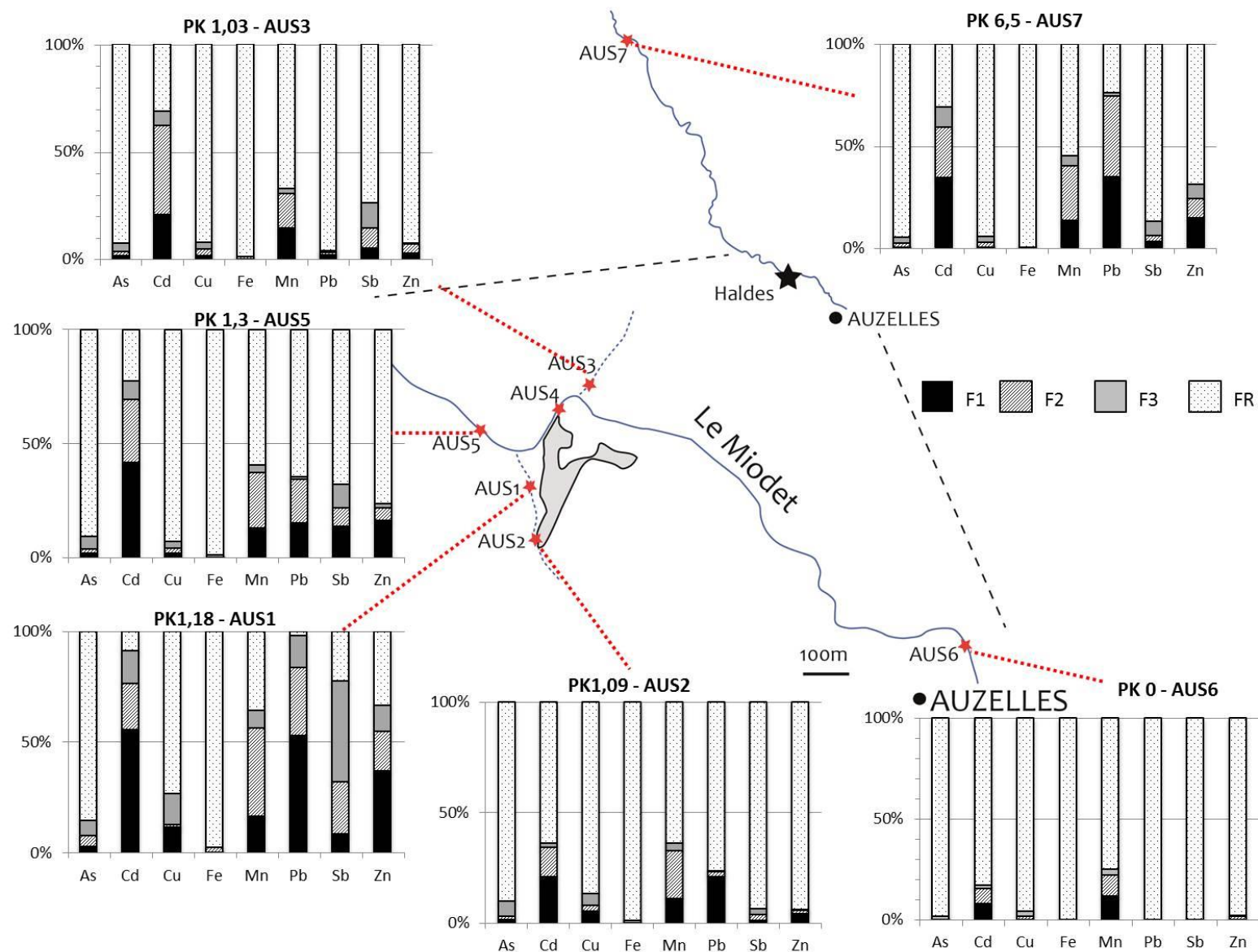


Figure 25: Distribution des EM (extractions séquentielles BCR) dans les principaux compartiments constitutifs des sédiments sur le linéaire du BV du Miodet.

Tableau 14: Pourcentage des fractions (exprimé par rapport à la somme des fractions, S) (F1 - échangeable, F2 - réductible, F3 - oxydable, FR – Fraction résiduelle) constitutives des sédiments déterminées et répartition des divers EM selon le protocole BCR

%	As				Cd				Cu				Fe			
	Echantillon - PK	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S	F1/S	F2/S	F3/S
<b>AUS6 - 0</b>	0,34	0,37	1,08	98,21	8,18	7,43	1,44	82,94	0,63	1,27	2,45	95,65	0,15	0,46	0,06	99,33
<b>AUS3 - 1,03</b>	1,38	1,73	4,01	92,88	20,52	41,47	6,60	31,41	1,44	2,91	3,04	92,61	0,15	0,81	0,05	98,99
<b>AUS2- 1,09</b>	1,60	1,60	6,64	90,16	21,09	13,13	2,09	63,68	5,23	2,60	5,47	86,70	0,21	0,74	0,09	98,96
<b>AUS1- 1,18</b>	2,56	5,13	6,69	85,62	55,44	21,10	14,88	8,59	11,31	1,36	14,03	73,29	0,21	2,07	0,09	97,63
<b>AUS5 - 1,3</b>	2,06	1,71	5,42	90,80	41,65	27,67	8,32	22,36	2,17	2,17	2,64	93,02	0,21	0,82	0,07	98,90
<b>AUS7- 6,5</b>	1,04	1,21	2,92	94,83	34,47	24,55	9,98	31,00	0,84	1,69	2,96	94,51	0,12	0,52	0,07	99,29

%	Mn				Pb				Sb				Zn			
	Echantillon - PK	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S	F1/S	F2/S	F3/S
<b>AUS6 - 0</b>	11,77	10,28	3,13	74,82	0,01	0,02	0,00	99,97	0,16	0,33	0,37	99,13	1,12	0,67	0,34	97,87
<b>AUS3 - 1,03</b>	14,23	16,09	2,21	67,47	1,67	1,34	0,53	96,46	4,69	9,48	11,66	74,18	2,49	4,16	0,66	92,69
<b>AUS2- 1,09</b>	11,00	21,88	3,08	64,04	20,85	2,46	0,17	76,51	1,22	2,46	2,93	93,39	4,25	1,44	0,31	94,00
<b>AUS1- 1,18</b>	16,52	39,69	8,08	35,70	53,01	30,53	14,49	1,97	8,55	23,38	45,51	22,57	36,89	17,85	11,69	33,57
<b>AUS5 - 1,3</b>	13,00	24,32	3,41	59,28	15,29	18,95	1,24	64,51	13,78	8,07	10,50	67,66	16,53	5,49	1,65	76,33
<b>AUS7- 6,5</b>	13,40	26,68	4,89	55,03	34,79	39,49	1,86	23,85	2,87	2,87	6,98	87,28	14,75	9,34	7,14	68,78



Les extractions séquentielles indiquent donc que Cd, Mn, Pb, Sb et Zn sont les éléments les plus labiles. Les échantillons qui sont constitués des éléments les plus mobiles sont AUS1 (affluent traversant les haldes PK 1,18) AUS5 (Miodet aval immédiat des haldes, PK 1,3) et AUS7 (Miodet aval, PK 6,5).

Excepté pour As et Fe qui sont distribués de façon similaire (principalement dans la fraction résiduelle) quelle que soit la localisation des sédiments, tous les autres EM étudiés dans l'échantillon AUS1 montrent un fractionnement très différent des autres échantillons de sédiment. Cela traduit l'influence de la minéralogie des déchets miniers à proximité. Cette différence de répartition est notamment plus marquée pour Pb, Sb et Zn. Le cadmium présente également un fractionnement atypique par rapport aux autres EM étudiés, pour tous les autres échantillons de sédiments.

### ***1.2.2 District de Pontgibaud***

Comme pour les échantillons analysés sur le site d'Auzelles, la Figure 26 montrent une bonne concordance entre la somme des fractions issues des extractions séquentielles et les résultats des teneurs totales dans les sédiments obtenues par ICP-MS après attaque acide.

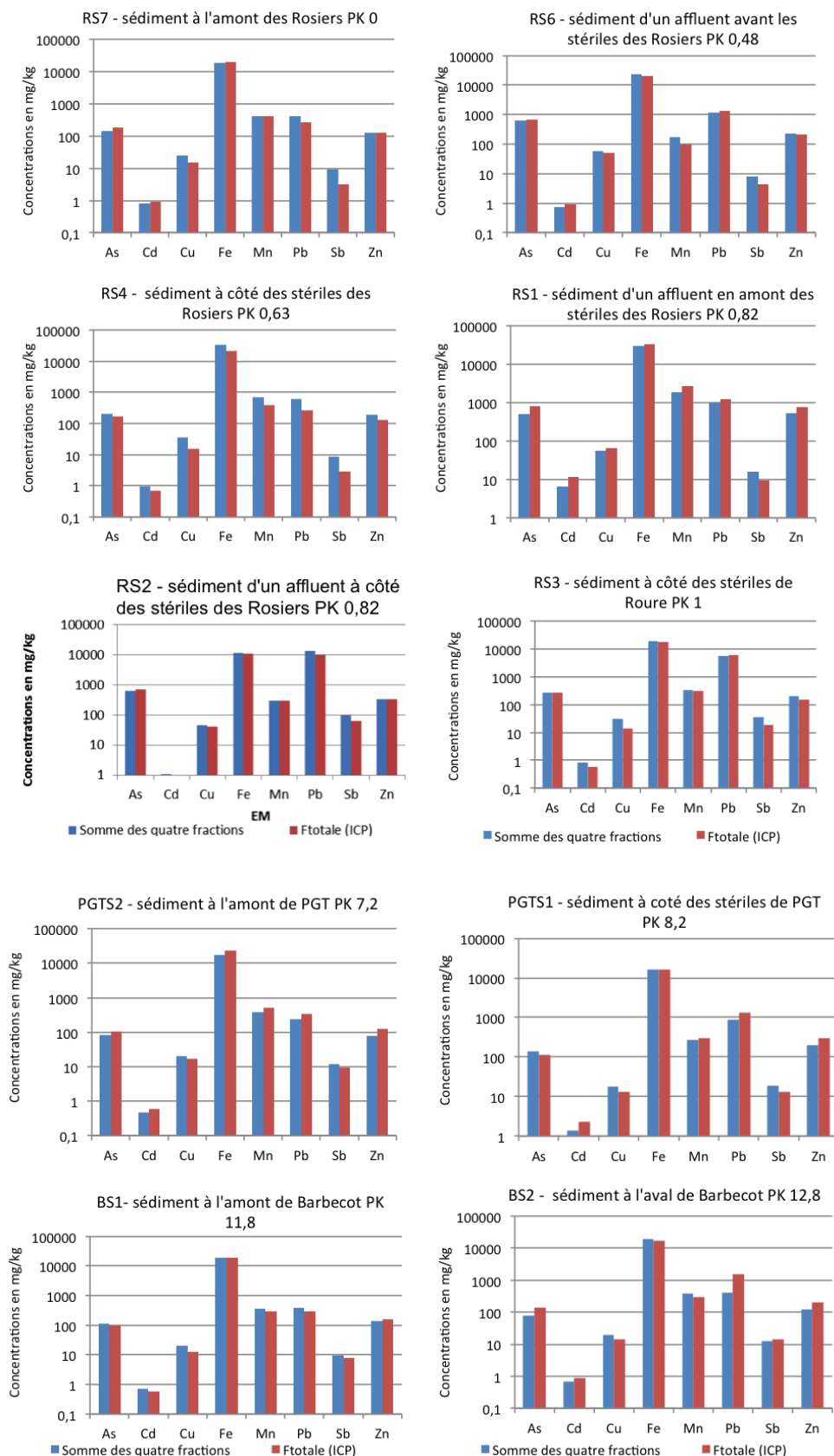


Figure 26: Comparaison de la somme des quatre fractions obtenues par extractions séquentielles avec les concentrations obtenues par ICP-MS après attaque totale pour le site de Roure/les Rosiers (RS), Pontgibaud (PGTS) et Barbecot (BS) – district de Pontgibaud

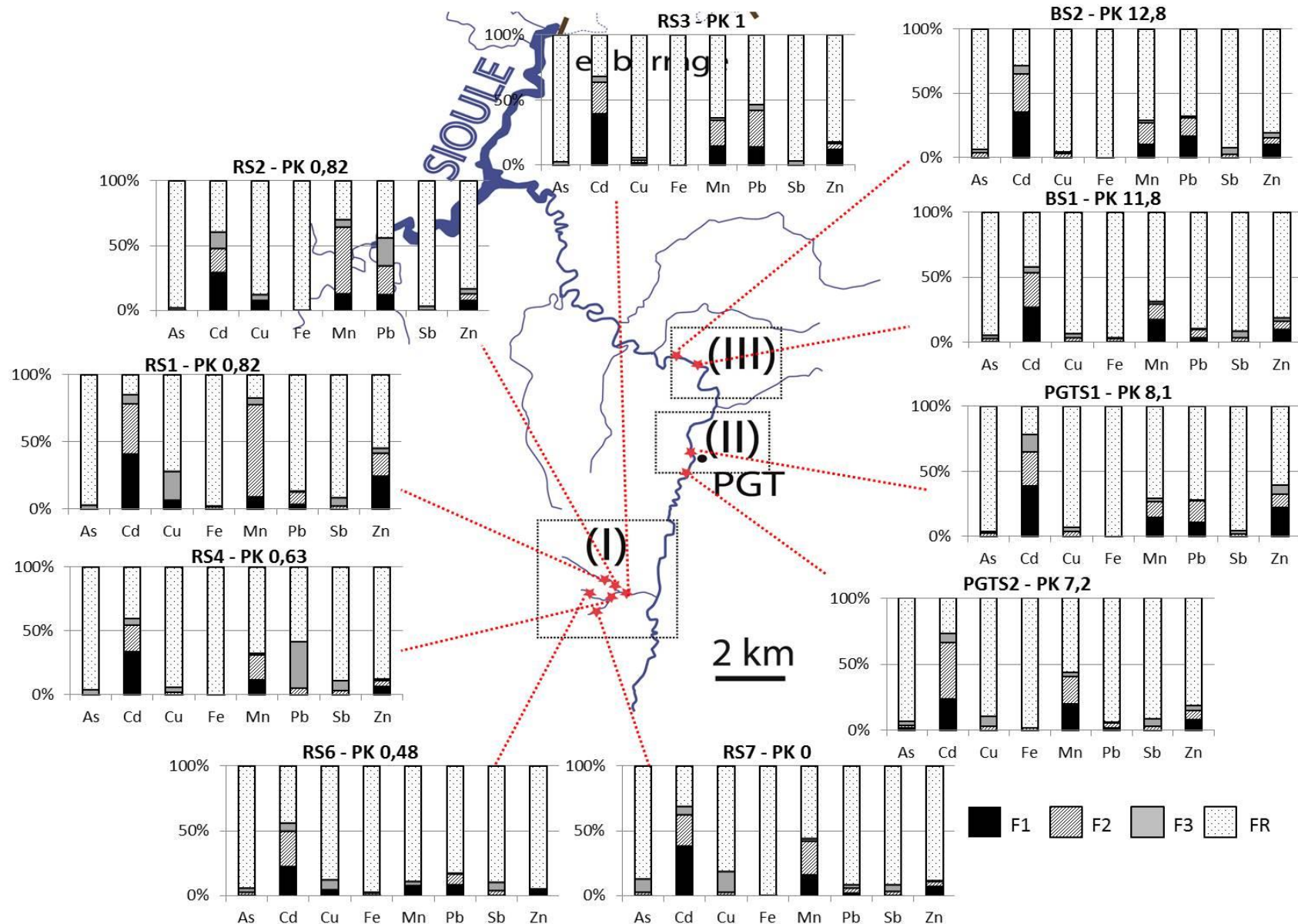


Figure 27: Distribution des EM (extractions séquentielles BCR) dans les principaux compartiments constitutifs des sédiments sur le linéaire du BV de la Sioule

Tableau 15: Pourcentage (exprimé par rapport à la somme des fractions) des fractions (F1 - échangeable, F2 - réductible, F3 - oxydable, FR – Fraction résiduelle) constitutives des sédiments déterminées et répartition des divers EM selon le protocole BCR

% Echantillon - PK	As				Cd				Cu				Fe				Mn			
	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S
<b>RS7 - 0</b>	0.69	1.40	10.75	87.17	38.38	23.90	6.34	31.38	0.81	1.63	15.86	81.70	0.10	0.60	0.58	98.72	15.56	26.22	1.95	56.28
<b>RS6 – 0,48</b>	0.82	1.46	3.26	94.45	21.90	27.44	6.31	44.35	3.43	0.68	7.81	88.07	0.32	1.45	0.44	97.78	6.22	1.16	3.41	89.20
<b>RS4 – 0,63</b>	0.48	0.98	2.50	96.04	33.53	20.88	5.54	40.06	0.55	1.12	4.14	94.19	0.06	0.38	0.04	99.53	11.65	19.46	1.51	67.38
<b>RS1 – 0,82</b>	0.20	0.40	1.68	97.72	40.73	37.45	7.22	14.60	5.44	0.72	21.92	71.92	0.07	1.35	0.22	98.36	8.96	68.62	5.08	17.34
<b>RS2 – 0,82</b>	0.46	0.43	0.56	98.55	29.38	18.29	12.61	39.72	6.28	0.89	5.02	87.82	0.17	0.94	0.05	98.84	12.60	51.82	5.66	29.92
<b>RS3 - 1</b>	0.36	0.73	1.58	97.34	39.38	24.52	3.90	32.20	1.99	1.32	2.55	94.14	0.11	0.84	0.05	99.00	14.20	19.88	2.34	63.58
<b>PGTS2 – 7,2</b>	1.17	2.37	2.64	93.81	23.35	42.81	6.81	27.03	0.96	1.93	7.13	89.98	0.12	1.24	0.37	98.27	19.78	20.78	3.26	56.18
<b>PGTS1 – 8,1</b>	0.72	1.46	1.16	96.66	38.94	25.91	13.43	21.72	1.11	2.25	3.54	93.10	0.12	0.90	0.04	98.94	14.65	12.08	2.20	71.07
<b>BS1 – 11,8</b>	0.88	1.78	2.37	94.97	26.85	26.85	4.27	42.03	0.99	2.00	3.50	93.51	0.10	2.53	0.03	97.33	17.13	12.16	1.71	69.01
<b>BS2 – 12,8</b>	1.25	2.52	2.45	93.78	35.44	29.49	6.78	28.29	0.97	1.97	1.70	95.36	0.10	0.68	0.03	99.19	10.32	16.41	2.34	70.93

% Echantillon-PK	Pb				Sb				Zn			
	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S	F1/S	F2/S	F3/S	FR/S
<b>RS7 - 0</b>	1.82	3.83	2.54	91.81	1.09	2.21	4.82	91.89	6.55	3.83	1.15	88.47
<b>RS6 – 0,48</b>	8.41	7.96	0.86	82.78	1.19	2.41	6.12	90.27	2.91	1.36	0.62	95.11
<b>RS4 – 0,63</b>	1.34	3.54	36.52	58.60	1.11	2.23	7.56	89.10	6.24	4.37	1.51	87.88
<b>RS1 – 0,82</b>	3.15	9.46	0.70	86.69	0.62	1.26	6.28	91.84	23.83	17.51	3.90	54.77
<b>RS2 – 0,82</b>	12.18	22.15	21.68	43.99	0.44	0.76	2.05	96.75	7.58	4.76	4.12	83.54
<b>RS3 - 1</b>	13.63	28.01	4.49	53.87	0.40	0.69	1.97	96.94	11.63	4.72	1.02	82.63
<b>PGTS2 – 7,2</b>	1.25	3.94	0.54	94.27	0.82	1.65	6.09	91.44	7.86	6.98	3.81	81.34
<b>PGTS1 – 8,1</b>	10.95	16.54	0.47	72.04	0.62	1.04	2.38	95.96	22.19	10.40	6.51	60.90
<b>BS1 – 11,8</b>	2.89	6.72	0.34	90.06	1.04	2.11	4.84	92.01	9.45	6.39	2.42	81.74
<b>BS2 – 12,8</b>	16.69	14.37	0.89	68.05	0.76	1.53	5.72	91.99	10.15	5.31	3.94	80.60

La Figure 27 représente à l'échelle du bassin versant de la Sioule la distribution des EM au sein des sédiments d'après le résultat des extractions séquentielles. Le Tableau 15 reporte les données des extractions ; de ces données la répartition des EM est la suivante :

As est principalement lié à la fraction résiduelle (87,17 à 98,55%) puisque 0,2 à 1,25 % sont liés à la fraction échangeable (F1), 0,4 à 1,52 % sont liés à la fraction réductible (F2), 0,56 à 10,75 % sont liés à la fraction oxydable.

Pour Cd, 21,9 à 40,73 % sont liés à la fraction échangeable, 18,29 à 42,81 % sont liés à la fraction réductible, 3,9 à 42,81 % sont liés à la fraction oxydable et de 14,6 à 44,35 % sont liés à la fraction résiduelle. Cd est fortement mobilisable puisque les fractions F1 et F2 constituent plus de 50% de la distribution de cet élément.

Pour Cu, 0,55 à 6,28 % sont liés à la fraction échangeable, 0,68 à 2,25 % sont liés à la fraction réductible, 1,7 à 21,92 % sont liés à la fraction oxydable et de 71,92 à 95,36 % sont liés à la fraction résiduelle. La fraction résiduelle domine mais on note des proportions relativement importantes de la fraction oxydable dans les zones amont de Roure, avant l'influence des stériles, indiquant qu'une partie de cet élément est associée à la matière organique et/ou aux sulfures.

Pour Fe, de 0,06 à 0,32% sont liés à la F1, 0,38 à 2,53 % sont liés à la F2, 0,03 à 0,58 sont liés à la F3 et de 97,33 à 99,53 % sont liés à la fraction résiduelle. Fe se retrouve principalement dans la fraction résiduelle et est donc associé aux phases cristallines minérales chimiquement stables probablement silicatées et non pas sous forme d'(oxyhydr-)oxydes.

Pour Mn, de 6,22 à 19,78 % sont liés à la F1, 1,16 à 68,62 % sont liés à la F2, 1,51 à 5,66 sont liés à la F3 et de 17,34 à 89,20 % sont liés à la fraction résiduelle. Le manganèse est réparti de la même manière au sein du district i.e., qu'il est lié essentiellement aux oxydes de manganèse et à la fraction résiduelle.

Pour Pb, de 1,25 à 16,69% sont liés à la F1, 3,54 à 28,01% sont liés à la F2, 0,34 à 36,52 % sont liés à la F3 et de 43,99 à 94,27% sont liés à la fraction résiduelle. Deux échantillons présentent une répartition différente du Pb par rapport au reste des échantillons du district, RS4 et RS2, pour lesquels Pb est très lié aux sulfures (plus probablement qu'à la MO eu égard aux teneurs en COT mesurées). On note que pour les échantillons situés à l'aval immédiat des haldes (RS4, RS2 et RS3), les fractions F1, F2 et F3 (de 40 à 55% du total par rapport à 30%

max. pour le reste des échantillons, 18% max. pour les échantillons de Roure/les Rosiers) sont à chaque fois plus élevées que pour le reste des échantillons. Enfin Pb semble plus stable à Pontgibaud et Barbecot par rapport au site de Roure même si la part d'échangeable et celle liée à la fraction réductible représentent jusqu'à 30% des échantillons, et la part de Pb liée à la fraction oxydable est négligeable.

Pour Sb, de 0,40 à 1,19% sont liés à la F1, 0,69 à 2,41 % sont liés à la F2, 1,97 à 7,56 sont liés à la F3 et de 89,10 à 96,94 % sont liés à la fraction résiduelle. Sb est donc faiblement lié à la MO et/ou aux sulfures et principalement lié aux phases résistantes et stables.

Pour Zn, de 2,91 à 23,83 % sont liés à la F1, 1,36 à 17,51 % sont liés à la F2, 0,62 à 6,51 sont liés à la F3 et de 54,77 à 95,11 % sont liés à la fraction résiduelle. Les échantillons RS1 et PGTS1 présentent les proportions de Zn les plus mobilisables soit parce qu'il est sous forme échangeable soit parce qu'il est sous forme réductible.

Au sein du district de Pontgibaud les éléments les plus stables sont As, Fe et Sb et ceux qui semblent plus labiles sont Cd, Cu, Mn, Pb et Zn. Cu présente cependant un fractionnement plus atypique par rapport aux autres éléments car majoritairement associé à la fraction oxydable alors que les autres se retrouvent plus au sein des fractions échangeable et réductible. On observe également des différences entre les sites des Rosier/Roure et ceux de Pontgibaud ou Barbecot. Ainsi les éléments stables le sont pour tous les échantillons. A contrario pour ceux qui sont le plus associés à la fraction échangeable, leur distribution n'est pas uniforme répartis au sein des sédiments des cours d'eau. Ainsi on note que Cd est lié à cette fraction pour tous les échantillons, Cu uniquement pour les échantillons des Rosiers/Roure, Mn plutôt pour les échantillons des sites Pontgibaud et Barbecot et enfin Pb et Zn sont associés à cette fraction échangeable essentiellement dans les échantillons prélevés au niveau des halles des Rosiers/Roure ou en aval des sites de Pontgibaud et Barbecot.

### ***1.2.3 Comparaison entre les deux districts***

As, Fe et Zn présentent des comportements similaires entre les districts et sont majoritairement associés à la fraction résiduelle qui représente environ 90%. Cu est également associé de façon similaire dans les deux districts mais est principalement associé à la fraction représentant la MO et les sulfures. Cd, Pb et Sb semblent plus facilement mobilisables aux niveau du site d'Auzelles avec Cd fortement lié à la fraction échangeable, Pb lié à la fraction



échangeable ainsi qu'aux oxydes de Fe et Mn, et Sb principalement lié aux fractions réductibles et oxydables.

### I.3 Caractérisation minéralogique des sédiments

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) a porté sur la fraction  $<63\mu\text{m}$  des échantillons de sédiments. Ce fractionnement permet d'identifier plus aisément d'éventuelles phases porteuses d'éléments métalliques (plus abondantes dans cette fraction). Les analyses (semi-)quantitatives par MEB-EDS et microsonde électronique (EPMA) ont permis quantifier les éléments métalliques participant au sédiment, de reconnaître leur distribution et leur forme et donc de pouvoir estimer leur stabilité en fonction de leur spéciation minéralogique. La caractérisation minéralogique des sédiments doit mettre en évidence par exemple la coexistence de sulfures ou d'oxydes d'un même élément métallique et d'estimer ainsi les conditions des réactions d'altération supergènes.

La composition minéralogique des sédiments est globalement similaire d'un district à autre et d'un site à l'autre au sein d'un même district. Elle est dominée par un cortège de minéraux primaires silicatés avec la présence récurrente de quartz, feldspaths et phyllosilicates hérités de la lithologie locale (granite, gneiss, migmatites et basaltes). Par contre des minéraux secondaires spécifiques à chacun des sites ont été identifiés. Ces minéraux secondaires résultent soit de l'altération de la minéralisation de départ, les phases secondaires riches en EM peuvent alors être transportées vers les cours d'eau, soit par évolution des phases porteuses riches en EM au sein même du sédiment.

#### I.3.1 District d'Auzelles

Aucune phase porteuse d'EM n'a été détectée à l'amont du district d'Auzelles (AUS6) par DRX (Figure 28) indiquant que s'il en existe, elles sont présentes en faible proportion. Les sédiments sont le reflet de la lithologie locale et sont constitués de quartz, feldspaths (albite et orthose), de minéraux argileux (muscovite, clinochlore et sépiolite), ainsi que de dolomites, de monazites et d'apatites. L'analyse MEB montre l'existence très sporadique « d'oxydes » de fer emballés dans des complexes argilo-silicatés (Figure 29a) ou issus de l'altération des monazites (La-Ce-Nd) qui contiennent As (respectivement  $\text{As}_{\text{max}} = 5,8 \text{ wt.}\%$  et  $\text{As}_{\text{max}} = 0,9 \text{ wt.}\%$ ) (Figure 29b). Toutes les monazites analysées au sein des sédiments présentent ainsi des zones saines (non altérées) riches en Ag ( $\text{Ag}_{\text{max}} = 4,1 \text{ wt.}\%$ ) et Cd ( $\text{Cd}_{\text{max}} = 1,7 \text{ wt.}\%$ ) quand

les bordures altérées (correspondant à des oxyhydroxydes de Fe) n'en contiennent plus (Figure 29b).

Cette altération est d'origine deutérique, probablement liée à des circulations de fluides chargés en  $\text{Fe}^{3+}$  de basses températures (entre 43 et 135°C) comme déjà observée par Seydoux-Guillaume et al. (2013). En effet même si nos monazites contiennent environ 4 wt.% Fe il faut une source supplémentaire pour expliquer la formation « d'oxydes » de Fe. Les seules phases porteuses d'EM à l'amont des haldes contiennent donc As, jamais Pb.

Les analyses DRX et chimiques montrent que l'échantillon prélevé à la résurgence (AUS4) correspond à une phase peu cristallisée, sous forme de sulfate de fer (mélanterite) riche en As (2,16%).

Les échantillons prélevés à proximité des stériles ou au niveau de sédiments alimentés par des filons ou des minéralisations environnantes (AUS1 et 2) sont constitués des minéraux caractéristiques de la lithologie locale ainsi que d'une plus grande variété de phases porteuses d'EM ce qui confirme la participation des déchets miniers au compartiment sédimentaire du Miodet. Parmi les phases porteuses en As et Pb, on identifie la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ), minéral secondaire, et quelques rares sulfures (galène,  $\text{PbS}$ , pyrite,  $\text{FeS}_2$ , troilite,  $\text{FeS}$ , et sphalérite,  $\text{ZnS}$ ), minéraux primaires plus ou moins abondants. Ces minéraux ont été décrits dans la paragenèse des minéralisations exploitées à Auzelles (Figure 28). En plus de ces phases, d'autres minéraux secondaires résultant des processus d'altération supergènes (hydrolyse et oxydation) des minéraux présents au sein des déchets miniers ont été identifiés, principalement des sulfates (plumbojarosite ( $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ ) et anglésite ( $\text{PbSO}_4$ )), des (oxy-)hydroxydes de fer (goethite,  $\text{FeOOH}$  et magnétite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ainsi que des oxydes de Mn et Fe plus ou moins riches en As et Pb (magnétoplumbite,  $\text{Pb}(\text{Fe},\text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$ ) (Figure 29) et de rares phosphates (Koninckite,  $\text{FePO}_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ).



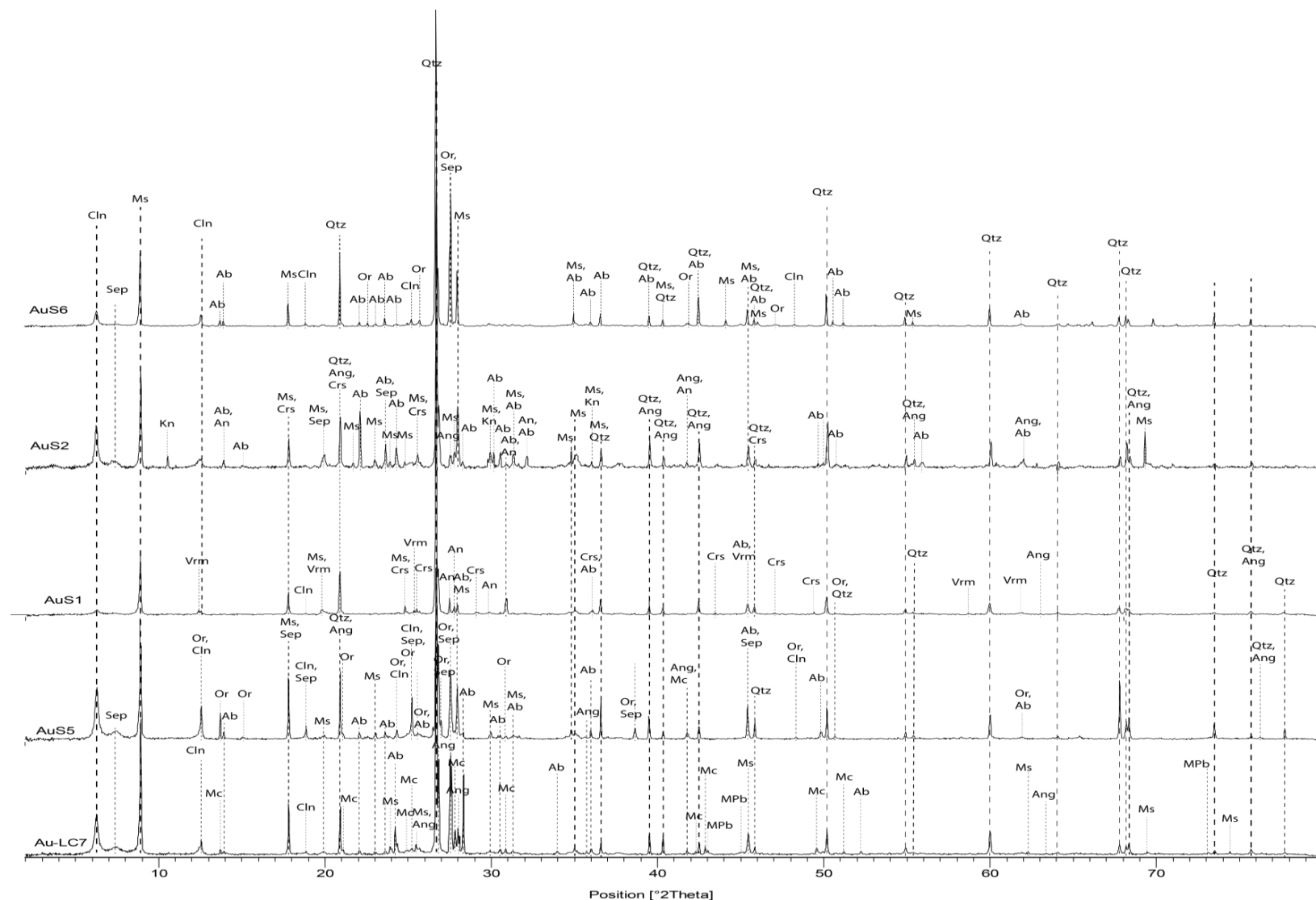


Figure 28 : Diffractogrammes de rayons X des principaux sédiments du Miodet de haut en bas de l'amont vers l'aval (de AUS6 vers AUS7) (Cln : clinochlore, Sep : Sépiolite, Ab : Albite, An : Anorthite, Mc : microcline, Or : orthose, Ms : muscovite, Qtz : quartz, Ang : anglésite, Crs : cérusite, Kn : koninckite, Vrm : vermiculite, MPb : magnétoplumbite)

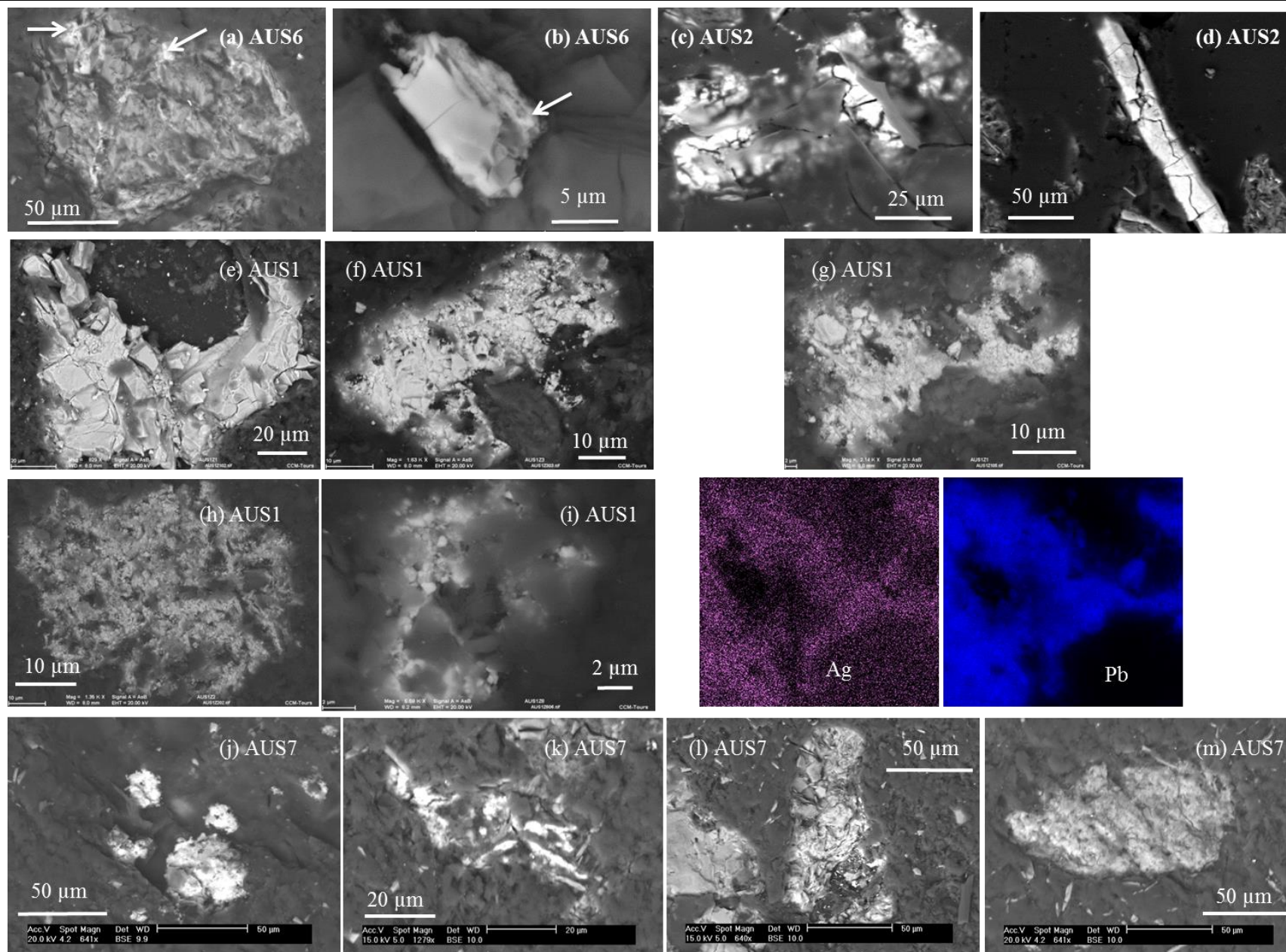


Figure 29. Images MEB-BSE des phases porteuses d'EM identifiées au sein des sédiments échantillonnés :

- à l'amont des haldes d'Auzelles (**AUS6, PK 0**), non impactés par les déchets miniers mais contenant quelques rares phases porteuses de As et Ag (a) petites particules d'oxydes de fer (flèche) riches en As (2,55 at.%) au sein d'une matrice argilo-silicatée ; (b) La-Ce-Nd monazite présentant un cœur sain riche en Ag (1,3 at.%) et une bordure altérée (flèche) montrant l'évolution vers un oxyde de Fe riche en As (max 0,3 at.%) et appauvrie en Ag (0,7 at.% en moyenne) ;
- au niveau de l'échantillon **AUS2 (PK 1,18)**, à l'amont immédiat des haldes on identifie des oxydes de fer riches en As (c) 2,74 at.% et (d) 2,76 at.% ainsi que Pb 1,7 at.% pour cette dernière phase ;
- au niveau des haldes d'Auzelles (**AUS1, PK 1,18**), phases porteuses de As et Pb  $\pm$  Ag identifiées au sein des sédiments échantillonnés, (e) plumboferrite, (f) anglésite détritiques ; (g) cérusite argentifère comme montré d'après les deux cartographies X pour Ag et Pb ; (h) cérusite non argentifère ; (i) magnetoplumbite ;
- le plus en aval des haldes (AUS7, PK 6,5), composés de particules d'oxydes de Mn et Pb (j) et (k) magnétoplumbite, (l) de plumboferrite, et (m) d'oxydes de Fe riches en Pb (1 at.%) et As (2,9 at.%).

Les sédiments prélevés au point le plus à l'aval des haldes, à environ 6,6 km (AUS7), sont constitués en abondance phases porteuses en Pb souvent d'origine secondaire et de minéraux hérités de la minéralogie primaire telle que décrit dans les échantillons précédents. On retrouve certaines des phases décrites dans les échantillons les plus proches des stériles (AUS1) mais leur morphologie reflète les processus d'altération au cours de leur transport ; en effet, elles présentent des angles arrondis, des bords irréguliers et indentés et de nombreuses cavités (lacunes) leurs conférant un faciès denticulé. La minéralogie est dominée ici par des complexes argilo-silicatés (chlorite-serpentine) et les minéraux primaires silicatés (quartz, feldspaths et muscovite). Les phases porteuses sont abondamment observées et correspondent essentiellement à des sulfates (lanarkite,  $Pb_2O(SO_4)$  et plumbojarosite), des oxydes de Fe  $\pm$  Pb (goéthite) ou des oxydes de Mn particulièrement abondants ici (todorokite,  $Mn_6O_{12}(H_2O)_3$ ) et Mn-Pb  $\pm$  Fe (magnetoplumbite). Aucun sulfure n'a été observé, ce qui peut s'expliquer eu égard aux conditions redox. La cérusite n'a pas non plus été identifiée dans cet échantillon alors qu'elle était très fréquente dans les sédiments AUS1 et AUS2.

### I.3.2 District de Pontgibaud

La minéralogie des sédiments de ce district sera présentée de l'amont vers l'aval. Les sédiments du district de Pontgibaud prélevés en amont de Roure (RS7 PK 0 et 6 PK 0,48) sont constitués de quartz, de feldspaths (albite, orthose), de minéraux argileux (muscovite et clinocllore), d'oxydes de fer (goethite) et de sulfates de fer (butlerite,  $\text{FeSO}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ ) (Figure 30). Les oxydes de Fe peuvent contenir As, Zn ou Pb ( $\text{As}_{\text{moy}} = 1,3 \text{ at.}\%$ ,  $\text{Pb}_{\text{moy}} = 0,6 \text{ at.}\%$ ,  $\text{Zn}_{\text{moy}} = 0,38 \text{ at.}\%$ ) ; lorsque Pb est associé il y a généralement du Mn au sein de la phase minérale (magnetoplumbite ?).

Ceux prélevés à proximité des stériles (RS2 PK 0,82 et RS3 PK 1) montrent en plus la présence de phases secondaires porteuses de Pb  $\pm$  As sous forme de sulfates : anglésite, minéral parfois argentifère (Figure 31), plumbojarosite et beudantite  $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  ; d'oxydes de Fe  $\pm$  Pb (goethite et magnetite), de Fe-Pb (plumboferrite) ou de Fe-Mn-Pb (magnetoplumbite). Des sédiments ont également été prélevés dans la Veyssière à l'aplomb direct du déversement des eaux du lac des Rosiers (Figure 22) afin d'estimer/d'évaluer l'apport direct des stériles. En plus des phases sus-citées de rares phosphates de Pb ont été identifiés (kintoreite) ainsi que des oxydes Mn-Pb (cesarolite  $\text{PbH}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ). La principale différence entre cet échantillon 18R et le reste des sédiments prélevés réside non pas dans la minéralogie mais dans la taille des particules. Où l'on voit en Figure 31 que les stériles alimentent directement les sédiments avec des particules de plusieurs dizaines voire centaines de microns quand les phases porteuses au sein des sédiments sont généralement de l'ordre de quelques microns voire dizaine de microns, en moyenne entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ . En plus de ces phases ont été observées ponctuellement des oxydes de Ti riches en Pb encore non identifiés minéralogiquement ( $\text{Ti}_{\text{moy}} = 24,5 \text{ at.}\%$ ,  $\text{Pb}_{\text{moy}} = 3,7 \text{ at.}\%$ ).

Toutes ces phases ne sont plus détectées quelques kilomètres en aval de Roure (PTGS2, PK 7,2). En effet la minéralogie est à cet endroit dominée par l'abondance du quartz sous forme de grains anguleux et fracturés associé à des complexes argileux et de petits grains « d'oxydes » de fer qui contiennent parfois Pb en moindre concentration (PGTS2  $\text{Pb}_{\text{moy}} = 0,5 \text{ at.}\%$ ). Ces observations sont valables à l'amont (Figure 32 a, b & c) du site de Pontgibaud (PGTS2) et à l'aval (Figure 32 d, e & f) des haldes (PGTS1 PK 8,2). On note cependant une différence nette dans la minéralogie des sédiments à l'aval du site de Pontgibaud (PGTS1)



puisque les sulfates sont de nouveau présents : anglésite et surtout plumbojarosite en abondance.

En poursuivant le long de la Sioule, les sédiments prélevés à l'amont immédiat des haldes de Barbecot (BS1) sont constitués de pyrites authigéniques (pyrite framboïdale correspondant à des agrégats d'environ 10 à 20  $\mu\text{m}$  de diamètre, composés de grains cubiques d'environ 1  $\mu\text{m}$  de côté), de monazites riches en Ag (2,2 à 3,9%), de spinelles pouvant contenir jusqu'à 0,8% de Pb, d'oxydes de Fe peu plombifères (max 1% Pb) et de très rares sulfates de Pb sous forme de plumbojarosite. L'échantillon BS2, à l'aval des haldes, présente quant à lui une très grande variété minéralogique puisqu'en plus de l'anglesite, et de la plumbojarosite, de la plumboferrite, des oxydes de Fe contenant As ( $\text{As}_{\text{moy}} = 0,8 \text{ at.}\%$ ), des carbonates et des oxydes de Pb (respectivement cérusite et plattnerite), des phosphates de Pb (kintoreite, déjà observée à Roure) ont été identifiés ainsi que des sulfures (Zn - sphalérite) et des monazites riches en Ag (~ 4%). Parmi ces phases on distingue nettement des phases néo-formées (kintoreite ou plumbojarosite) et d'autres détritiques (anglésite ou cérusite). Les sédiments de Barbecot sont donc en cela différents des autres sites de par l'importance des phases porteuses d'EM néo-formées.

Quelles que soient les haldes (Roure, Pontgibaud ou Barbecot), à l'aval de chacune d'entre elles, on observe une contribution particulière des déchets miniers aux sédiments, signal qui s'atténue par dilution le long du cours d'eau.

Légende des planches photos ci-après

Figure 31 : Images MEB-BSE des sédiments de Roure/les Rosiers : depuis les sédiments les plus amont (RS7 – PK 0) (a) oxyde fer riche en Pb (2,8 wt.%) (b) oxyde de Fe contenant As (3 wt.%), et (c) Plumbojarosite contenant As ; vers ceux prélevés à l'aval immédiat des haldes (RS3 et 18R - PK 1 et 1,2) avec

- au niveau de RS3 (d) plumboferrite riche en As (0,98 at.%) et Cu (0,59 at.%), (e) plumboferrite sans EM associé en trace, (f) beudantite, (g) magnetoplumbite
- au niveau de 18 R, (h) plumbojarosite riche en As (i) anglesite, (j) kintoreite, (k) cesarolite, (l) Oxydes Fe riches en Pb (~5,5 wt.%).

Figure 32 : Images MEB-BS des phases porteuses d'EM identifiées dans les dans les sédiments du site de Pontgibaud (a) à (f)

- à l'amont (PGTS2 – PK 7,2) (a) et (b) oxydes de fer riches en Pb en coating sur des oxydes de Ti
  - à l'aval (PGTS1 – PK 8,1) (c) plumbojarosite riche en As (2,5 wt.%) (d) plumbojarosite riche en As (1,4 wt.%), (e) oxydes de Fe riche en Pb (1,4 wt.%), As (0,9 wt.%) et Zn (0,8 wt.%) (f) anglesite ; et Barbecot (g) à (m)
- avec à l'amont des haldes (BS1 – PK 11,8) (g) pyrite framboïdale, (h) oxyde de Fe riche en Pb (1 wt.%) (i) beudantite;
- à l'aval des haldes (BS2 – PK 12,8) (j) kintoreite (k) plumbojarosite riche en As (3,1 wt.%) et Zn (2,4 wt.%) (l) oxyde de Fe riche en As (1,3 wt.%) (m) anglesite

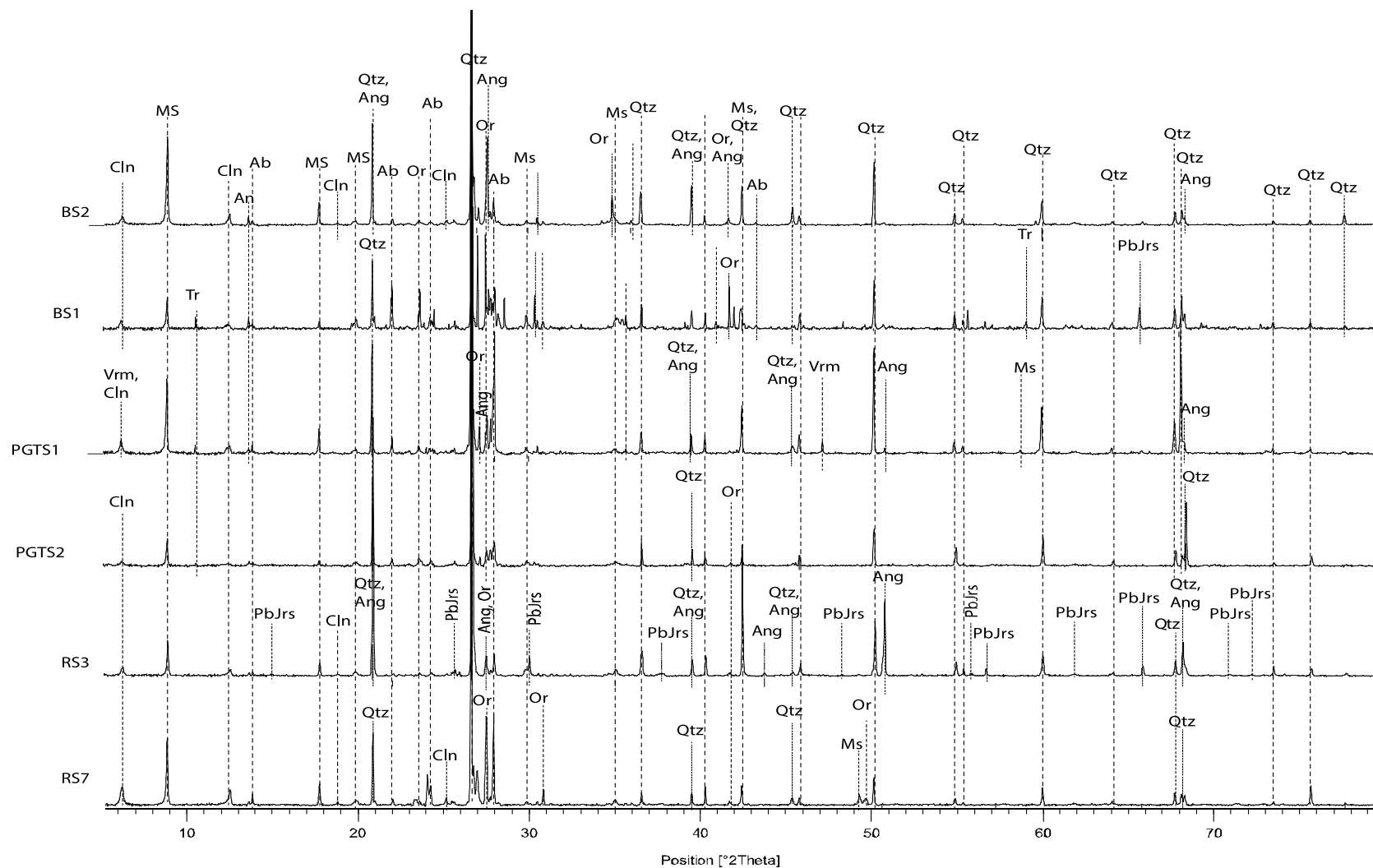


Figure 30 : Diffractogrammes de rayons X des principaux sédiments de la Sioule et de ses affluents de bas en haut, de l'amont vers l'aval (Cln : clinocllore, Ab : Albite, An : Anorthite, Or : orthose, Ms : muscovite, Qtz : quartz, Ang : anglésite, PbJrs : plumbojarosite, Vrm : vermiculite, Tr : trémolite)

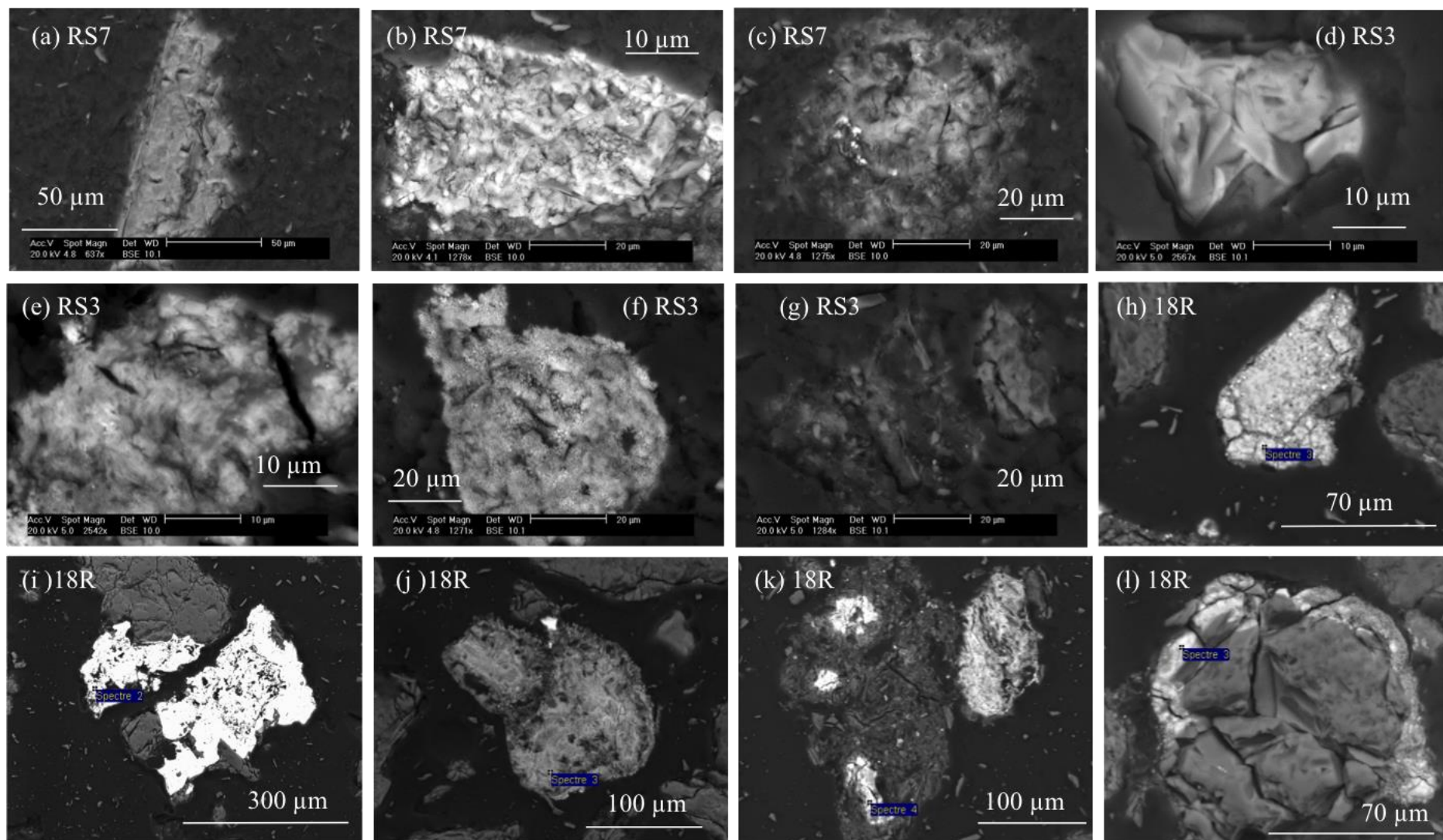


Figure 31 : (voir légende ci-dessus)



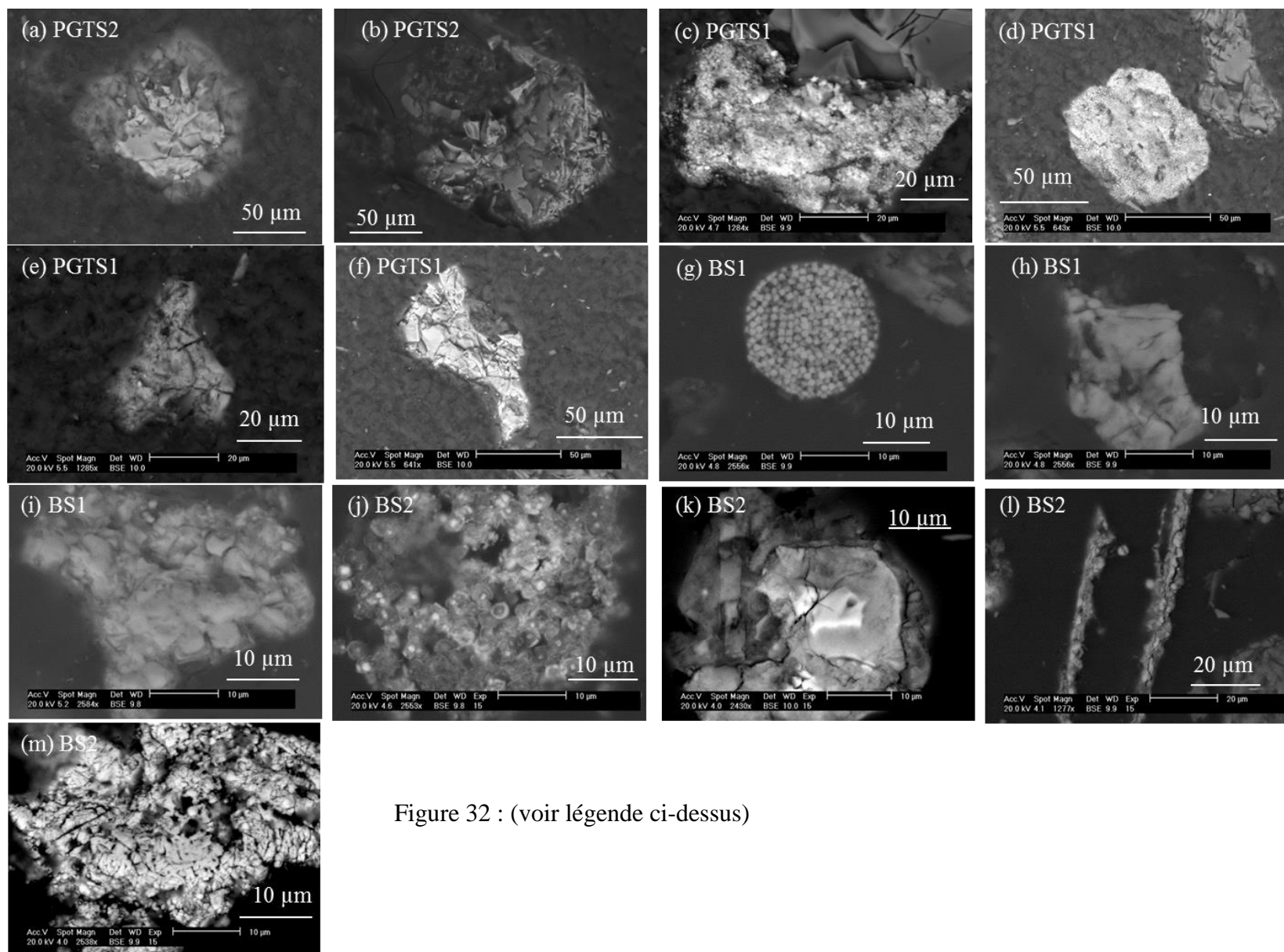


Figure 32 : (voir légende ci-dessus)

## **II. Teneurs totales des éléments chimiques dans les sédiments de surface : fond géochimique et sédiments de surface impactés par des déchets miniers**

Les métaux sont principalement associés aux particules fines, généralement chalcophiles et sont connus pour être liés aux phases minéralogiques telles que les argiles, les oxydes et hydroxydes de Fe ou de Mn, ou encore la matière organique.

Afin d'exprimer au mieux les variations des concentrations en EM sur les linéaires des cours d'eau étudiés, les concentrations des éléments métalliques ont été normalisées selon deux éléments normalisants, soit par rapport à Al, soit par rapport à la somme de Ce, La et Nd ( $\Sigma\text{CePrLa}$ ). La normalisation, qui consiste à exprimer le ratio de la teneur d'un élément donné par rapport à celle d'un élément normalisant sur le même rapport dans un solide de référence, permet ainsi de définir le facteur d'enrichissement FE d'un élément trace métallique donné dans le sédiment (Cf Chap. 2).

L'échantillon de référence représente les concentrations des éléments correspondant au fond géochimique pour chacun des bassins versants étudiés, fond géochimique qui a été déterminé à partir des sédiments de fond des petits affluents du Miodet ou de la Sioule à l'amont de toute source de contaminations naturelle ou anthropique et dont les résultats sont présentés ci-après. Ces fonds géochimiques ont été comparés à celui établi par l'atlas géochimique FOREGS extrait pour la France (N = 119) afin d'évaluer si nos fonds géochimiques étaient dans la moyenne nationale ou pas. La comparaison a également été réalisée par rapport au bruit de fond géochimique déterminé pour la Loire aval à Montjean (Grosbois et al., 2012). La composition du fond géochimique de Montjean (MTJ) a été déterminée dans 2 niveaux sédimentaires datant d'avant 1900 à l'aval de tout le BV de la Loire et représente ainsi une moyenne de l'ensemble des formations érodées de l'ensemble du bassin, modulo le climat et la nature pétrographique (résistances minéralogique et structurale) par rapport à la médiane de chaque élément. Les compositions chimiques des bruits de fond de FOREGS, MTJ, Auzelles et Pontgibaud sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 16. Composition chimique (mg/kg) des EM d'intérêt pour les fonds géochimiques à l'échelle nationale (FOREGS), de la Loire aval (Montjean MTJ) et des districts d'Auzelles (AUZ) et Pontgibaud (PGT) (NA : Non Available ; MG : moyenne géométrique ; STDEVA : déviation standard)

Sample	Ag	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
<b>mg/kg</b>										
<b>MG_M TJ</b>	<b>0,1</b>	<b>84542,8</b>	<b>19,6</b>	<b>0,3</b>	<b>19,9</b>	<b>42618,0</b>	<b>774,3</b>	<b>34,6</b>	<b>0,4</b>	<b>93,4</b>
<b>STDEVA</b>	0,1	1197,9	0,3	0,1	1,9	445,0	0,0	2,9	0,1	4,9
<b>Médiane</b>	0,2	84547,1	19,6	0,4	20,0	42619,2	774,3	34,7	0,4	93,5
<b>Min</b>	0,1	83700,0	19,4	0,3	18,6	42304,5	774,3	32,6	0,3	90,0
<b>Max</b>	0,2	85394,1	19,8	0,4	21,3	42933,8	774,3	36,7	0,5	97,0
<b>MG_FOREGS</b>	NA	<b>43719,8</b>	<b>7,6</b>	<b>0,4</b>	<b>16,3</b>	<b>18592,3</b>	<b>427,1</b>	<b>25,0</b>	<b>1,1</b>	<b>72,6</b>
<b>STDEVA</b>	NA	23680,3	11,7	0,3	12,3	13881,6	415,9	22,4	1,2	56,5
<b>Médiane</b>	NA	48403,5	7,0	0,4	16,0	19816,7	418,0	23,5	1,1	77,0
<b>Min</b>	NA	6877,0	0,5	0,1	4,0	2796,0	77,4	8,0	0,2	16,0
<b>Max</b>	NA	102097,0	77,0	2,0	91,0	100865,7	2848,3	120,0	8,4	463,0
<b>MG_PGT</b>	<b>0,2</b>	<b>67423,9</b>	<b>59,1</b>	<b>0,3</b>	<b>9,9</b>	<b>22421,6</b>	<b>629,1</b>	<b>32,8</b>	<b>1,9</b>	<b>75,0</b>
<b>STEDVA</b>	0,1	6763,4	117,6	0,3	10,8	9518,5	443,4	20,4	4,0	47,4
<b>Médiane</b>	0,2	68188,1	56,6	0,4	9,7	22018,5	619,2	35,3	2,1	71,0
<b>Min</b>	0,1	51894,9	10,0	0,1	2,5	9995,7	232,2	11,8	0,5	22,0
<b>Max</b>	0,5	78662,3	514,7	1,0	44,8	46972,8	2089,8	112,6	18,1	180,0
<b>MG_AUZ</b>	<b>0,1</b>	<b>62996,6</b>	<b>51,4</b>	<b>0,4</b>	<b>5,7</b>	<b>9971,3</b>	<b>212,8</b>	<b>21,2</b>	<b>0,7</b>	<b>40,1</b>
<b>STEDVA</b>	0,1	10884,9	46,1	0,3	3,3	1420,3	58,3	13,8	0,6	28,8
<b>Médiane</b>	0,1	60687,0	60,4	0,4	5,5	9558,3	232,2	21,3	1,0	39,0
<b>Min</b>	0,1	53746,4	16,0	0,3	2,8	8667,6	154,8	9,7	0,2	23,0
<b>Max</b>	0,2	78344,9	134,3	0,6	11,2	12651,9	309,6	48,5	1,6	99,0

Nous avons donc calculé des FE à partir des valeurs moyennes (moyenne géométrique) des bruits de fond géochimique de chacun des districts pour 2 invariants : Al et la somme de CePrLa. La normalisation par Al est une approche classique du choix d'un conservatif, peu lié à la granulométrie des sédiments, et de comportement peu labile. De plus, cet élément se trouve naturellement en fortes concentrations dans les sédiments et un enrichissement artificiel lié à un apport anthropique est peu probable. La normalisation par Al a été réalisée afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature. Cependant une seconde voie de normalisation a été réalisée par la somme de CeLaPr permettant quant à elle de minimiser l'effet granulométrique à partir de concentrations obtenues sur des fractions totales (bulk) ce qui est notre cas (Figure 33). En effet, les terres rares ont toutes le même comportement et évoluent de façon inverse à la diminution de granulométrie, quand les concentrations en majeurs diminuent plus ou moins avec la diminution de la granulométrie, les éléments comme Hf ou Zr étant invariants. Cette approche a été statistiquement validée quel que soit le site d'étude (similarité de comportement des terres rares entre bassins versants). Les deux méthodes (Al et  $\Sigma$ CePrLa) ont donc été testées et comparées. En effet la comparaison par rapport aux bases de données existantes doit prendre en compte la granulométrie des sédiments analysés. Les données de composition chimique des bruits de fond géochimique ont été acquises sur des granulométries différentes : pour FOREGS, les données ont été obtenues sur des sédiments de fond tamisés à 150  $\mu$ m puis broyés à 63  $\mu$ m, celles de Montjean l'ont été sur des sédiments directement

tamisés à 63  $\mu\text{m}$ , quant à celles de notre étude les analyses ont été réalisées sur des sédiments de granulométrie  $< 2 \text{ mm}$ .

## II.1 Fond géochimique

### II.1.1 Choix du matériel référent

Le fond géochimique a été calculé en se basant sur la moyenne géométrique de l'ensemble de points choisis comme référence pour chaque district.

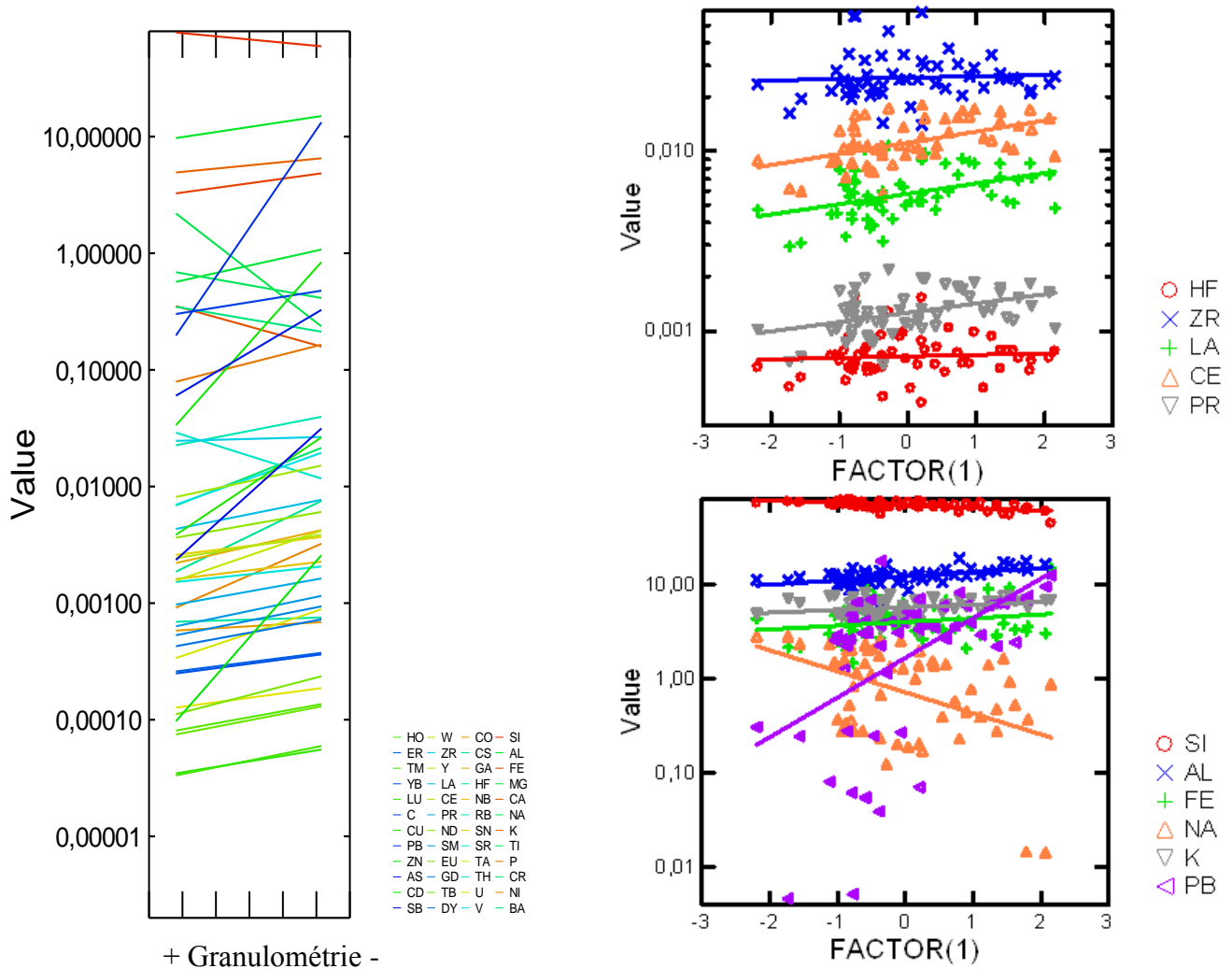


Figure 33: Relation entre les éléments et la granulométrie.

### II.1.2 District d'Auzelles



Figure 34 : carte de prélèvements des sédiments pour la détermination du bruit de fond géochimique du bassin versant du Miodet (Auzelles).

Le bassin versant du Miodet est un bassin d'environ 10 km<sup>2</sup>. Six points de prélèvements ont été choisis pour caractériser le fond géochimique du bassin versant du Miodet comprenant le district d'Auzelles (Figure 34). Trois échantillons ont été collectés dans la partie amont du Miodet : le 1<sup>er</sup> (AUSed2), le plus amont, correspond aux sédiments localisés à 1 km de sa source (Saint-Eloy-la-Glacière) ; le second point est situé à 3,3 km en aval du point précédent (AUSed1), le dernier (AUS6) a été collecté au niveau du village d'Auzelles à environ 1 km des haldes de mine. Les échantillons AUSed3, DierS2 et DierS3 ont été prélevés respectivement sur le ruisseau de Lagas, des Martinanches et des Palles qui sont tous les trois des petits affluents du Miodet. Les teneurs totales obtenues dans les sédiments non impactés par les activités minières sont reportées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Teneurs totales en EM (mg/kg), valeurs minimales (Min.) et maximales (Max.), médiane et moyenne géométrique (MG) obtenues dans les sédiments représentant le bruit de fond géochimique d'Auzelles

EM	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
<b>Unité</b>	mg/kg								
<b>AUSed2</b>	0,2	87	0,6	4	8600	300	48,5	0,2	99
<b>AUSed1</b>	2,4	93,7	0,3	9,6	9330	232,2	29,5	0,3	54
<b>AUS6</b>	<0,1	134,3	0,4	11,2	9300	232,2	22,7	0,5	47
<b>AUSed3</b>	0,1	16	0,1	5,9	9300	100	9,7	1,6	23
<b>DIERS2</b>	0,1	31,2	0,1	2,8	7900	200	14,4	1,4	23
<b>DIERS3</b>	0,1	33,7	0,1	5	11500	200	19,9	1,4	31
<b>Min</b>	0,1	16	0,35	2,8	8667	155	9,7	0,2	23
<b>Max</b>	0,2	134,3	0,6	11,2	12651	309	48,5	1,6	99
<b>Médiane</b>	0,1	60,3	0,4	5,4	9558	232	21,3	0,95	39
<b>MG</b>	0,1	56	0,2	6,2	8964	191,9	22,2	0,6	41,8

Les moyennes géométriques et les médianes des éléments d'intérêt diffèrent peu excepté pour As pour qui les écarts Min-Max sont très importants.

### II.1.3 District de Pontgibaud

Dix neuf points de prélèvements ont été réalisés pour obtenir un bruit de fond géochimique représentatif du district de Pontgibaud (Figure 35). Les prélèvements concernent directement le linéaire de la Sioule pour évaluer l'effet de dilution (PGTS8) ou des affluents pour l'évaluation directe du bruit de fond géochimique dont le Sioulot (SLTS1) et la Miouze (MZS1) pour les parties les plus amont du BV, les ruisseaux du Chalamont (ChalS1), de l'Auzelles (MRS3) et du Coli (MRS2) pour les plus avals (Figure 35). En position intermédiaire de l'amont vers l'aval, ont été prélevés les ruisseaux ou cours d'eau de Gelles (SPCS2), de Mazaye (SPCS1), de Villelongue (PGTS5), de la Chabanne (PGTS7), de la Planche (PGTS11), de Mazière (PGTS6), du Tourdoux (PGTS10), de la Ganne Morand (PGTS9), des Côtes (MRS5), du Teissoux (MRS4) et sur de petits entrants au niveau du Pont du Bouchet (PTBS1 & 2). Les teneurs totales sont reportées dans le Tableau 18 ainsi que les valeurs minimales, maximales, médianes et moyennes géométriques pour chacun des échantillons. Les médianes et moyennes géométriques sont pour tous les éléments considérés très proches.



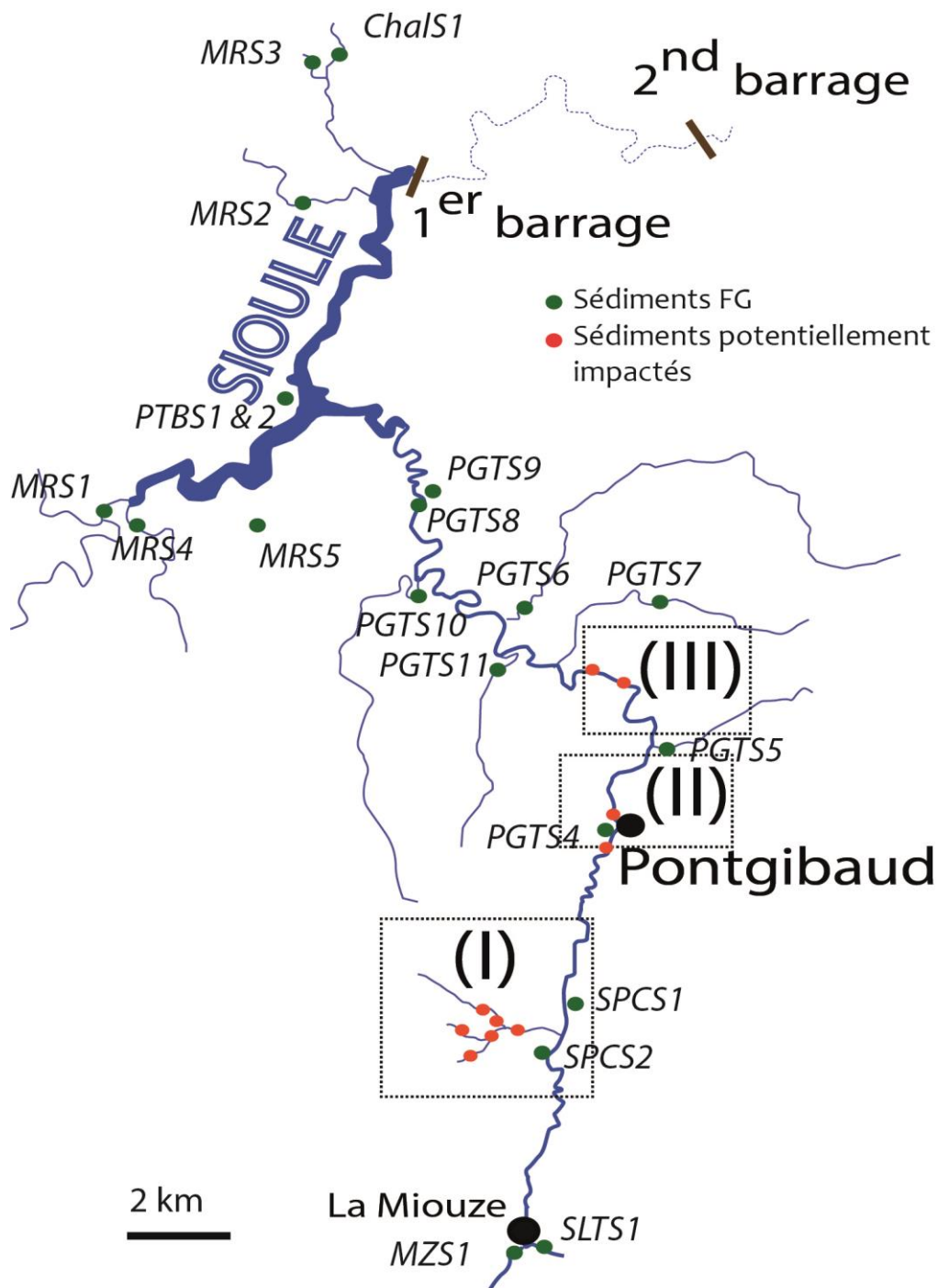


Figure 35 : carte de prélèvements des sédiments représentant le bruit de fond géochimique du district de Pontgibaud (Bassin versant de la Sioule).

Tableau 18 : Sédiments représentant le bruit de fond géochimique du district de Pontgibaud de l'aval (CHALS1) vers l'amont (MZS1) : Teneurs totales en EM (mg/kg), Min, Max, Médiane et moyenne géométrique (MG)

EM	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
Unité mg/kg									
CHALS1	0,1	56,6	0,3	5,7	17684,7	387	40	0,8	60
MRS3	<0.1	102	0,4	3,7	16077	541,8	32,1	0,6	70
MRS2	<0.1	25,3	<0.1	2,5	9995,7	232,2	11,8	0,5	22
PTBS1	<0.1	15,7	<0.1	3,6	13350,9	464,4	27	0,6	36
PTBS2	<0.1	28,4	0,4	7,5	23136,9	851,4	32,1	0,8	62
MRS1	<0.1	66,6	0,1	9,7	25164	619,2	24,8	2,2	79
MRS4	0,5	40,5	0,5	7,6	17684,7	387	37,7	1,3	71
MRS5	0,1	61,5	1	15,5	20131,2	774	26,2	3,3	180
PGTS9	0,2	105	0,5	19,1	31734,6	1161	41	2,6	125
PGTS10	<0.1	10	<0.1	6,9	22018,5	851,4	23,8	0,6	52
PGTS6	0,1	85	0,2	14,1	20830,2	464,4	24,1	1,4	73
PGTS11	0,2	36,1	0,5	13,8	26981,4	851,4	38,5	2,1	146
PGTS7	0,2	514,7	0,9	44,8	37047	2089,8	35,3	3,7	160
PGTS4	0,4	34,1	0,1	7,5	16985,7	309,6	112,6	3,1	47
PGTS5	0,2	264,8	0,6	18,9	30756	1006,2	47	4,5	150
SPCS1	0,2	144,2	0,3	35,2	46972,8	1315,8	40,8	4,9	140
SPCS2	0,2	94,1	0,3	9,9	16915,8	387	37,2	1,3	57
SLTS1	0,2	38,7	<0.1	8,3	24604,8	464,4	36,5	6,4	44
MZS1	<0.1	54,1	0,2	10,5	39353,7	696,6	21,1	18,1	74
Min	0,1	10,0	0,1	2,5	9995,7	232,2	11,8	0,5	22,0
Max	0,5	514,7	1,0	44,8	46972,8	2089,8	112,6	18,1	180,0
MG	0,2	59,1	0,3	9,9	22421,6	629,1	32,8	1,9	75,0
Médiane	0,2	56,6	0,4	9,7	22018,5	619,2	35,3	2,1	71,0

## II.2 Comparaison par rapport aux données FOREGS et au bruit de fond géochimique de Montjean.

Afin d'évaluer si les sédiments représentant le bruit géochimique de nos districts étaient contaminés, nous avons calculé des FE avec pour échantillons références soit FOREGS, soit MTJ (Montjean). D'après la Figure 36 basée sur les données FOREGS, on observe que les FE calculés avec la somme de CePrLa sont toujours supérieurs à ceux calculés avec Al comme invariant comme on peut le mettre en évidence pour As, Pb et Zn (Figure 36). De plus la comparaison inter-sites montre le plus souvent de plus grandes différences pour un même élément pour un calcul avec la somme de CePrLa par rapport à un calcul avec Al (Figure 36).

On constate également que, quel que soit le mode de calcul des FE, les bruits de fonds géochimiques des deux districts miniers sont supérieurs aux données FOREGS en ce qui concerne As avec des FE indiquant des enrichissements modérés-élevés à élevés. Les autres éléments sont



présents en concentrations d'un ordre de grandeur similaire aux moyennes nationales ne montrant aucun enrichissement significatif. La comparaison des FE à partir de Al montre enfin des valeurs avec peu d'écart d'un district minier à l'autre, les teneurs totales en Ag, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb et Zn, sont en effet très proches, et montrent qu'il sont naturellement riches en EM. Il est donc important de considérer un bruit de fond local sous peine d'amplifier l'enrichissement d'origine anthropique.

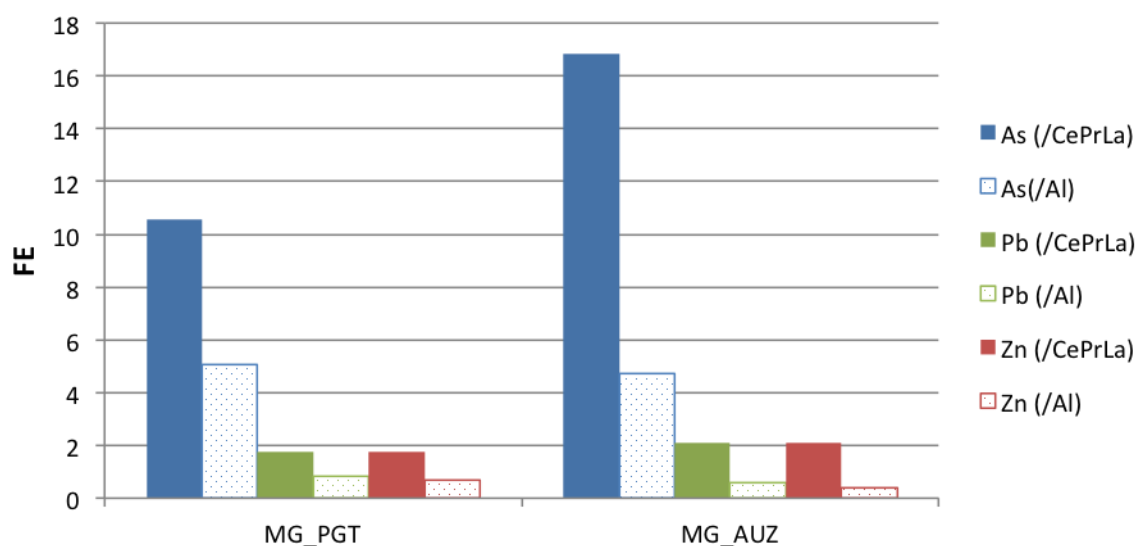


Figure 36. Calcul des FE des sédiments représentant le bruit de fond géochimique moyen des districts d'Auzelles et de Pontgibaud en comparaison au bruit de fond géochimique moyen déterminé pour la France à partir des données du programme FOREGS et de l'invariant ( $\Sigma\text{CePrLa}$ ) ou Al pour As et Pb.

Enfin nous avons voulu comparer le bruit de fond géochimique local et celui de la base de données FOREGS à celui établi à Montjean (MTJ). Les fonds géochimiques de Pontgibaud et d'Auzelles montrent des valeurs plus élevées que celui de Montjean pour As et surtout Sb qui est très enrichi par rapport à MTJ, la Loire aval semblant ainsi appauvrie par rapport aux valeurs de FOREGS (Figure 37). D'une façon générale, excepté As, les FE/MTJ sont plus élevés que les FE/FOREGS quel que soit l'invariant choisi. Les districts miniers présentent des enrichissements en As et Sb, voire Cd si l'on considère l'invariant  $\Sigma\text{CePrLa}$ .

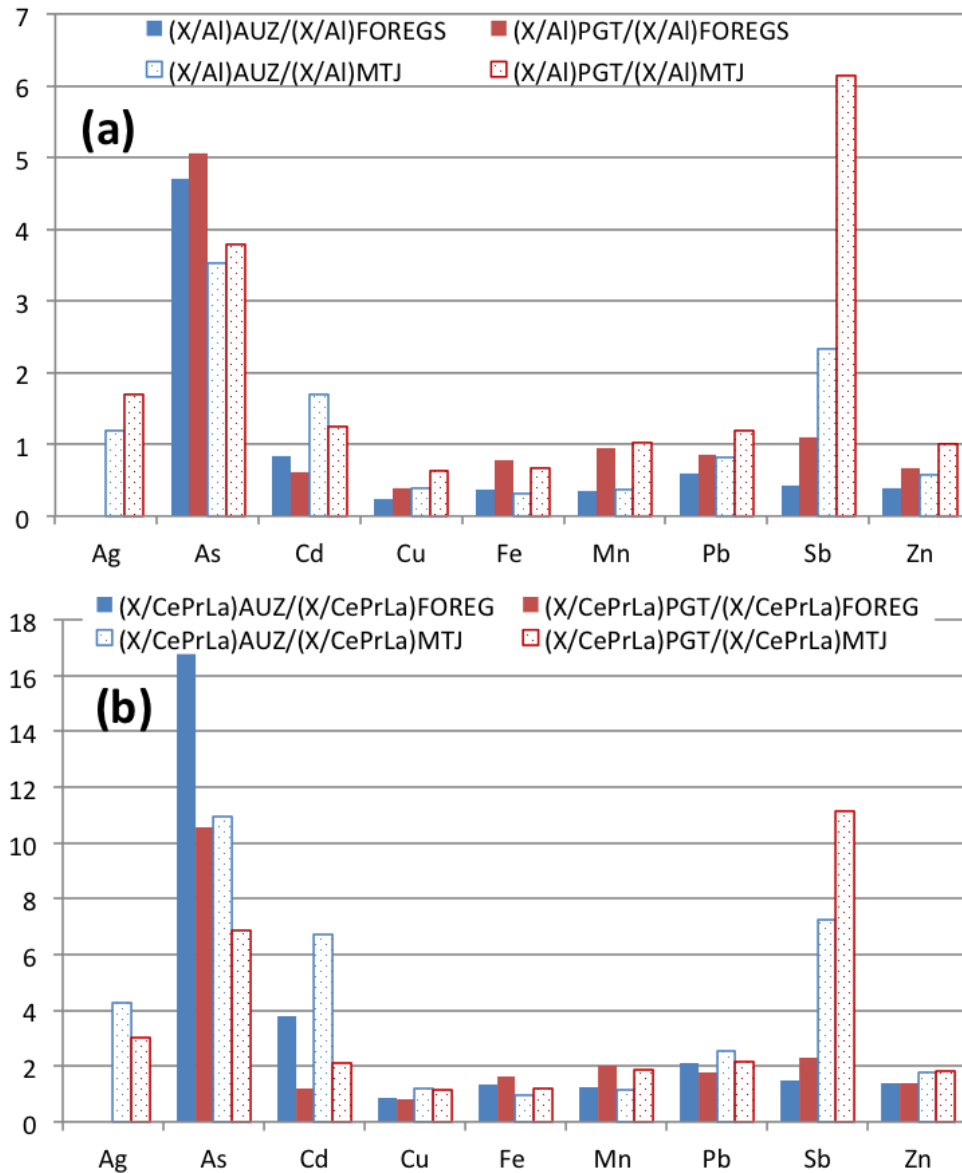


Figure 37. Calcul des FE des sédiments représentant le bruit de fond géochimique moyen des districts d'Auzelles et de Pontgibaud en comparaison au bruit de fond géochimique moyen déterminé pour la France à partir des données du programme FOREGS et des données de Montjean avec comme invariant choisi (a) Al et (b)  $\Sigma$ CePrLa.

### II.3 Teneurs totales dans les sédiments de surface et facteurs d'enrichissement

La localisation des échantillons est la même que celle des eaux de surfaces (cf Chap. 4 et Figure 27 & Figure 29). Les sédiments prélevés en sortie d'exhaure ont été considérés à part. Les FE ont été calculés pour Al et  $\Sigma\text{CePrLa}$  à partir des bruits de fonds géochimiques locaux déterminés pour Auzelles et Pontgibaud. Les données relatives à la chimie des sédiments de surface pour les deux districts miniers sont reportées dans le Tableau 19. Ces compositions chimiques ont été obtenues sur la fraction < 2 mm. Les teneurs les plus élevées, hors majeurs, par ordre décroissant concernent Pb, As et Zn pour les deux districts. Les teneurs maximales en Pb mesurées pour AUZ sont supérieures à celles du district PGT (17600 mg/kg contre 12700 mg/kg) même si en moyenne PGT est bien plus riche en Pb (env.  $\times 4$ ) que AUZ ce qui dénote d'une plus grande hétérogénéité de distribution de cet élément à AUZ. Si l'on considère les éléments majeurs d'intérêt, les sédiments PGT présentent des concentrations en Mn et surtout Al plus faibles que AUZ mais les concentrations en Fe sont nettement supérieures.

Tableau 19 : Moyennes géométriques (MG), médiane, Min et Max des compositions chimiques des sédiments de surface prélevés dans les districts de Pontgibaud (PGT) et Auzelles (AUZ)

	Ag	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
	mg/kg									
<b>MG_PGT</b>	<b>4,5</b>	<b>56620,6</b>	<b>248,4</b>	<b>1,1</b>	<b>21,4</b>	<b>18653,0</b>	<b>207,5</b>	<b>1323,7</b>	<b>10,9</b>	<b>205,7</b>
<b>Médiane</b>	2,8	59618,3	185,4	0,9	15,4	19200,0	464,4	1313,9	9,7	199,0
<b>Min</b>	0,6	42796,1	96,2	0,6	12,9	10700,0	0,1	267,3	2,8	124,0
<b>Max</b>	70,8	67923,6	808,2	11,7	65,8	32700,0	2786,4	12700,0	62,8	759,0
<b>MG_AUZ</b>	<b>2,8</b>	<b>61359,7</b>	<b>205,8</b>	<b>0,8</b>	<b>14,5</b>	<b>12194,8</b>	<b>324,0</b>	<b>310,7</b>	<b>3,1</b>	<b>117,8</b>
<b>Médiane</b>	2,2	60173,8	155,1	0,8	12,9	12300,0	309,6	292,3	2,8	102,5
<b>Min</b>	0,6	53746,4	121,6	0,2	5,7	9300,0	232,2	22,7	0,5	45,0
<b>Max</b>	30,6	73742,6	690,6	4,7	39,3	17100,0	541,8	17600,0	59,4	738,0

#### II.3.1 District d'Auzelles

L'échantillon AUS7 est le seul point pour lequel aucun prélèvement d'eaux de surface n'a été réalisé. Il se situe à 6,3 km des haldes et permet d'évaluer le transport des EM sur le linéaire du Miodet avant l'apport et la dilution possible par le ruisseau de Lagas. La composition chimique de chacun des échantillons est présentée dans le Tableau 20 ainsi que les valeurs moyennes, min, max et la médiane (calculs réalisés sans prendre en compte les données à la résurgence). Les FE calculés sont présentés en Tableau 21 et Figure 38.

Contrairement à ce qui a été observé pour le fond géochimique, les FE calculés à partir de Al sont supérieurs à ceux obtenus à partir de  $\Sigma\text{CePrLa}$  mais les tendances sont les mêmes sur le linéaire. Les

FE calculés (Tableau 21) pour ce district montrent une contamination avérée en EM sauf Fe et Mn à l'aplomb des haldes de mine et en aval. En amont du district, As présente le FE le plus élevé indiquant un impact mineur mais qui confirme la richesse naturelle de cette zone.

Tableau 20 : Compositions moyennes des sédiments de surface (fraction < 2 mm) prélevés sur le linéaire du Miodet. Les haldes de mines sont localisées entre les PK 1,1 et 1,18 km.

PK (km)	Ag	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
	<b>mg/kg</b>									
<b>0</b>	<0,1	53746,4	134,3	0,4	11,2	9300	232,2	22,7	0,5	47
<i>1,03</i>	<0,1	73742,6	121,6	0,2	5,7	14400	309,6	25,3	1	45
<i>1,1</i>	0,6	58560,3	280,3	1,2	22,8	17100	309,6	188	4,1	111
<b>1,18</b>	30,6	61416,9	690,6	4,7	39,3	13600	541,8	17600	59,4	738
<b>1,3</b>	1	63532,9	161,5	0,7	14,6	11000	309,6	396,5	1,4	94
<b>6,5</b>	3,3	58930,6	148,6	0,8	11	9600	309,6	1194,3	5,2	164
<b>1,06*</b>	0,2	581,9	21600	16,8	0,9	352300	4179,6	191,5	27,9	16200

\* *résurgence; le point à proximité des haldes est souligné en grisé, les affluents en italique.*

Tableau 21 : Facteurs d'enrichissement calculés pour les sédiments du district d'Auzelles selon Al et  $\Sigma\text{CePrLa}$ .

PK (km)	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn	
	<b>FE (Al)</b>									
<b>0</b>	L.D.	3,3	1,1	2,4	1,1	1,3	1,2	1,0	1,4	
<i>1,03</i>	L.D.	2,2	0,4	0,9	1,2	1,3	1,0	1,4	0,9	
<i>1,1</i>	5,1	6,3	3,1	4,4	1,9	1,6	9,2	7,2	2,9	
<b>1,18</b>	246,3	14,8	11,5	7,3	1,4	2,6	823,2	99,2	18,6	
<b>1,3</b>	7,8	3,3	1,6	2,6	1,1	1,5	17,9	2,3	2,3	
<b>6,5</b>	27,7	3,3	2,0	2,1	1,0	1,6	58,2	9,1	4,3	
<b>1,06*</b>	169,9	48734,4	4321,5	17,5	3856,9	2145,2	945,3	4920,1	43150,9	
	<b>FE (<math>\Sigma\text{CePrLa}</math>)</b>									
<b>0</b>	L.D.	3,1	0,9	2,2	1,0	1,2	1,1	0,9	1,3	
<i>1,03</i>	L.D.	1,1	0,2	0,4	0,6	0,6	0,5	0,7	0,5	
<i>1,1</i>	2,6	3,6	1,4	2,5	1,1	0,9	5,3	4,1	1,7	
<b>1,18</b>	93,0	6,3	4,0	3,1	0,6	1,1	348,6	42,0	7,9	
<b>1,3</b>	5,2	2,5	1,0	1,9	0,8	1,1	13,4	1,7	1,7	
<b>6,5</b>	24,7	3,3	1,7	2,1	1,0	1,6	58,2	9,0	4,3	
<b>1,06*</b>	5,8	1879,7	137,3	0,7	148,8	82,7	36,5	189,8	1664,4	

\* *résurgence, le point à proximité des haldes est souligné en grisé, les affluents en italique. L.D. : limite de détection*

Selon la classification de Sakan et al. (2014) (Cf Chap. 2), l'échantillon le plus proche de la zone des stériles (PK 1,18 km - AUS1) présente une contamination extrêmement sévère en Ag, Pb et Sb (FE > 50) quelle que soit la méthode de calcul (Figure 38b). Les FE de As, Cd, Cu et Zn indiquent quant à eux un enrichissement modéré à sévère. Malgré l'effet de dilution et/ou d'atténuation naturelle, les FE de Ag, Pb et Sb restent encore élevés voire très élevés, indiquant des sédiments sévèrement contaminés à extrêmement contaminés.

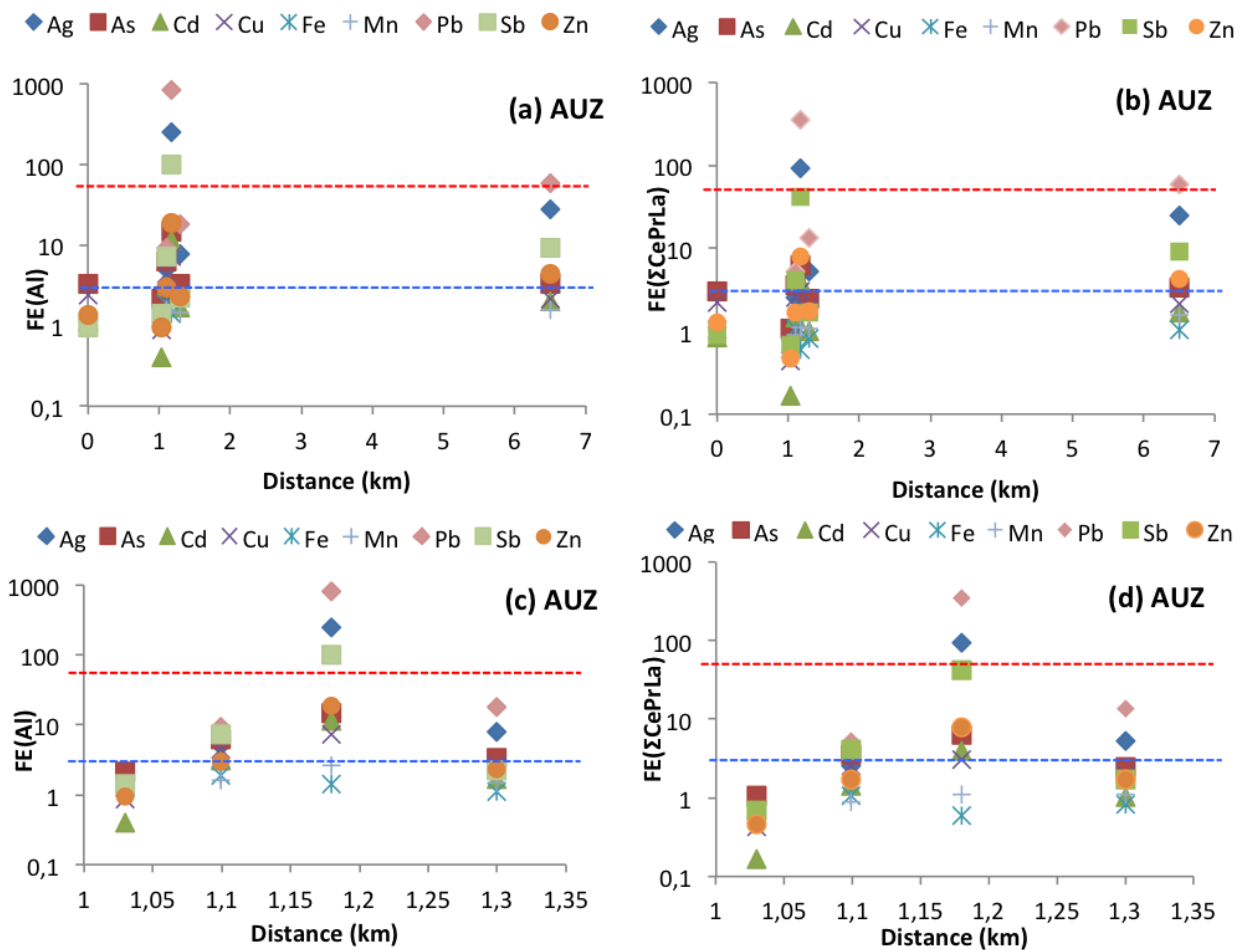


Figure 38. FE calculés au niveau du district d'Auzelles par rapport à Al (a) à l'échelle de la zone d'étude, (c) à l'échelle des haldes; par rapport à  $\Sigma\text{CePrLa}$  (b) à l'échelle de la zone d'étude, (d) à l'échelle des haldes. La ligne rouge pointillée indique une contamination extrêmement sévère, la ligne bleue pointillée indique une contamination avérée.

### II.3.2 District de Pontgibaud

Les points de prélèvements des sédiments sont reportés en Figure 35. Les sédiments ont été collectés de façon systématique, en amont, au niveau et en aval des sites miniers. Le site des Rosiers/Roure étant la plus complexe, une attention particulière a été portée sur l'échantillonnage avec un quadrillage plus serré. La composition chimique des échantillons est reportée en Tableau 22

(comme pour Auzelles, les sédiments collectés à la résurgence ne sont pas considérés). On observe déjà sur ces valeurs brutes l'influence de l'apport de matériel issu des haldes avec une augmentation systématique des teneurs après chaque zone de stockage.

Tableau 22 : Compositions moyennes des sédiments de surface (fraction < 2 mm) prélevés au niveau sur la Sioule. Les haldes de mines de Roure/les Rosiers, Pontgibaud et Barbecot sont localisées respectivement aux PK 0,82, entre 1 et 1,17 et entre 11,8-12,8 km.

PK (km)	Ag	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
	mg/kg									
<b>0</b>	0,6	63797,4	185,4	0,9	15,4	19200	464,4	269,4	3,1	124
<b>0,48</b>	2,8	60676,3	668,8	0,9	49,7	20600	154,8	1313,9	4,3	208
<b>0,63</b>	0,8	67923,6	171,6	0,7	14,9	20900	619,2	267,3	2,8	126
<b>0,82</b>	2,7	59618,3	808,2	11,7	65,8	32700	2786,4	1216	9,2	759
<b>0,82</b>	70,8	42796,1	721	1	41,4	10700	309,6	12700	62,8	338
<b>1</b>	28,5	56497,2	263,6	0,6	14,3	17000	464,4	6043,3	18,9	149
<b>1,17</b>	33,2	45758,5	443,7	0,6	24,3	16007	0,05	11800	45,4	200
<b>7,2</b>	1,3	59882,8	103,7	0,6	16,9	23600	619,2	342,3	9,7	124
<b>8,1</b>	7,5	54804,4	112	2,3	12,9	15900	309,6	1348,6	13,1	296
<b>11,8</b>	1,1	61469,8	96,2	0,6	13	19400	464,4	300,8	7,9	154
<b>12,8</b>	5,2	54804,4	137,1	0,9	14,2	16600	387	1510,6	14	199
<b>0,63*</b>	2,5	1375,4	27900	103,7	50,9	353400	17415	6941,8	290,9	4408

\* *résurgence* ; en grisé sont soulignés les prélèvements effectués à l'aval des haldes, les affluents en italique.

Les FE calculés sont présentés en Tableau 23 et Figure 39. Comme pour Auzelles les FE calculés avec Al sont légèrement supérieurs à ceux calculés avec  $\Sigma\text{CePrLa}$  mais cela n'est pas vérifié systématiquement et les écarts sont moins importants. Les deux échantillons prélevés au niveau des haldes du site les Rosiers/Roure (RS2 et 18R) montrent les plus forts FE par rapport aux deux autres zones de haldes. Les FE calculés pour Pb sont légèrement plus faibles qu'à Auzelles dans la même configuration (FE Pb<sub>max</sub> = 610) et Ag montre un FE similaire soulignant pour ces deux éléments une contamination extrêmement sévère. En aval on note une dilution très importante des teneurs (facteur 10) et aucun FE aussi élevé qu'au niveau du site des Rosiers/Roure n'est obtenu, même à l'aval des haldes de Pontgibaud ou de Roure.

Tableau 23 : Facteurs d'enrichissement calculés pour les sédiments du district de Pontgibaud selon Al et  $\Sigma$ CePrLa (le site de Roure/les Rosiers concerne les PK de 0 à 1,17 km)

PK (km)	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
<b>FE(Al)</b>									
<b>0</b>	3,3	3,3	2,8	1,6	0,9	0,8	8,7	1,7	1,7
<b>0,48</b>	16,2	12,6	3,0	5,6	1,0	0,3	44,5	2,5	3,1
<b>0,63</b>	4,1	2,9	2,1	1,5	0,9	1,0	8,1	1,5	1,7
<b>0,82</b>	15,9	15,5	39,0	7,5	1,6	5,0	41,9	5,5	11,4
<b>0,82</b>	580,9	19,2	4,6	6,6	0,8	0,8	609,9	52,2	7,1
<b>1</b>	177,1	5,3	2,1	1,7	0,9	0,9	219,8	11,9	2,4
<b>1,17</b>	254,8	5,9	2,6	5,5	0,9	0,9	530	11,9	3,9
<b>7,2</b>	7,6	2,0	2,0	1,9	1,2	1,1	11,7	5,8	1,9
<b>8,1</b>	48,1	2,3	8,3	1,6	0,9	0,6	50,6	8,5	4,9
<b>11,8</b>	6,3	1,8	1,9	1,4	0,9	0,8	10,1	4,6	2,3
<b>12,8</b>	33,3	2,9	3,3	1,8	0,9	0,8	56,6	9,1	3,3
<b>0,63*</b>	638,2	23136	15000,2	252,4	772,7	1357,1	10372,6	7521,6	2881,2
<b>FE(<math>\Sigma</math>CePrLa)</b>									
<b>0</b>	3,4	3,4	3,0	1,7	0,9	0,8	8,8	1,7	1,8
<b>0,48</b>	13,4	10,2	2,5	4,5	0,8	0,2	36,0	2,0	2,5
<b>0,63</b>	4,7	3,2	2,4	1,7	1,0	1,1	9,0	1,6	1,9
<b>0,82</b>	16,8	16,0	42,5	7,8	1,7	5,2	43,3	5,7	11,8
<b>0,82</b>	524,0	17,0	4,3	5,8	0,7	0,7	538,6	46,1	6,3
<b>1</b>	251,1	7,4	3,1	2,4	1,3	1,2	305,0	16,5	3,3
<b>1,17</b>	269,4	11,4	2,8	3,7	1,1	0,0	548,6	36,5	4,1
<b>7,2</b>	4,7	1,2	1,3	1,1	0,7	0,7	7,0	3,4	1,1
<b>8,1</b>	44,5	2,1	8,0	1,5	0,8	0,5	45,9	7,7	4,4
<b>11,8</b>	5,0	1,4	1,6	1,1	0,7	0,6	7,8	3,6	1,8
<b>12,8</b>	35,7	3,0	3,6	1,9	1,0	0,8	59,4	9,5	3,4
<b>0,63*</b>	63,5	2252,6	1539,7	24,6	75,2	132,1	1010	732,3	280,5

\* *résurgence* ; en grisé sont soulignés les prélèvements effectués à l'aval ou au niveau des haldes

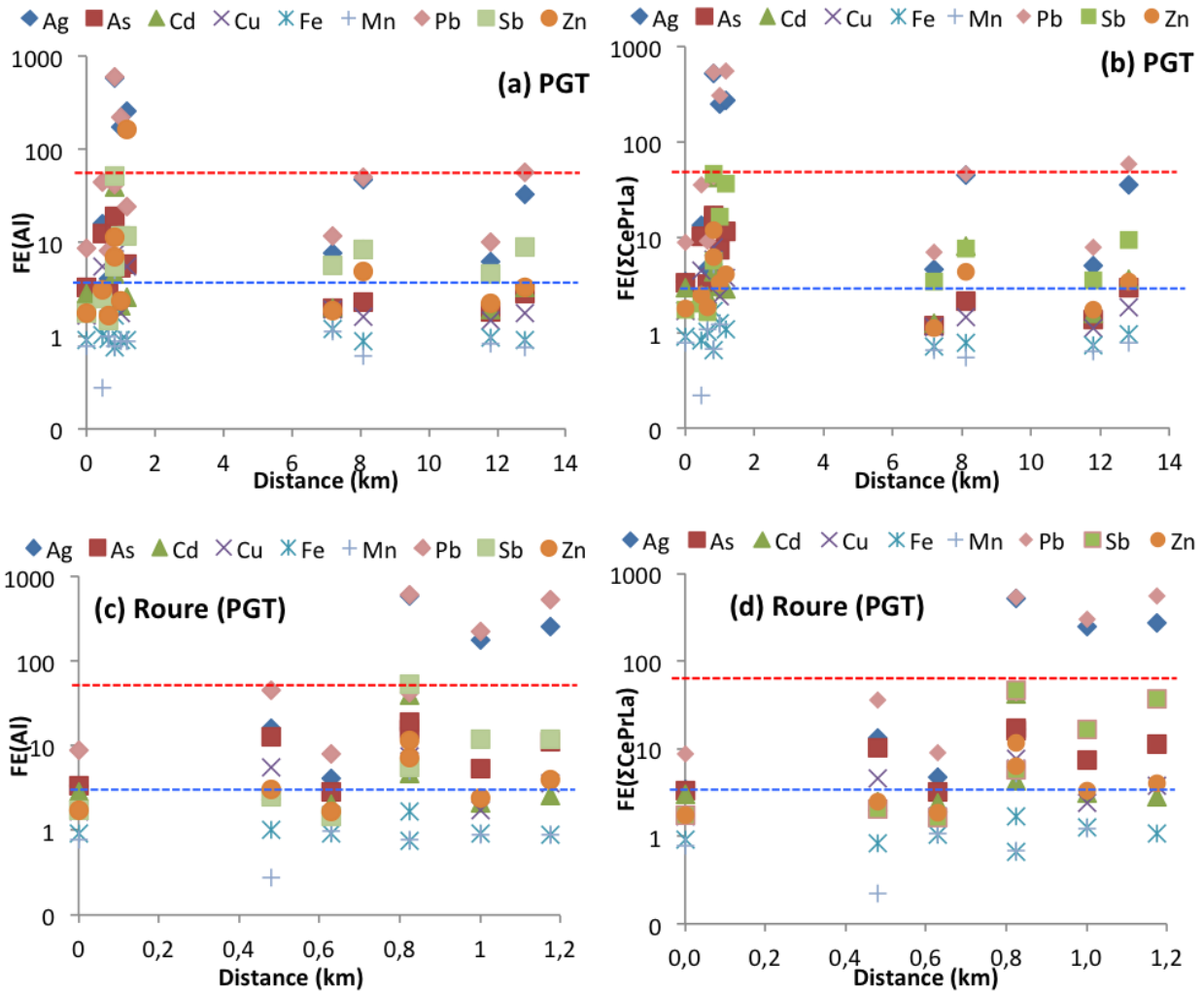


Figure 39. FE calculés au niveau du district de Pontgibaud par rapport à Al (a) à l'échelle du bassin versant ; (c) au niveau du site des Rosiers/Roure ; par rapport à  $\Sigma\text{CePrLa}$  (b) à l'échelle du bassin versant, (d) au niveau du site des Rosiers/Roure. La ligne rouge pointillée indique une contamination extrêmement sévère, la ligne bleue pointillée indique une contamination avérée.

## II.4 Autres indices de la qualité des sédiments

Les facteurs d'enrichissement permettent de comparer un état référence « naturel » non impacté avec l'état d'un milieu et de quantifier l'importance de l'impact sur la qualité des sédiments lié à la présence d'EM. Cependant comme discuté au chapitre 2, d'autres indices permettent d'aider à la classification d'une contamination, à la gestion et au suivi du matériel ainsi identifié. Deux indices ont été calculés dans ces buts : l'indice de géo-accumulation  $I_{geo}$  et l'indice QSm. Les résultats sont présentés district par district.



### II.4.1 District d'Auzelles

Le calcul de l'indice de géo-accumulation montre que parmi les sédiments échantillonnés, quatre d'entre eux montrent une contamination soit du fait de leur proximité avec les haldes soit parce que localisés en aval de celles-ci (Figure 40). Comme indiqué par les FE, l'échantillon AUS1 (PK 1,18) le plus proche des haldes est aussi celui qui présente un degré de contamination le plus extrême. Par ailleurs Pb est l'élément le plus impactant puisque pour tous les échantillons situés en aval des haldes l'impact reste extrême ou au mieux, fort. Pour tous les éléments excepté As, Igeo indique une contamination qui augmente depuis un bruit de fond non pollué vers des degrés de contamination modérée à extrême avec dans l'ordre Zn, Sb, Ag, Pb. Les éléments As, Cu et même Cd n'indiquent qu'une contamination nulle à modérée.

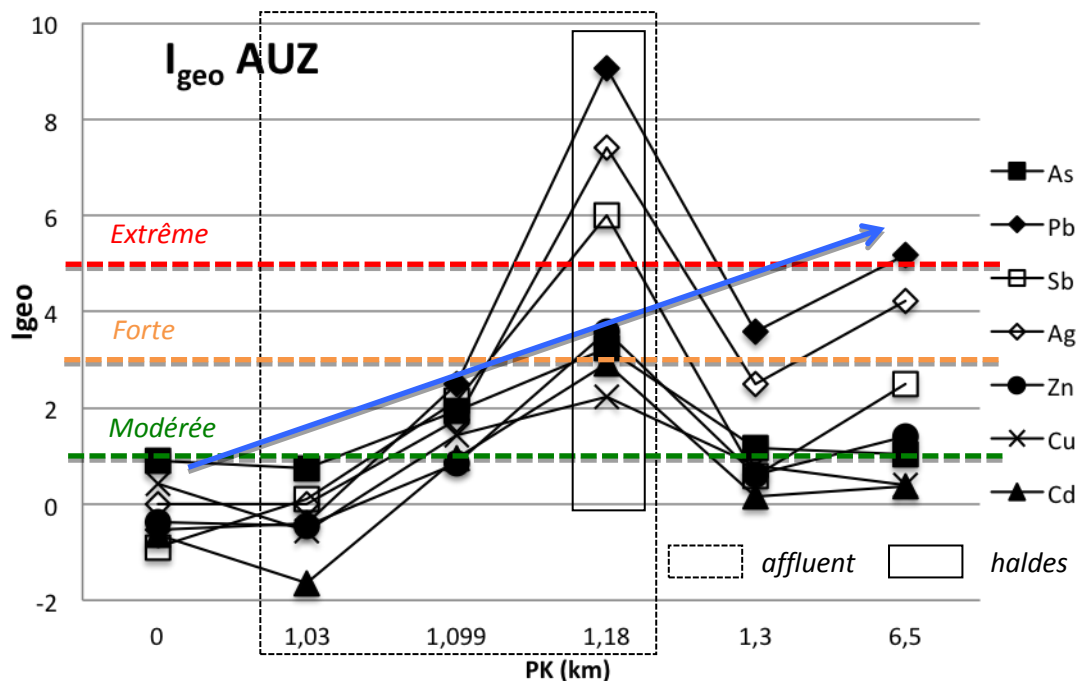


Figure 40 : Indices de géo-accumulation calculés pour les EM détectés sur le site d'Auzelles. Les principaux degrés de la classification de  $I_{geo}$ , modéré, fort et extrême, sont reportés à titre indicatif. La flèche bleue indique la tendance de l'évolution de  $I_{geo}$  sur le linéaire du Miodet.

Cette constatation étant, l'indice QSm permet d'estimer le protocole de gestion à employer pour ces sédiments. Cet indice tient compte de sept contaminants détectés à l'échelle du site à savoir, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn. Cet indice permet d'être plus intégratif à l'échelle des contaminants en présence et montre que malgré un  $I_{geo}$  pour AUS2 (PK 1,09) inférieur à celui de AUS5 (PK 1,3) le risque semble plus élevé pour cet échantillon d'après l'indice QSm. Les deux échantillons dont l'indice QSm est le plus élevé sont AUS1 (1,18) et AUS7 (PK 6,5). On note aussi que même les échantillons situés en amont des haldes présentent un indice supérieur à 0,5. Si l'on considère que le

bruit de fond géochimique défini par AUS6 (PK 0) n'est pas impacté ce que semble indiquer l' $I_{geo}$  on peut faire l'hypothèse que la valeur au-delà de laquelle il y a un risque non négligeable est une valeur de  $QSm > 0,8$  (Figure 41). Ainsi tous les échantillons à partir de AUS2 (PK 1,09) sont concernés. Des tests CI20 Brachionus et des tests de lixiviation sont donc préconisés sur au moins les quatre échantillons pour lesquels  $QSm > 0,8$ . Des tests de lixiviation ont donc été entrepris (cf Chap. 4) ainsi que des tests d'écotoxicité (cf Chap. 5).

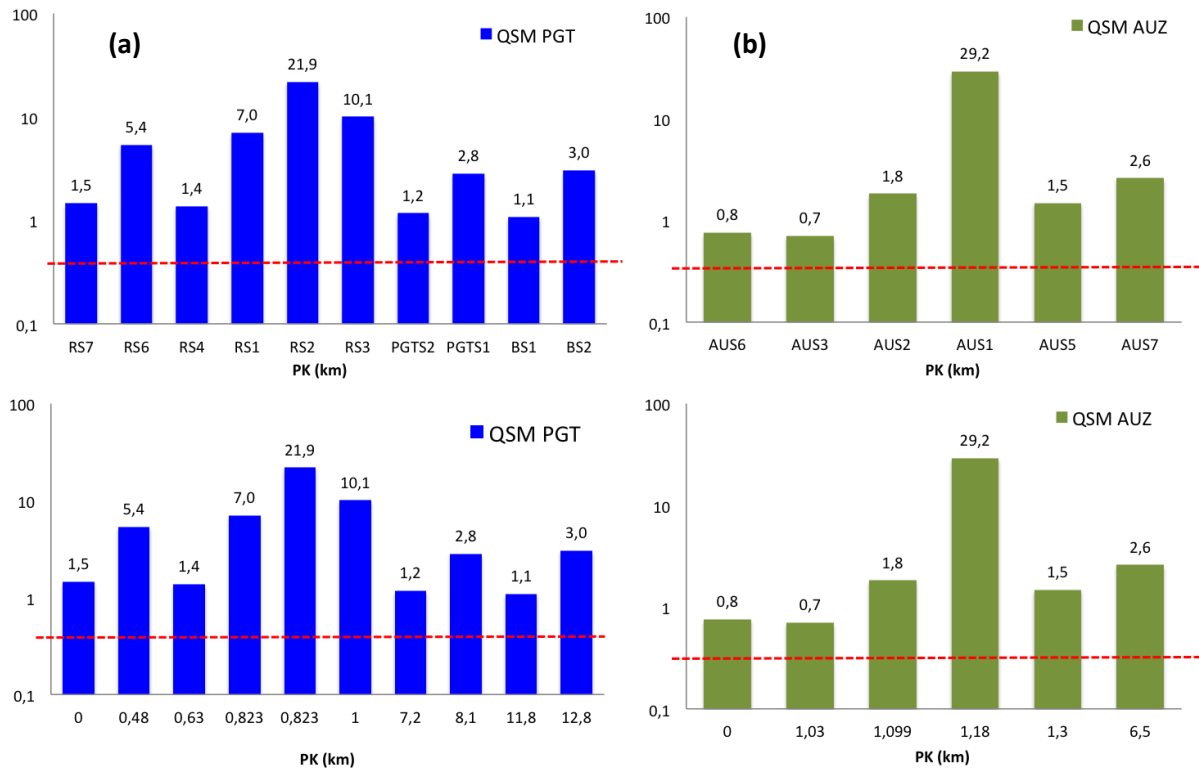


Figure 41 : Evolution des  $QSm$  de l'amont vers l'aval pour le divers échantillons et selon les PK pour (a) le district de Pontgibaud ; (b) le district d'Auzelles. La ligne rouge en pointillés indique la valeur de l'indice au-delà duquel le risque est non-négligeable et un diagnostic doit être réalisé.

#### II.4.2 District de Pontgibaud

Au niveau du district de Pontgibaud, les  $I_{geo}$  calculés montrent les valeurs les plus élevées pour le site des Rosiers/Roure. L' $I_{geo}$  le plus fort est obtenu pour Pb ( $I_{geo}$  Pb = 8) et Ag ( $I_{geo}$  Ag = 7,9) indiquant un degré de contamination fort/extrême pour les échantillons RS6 (PK 0,48), RS1 (PK 0,82), PGTS1 (PK 8,2) et BS2 (PK 12,8) donc sur tout le linéaire depuis la Veysière jusqu'à la Sioule (Figure 42). Le degré de contamination est sévère pour les échantillons prélevés dans les cours d'eau qui traversent les haldes à savoir RS2 (PK 0,82) et RS3 (PK 1).

Si l'on compare les  $I_{geo}$  aux points extrêmes amont-aval du linéaire étudié on observe que pour As, Cd, Cu et Zn la présence des déchets résultant des anciennes activités minières n'ont peu voire pas d'impact sur la contamination des sédiments puisque les  $I_{geo}$  indiquent un degré de contamination nulle voire modérée. On peut aussi constater que les  $I_{geo}$  de As, Cd et Cu restent stables voire diminuent ( $I_{geo} As_{amont} = 1,06 - I_{geo} As_{aval} = 0,62$ ,  $I_{geo} Cd_{amont} = 0,8 - I_{geo} Cd_{aval} = 0,8$ ,  $I_{geo} Cu_{amont} = 0,05 - I_{geo} Cu_{aval} = 0$ ) quand celui de Zn augmente,  $I_{geo} Zn_{amont} = 0,14 - I_{geo} Zn_{aval} = 0,8$ . Pour tous les autres éléments, Ag, Pb et Sb, on note une augmentation de l'indice depuis l'amont vers l'aval.

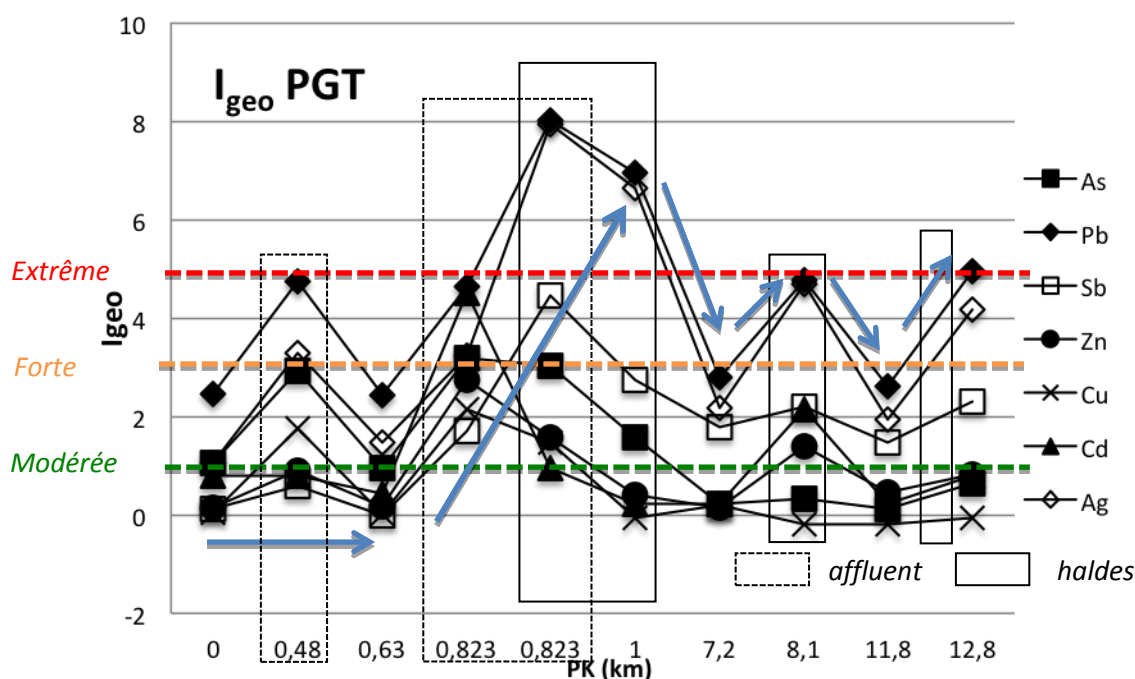


Figure 42 : Indices de géo-accumulation calculés pour les EM détectés au niveau du district de Pontgibaud. Les principaux degrés de la classification de  $I_{geo}$ , modéré, fort et extrême, sont reportés à titre indicatif. La flèche bleue indique la tendance de l'évolution de  $I_{geo}$  sur le linéaire de la Veysière et de la Sioule.

Les indices QSm calculés pour tous les échantillons montrent aussi un impact certain des haldes de mine. Cependant on remarque que cet indice est déjà élevé par rapport au seuil de risque même pour le matériel le plus en amont des sites miniers (RS7 PK 0) et qui représente le bruit de fond géochimique. Quand on examine les FE et  $I_{geo}$  pour Pb on comprend tout de suite pourquoi cet indice est élevé, celui-ci étant basé sur la somme des contaminants en présence. En se basant sur les informations obtenues par l' $I_{geo}$  on peut donc assumer ici que l'indice QSm  $\leq 1,5$  est le niveau seuil référence au-dessus duquel on a un risque non négligeable. Quatre échantillons ont un indice QSm inférieur à cette valeur, RS7 (amont PK0), RS4 (Veysière PK 0,63), PGTS2 (Sioule aval du site de Roure, amont du site de Pontgibaud PK 7,2) et BS1 (aval du site de Pontgibaud, amont du site de

Barbecot PK11,8). Pour tous les autres échantillons, les valeurs de QSm sont comprises entre 2,8 et 21,9. C'est au niveau du site de Roure/les Rosiers que l'impact est le plus important, les sites de Barbecot et Pontgibaud impactant de façon similaire la qualité des sédiments mais, d'après les valeurs de QSm, dans une mesure plus modérée. En regard de ces valeurs, des tests de lixiviation (cf Chap. 4) et d'écotoxicité (cf. Chap. 5) ont été réalisés pour estimer la mobilité des EM et leur impact sur le biota.

## II.5 Détermination de la contribution anthropique aux teneurs en EM dans les sédiments

Nous avons pu mesurer que les bruits de fond géochimique des deux districts d'étude étaient dans la moyenne nationale et que pour certains échantillons les FE pouvaient être très élevés notamment ceux prélevés à proximité des haldes.

Nous avons voulu en plus donner un ordre de grandeur de la part anthropique par rapport à celle géogénique dans la présence des EM détectés. Le calcul utilisé est le suivant avec comme invariant la somme de CePrLa parce que nous avons travaillé sur la fraction < 2mm.

$$\%anthro = \left( \frac{[X]_{sed} - [R]_{sed} \times \left[ \frac{X}{R} \right]_{FG}}{[X]_{sed}} \right) \times 100$$

avec FG : bruit de fond géochimique du district étudié  
 %anthro : contribution anthropique aux teneurs d'un élément X  
 X : élément  
 R : élément référence invariant (ici  $\Sigma$ CePrLa)

Les résultats confortent ceux obtenus précédemment et sont présentés en Figure 43.

Pour le district d'Auzelles (Fig. XX), l'origine de As au sein de l'échantillon AUS3 sur l'affluent en amont des haldes apparaît bien être d'origine géogénique comme supposé précédemment. On constate aussi que près de 100% de Pb au niveau des sédiments prélevés en AUS1 est attribué à la part anthropique et qu'il n'est pas lié à la lithologie (seulement 10% de contribution anthropique en AUS6 et aucune part pour AUS3). Au niveau de cet échantillon tous les EM voient leur part anthropique augmenter. Dès lors que les sédiments sont proches des haldes ou en aval, leur contamination par les activités anthropiques est avérée.

Pour le district de Pontgibaud on note l'importance de la contribution anthropique sur la quantité d'EM dans les sédiments au niveau des haldes et en aval où l'impact reste fort (RS2, 3, PGTS1 et BS2). On note une dilution de cette contribution anthropique pour les sédiments de la Sioule en amont des sites de Pontgibaud (surtout) et Barbecot où mis à part Ag, Pb et Zn principalement

expliqué par les activités humaines les EM sont attribués à seulement 10 à 20% de la contribution anthropique.

Ce calcul donne un aperçu de la contribution anthropique mais n'est bien évidemment pas un indice absolu et ne prend en compte par exemple la présence d'anomalies géochimiques très locales avec par exemple la présence de filons minéralisés comme c'est le cas au niveau de AUS6 ou RS7.

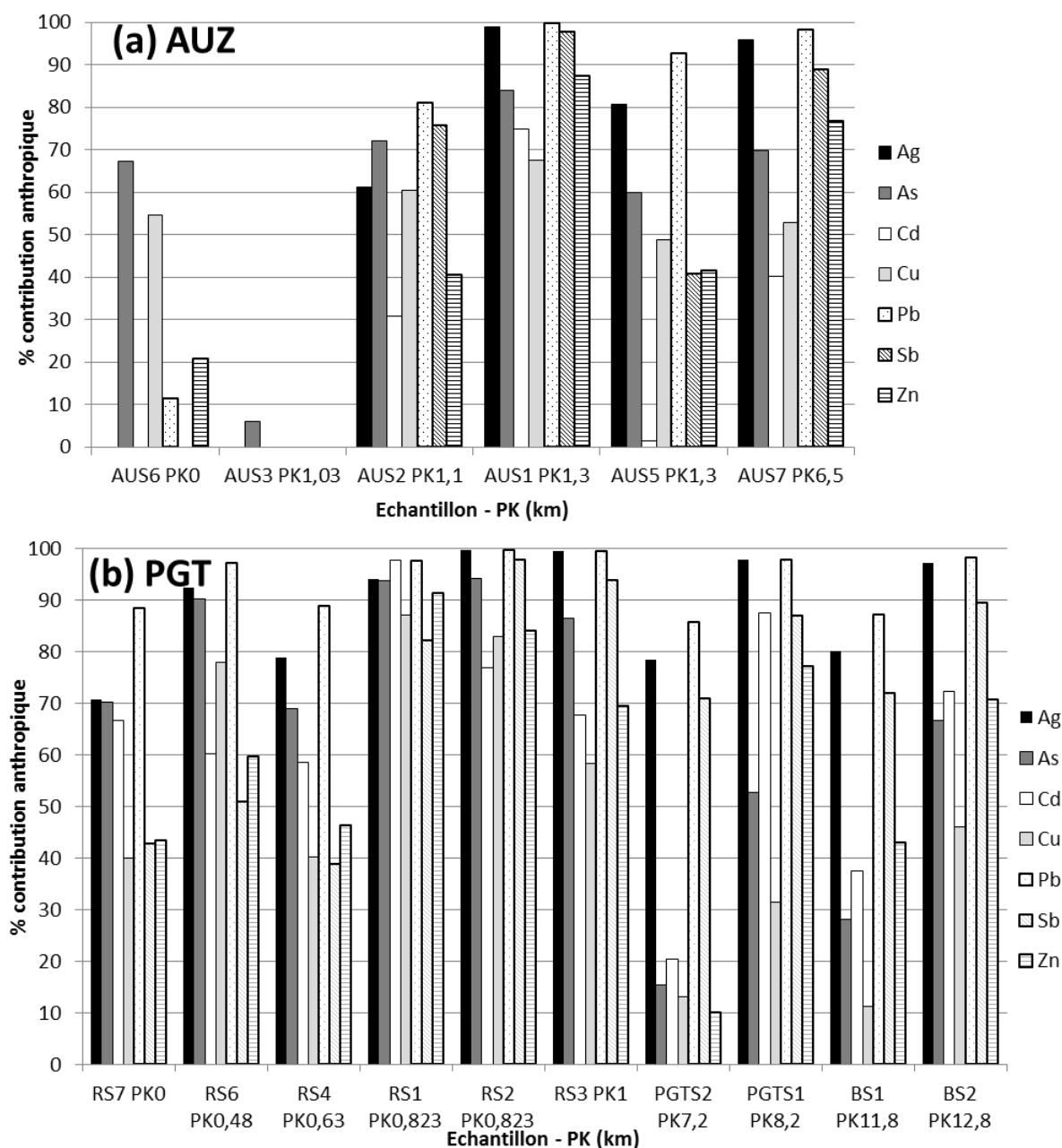


Figure 43 : Pourcentage de la contribution anthropique calculé pour (a) le district d'Auzelles et (b) le district de Pontgibaud, pour chacun des éléments et chacun des échantillons présentés de l'amont vers l'aval.

# CHAPITRE 4

## *Mobilité des éléments métalliques depuis les sédiments vers le compartiment aqueux*





Afin de comprendre les problèmes de contaminations avérées comme à Auzelles ou supposées comme à Pontgibaud dans les rivières divers tests de lixiviation ont été réalisés en faisant varier plusieurs paramètres en parallèle sur des durées de temps courtes (une journée) ou sur le plus long terme (jusqu'à une année). Ces tests expérimentaux sont soit des tests de conformité (normes européennes et AFNOR) courts, soit des tests inspirés de ces derniers et permettant de compléter ces informations.

Dans un deuxième temps il sera présenté les caractéristiques des eaux de surface des deux districts en essayant de comprendre d'après les analyses *ex situ* les mesures et observations *in situ*.

## **I. Etude expérimentale de la mobilité des EM**

A travers différents mécanismes (adsorption, précipitation, ...), les éléments métalliques vont se retrouver dans des phases plus ou moins accessibles et sous des formes plus ou moins mobilisables. De plus des modifications des paramètres physico-chimiques du milieu peuvent être à l'origine d'une nouvelle répartition des EM vers de nouveaux compartiments ou d'une redistribution des EM au sein d'autres phases plus stables dans les sédiments et les eaux de surfaces. En ce qui concerne les sédiments, ces modifications peuvent donc favoriser le transfert d'espèces métalliques potentiellement (bio-)disponibles vers la colonne d'eau, dégradant ainsi la qualité de l'eau. Il est donc important d'étudier la nature et la force des liaisons entre ces EM et les sédiments (cf Chap. 3) et évaluer leur mobilité pour prédire leur effet toxique sur la vie biotique dans les différentes conditions du milieu (tests de lixiviation – ce chapitre).

Plusieurs approches ont été entreprises pour répondre à cela en faisant varier divers paramètres physico-chimiques. L'étude expérimentale de la mobilité des EM s'est basée sur les cinétiques de désorption, sur l'incidence de la variation du pH (valeurs de pH du milieu naturel, valeurs proches de la neutralité, pH=5,5 et en condition acide, pH=2), sur l'effet des modifications du ratio S/L et enfin sur la granulométrie du sédiment en suspension (broyé et non broyé) sur des périodes de temps plus ou moins longues. Cette méthodologie, détaillée au chapitre 2, a été menée sur tous les sédiments des deux districts. Cependant les échantillons des zones de résurgence n'ont été étudiés que sur une période d'un an. Ils seront donc discutés à part. Les résultats des cinétiques complétés du suivi de l'évolution de la conductivité et du pH donnent l'allure de la désorption/relargage des EM étudiés.

Les résultats sont toujours présentés de l'amont vers l'aval. Nous avons pris le parti de présenter tous les échantillons sur le même linéaire même si cette représentation est erronée puisque :

- Pour le district d'Auzelles, les échantillons AUS3 et 2 (PK 1,03 et 1,099) sont des sédiments prélevés sur de petits affluents du Miodet.
- Pour le district de Pontgibaud, les échantillons RS6, RS1 et RS2 sont également des affluents, RS6 localisé en amont des premières haldes de mine des Rosiers/Roure et RS1 & 2 sur un affluent qui coule à côté des stériles des Rosiers/Roure. Tous les échantillons RS sont sur des affluents ou des sous-affluents de la Sioule.

Ce choix permet de pouvoir comparer le comportement des échantillons et des EM entre eux plus aisément.

- La vraie continuité sur le cours d'eau se lit donc pour le Miodet (district d'Auzelles) entre PK0 (AUS6), 1,3 (AUS5) et 6,5 (AUS7) Km.
- On peut estimer une continuité du cours d'eau depuis l'amont de la Veyssière vers la Sioule pour le district de Pontgibaud. La continuité se lit donc entre PK0 (RS7), PK 0,63 (RS4), PK1 (RS3), PK7,2 (PGTS2), PK8,2 (PGTS1), PK11,8 (BS1), PK12,8 (BS2).

## **I.1 District d'Auzelles**

Les expériences de remise en suspension dans l'eau ont été réalisées avec des sédiments de surface bruts (fraction < 2mm) préalablement caractérisés minéralogiquement et chimiquement (Cf Chap. 3, Fig. 1).

### **I.1.1 Effet du pH sur la mobilité des EM**

L'expérience concernant l'effet du pH sur la mobilité des EM a été réalisée via des essais statiques en batch sur une année pour des sédiments non broyés. Deux valeurs de pH de solution ont été choisies, l'une à pH=5,5, valeur proche de celle des eaux météoriques, et l'autre à pH=2, valeur rencontrée dans le cas de drainage acide et qui doit permettre d'évaluer un scénario ultime dans le comportement des EM. Ces valeurs de pH ont été fixées par ajout de HNO<sub>3</sub> ou NaOH (cf Chap. 2), avec un rapport Solide/Liquide =1/10. De plus l'évolution du pH et de la conductivité ( $\chi$ ,  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) au cours des tests sur un an a été suivi régulièrement. Des duplicats ont été fait systématiquement et la reproductibilité est satisfaisante (voir annexe). Les mesures ont concerné l'ensemble des

échantillons, pour les deux valeurs de pH choisies pour ces tests longs. Les résultats sont présentés en Figure 44 pour tous les échantillons de l'amont vers l'aval. Ces mesures sont à corrélérer en partie avec l'allure des courbes des concentrations relarguées (Figure 45).

En ce qui concerne l'évolution de la conductivité à pH 5,5 on note d'une façon générale deux sauts caractérisant des augmentations significatives au cours de l'année. Le 1<sup>er</sup> saut à 7 jours (augmentation progressive des valeurs) puis à 90 jours alors que les valeurs sont pseudo-stables entre 7 et 90 jours. Au-delà de 90 jours les valeurs restent à peu près stables jusqu'à 1 an. Les valeurs de  $\chi$  au départ sont toutes comprises entre 60 et 70  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  quel que soit l'échantillon. Au bout d'un an les valeurs de  $\chi$  sont plus élevées pour les échantillons post-haldes ( $\sim 165 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) que pour ceux localisés avant les haldes ( $\sim 135 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) alors que la conductivité au niveau des haldes est d'environ 280  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Les conductivités les plus élevées sont donc mesurées au niveau de l'échantillon AUS1 (PK 1,18) ce qui indique une remobilisation des EM plus importante.

A pH 2 l'évolution de  $\chi$  est opposée avec des valeurs très élevées (entre 4000 et 5000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) en début d'expérience pour tous les échantillons, conductivité qui diminue après une semaine et qui se stabilise vers des valeurs aux alentours de 1260  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  jusqu'en fin d'expérience. On relargue donc beaucoup d'EM très rapidement avant d'atteindre un équilibre. A contrario de ces expériences à pH 5,5 l'échantillon AUS1 ne relargue pas plus d'EM avec des conductivités du même ordre de grandeur que les autres échantillons.

Pour ce qui est des valeurs de pH, à pH 5,5, les échantillons situés avant les haldes conservent des valeurs proches de celles fixées au départ, entre 5,6 et 5,9 alors qu'au delà des haldes les valeurs de pH augmentent d'au moins une unité pH en moyenne pour AUS5 (6,5) et pour AUS7 (6,7) (PK 1,3 et 6,5 respectivement). On remarque que pour l'échantillon AUS3 (affluent PK 1,03) le pH est tamponné à une valeur moyenne de 6,3 dès le début des expériences et sur toute la durée. Pour tous les échantillons sauf AUS1 (haldes PK 1,18), le pH montre une variation positive à 90 jours puis une légère variation négative à 158 jours (5 ½ mois). Le pH pour l'échantillon AUS1 (haldes PK 1,18) suit un pseudo-équilibre sur toute la durée à 5,9.

A pH 2, les écarts entre les valeurs initiales et les valeurs finales sont beaucoup plus importantes avec une augmentation des valeurs de pH de 1,5 unité en moyenne quel que soit l'échantillon. Seul l'échantillon prélevé à proximité des haldes montre une augmentation très élevée du pH de 2,8 unités avec pH = 4,9. Cela est attribué au tamponnage du pH par les carbonates en présence dans cet échantillon. Quelle que soit la valeur de pH initiale l'évolution de celui-ci n'est pas linéaire. On

observe une allure identique des courbes de pH pour tous les échantillons avec une augmentation du pH sur la 1<sup>ère</sup> semaine, puis le pH est stable pour augmenter soudainement à 90 jours. Ce pic est suivi d'un plateau sur le reste de l'année sauf à environ 6 mois où l'on note une diminution d'environ 0,5 unité pH par rapport à la valeur de pseudo-équilibre.

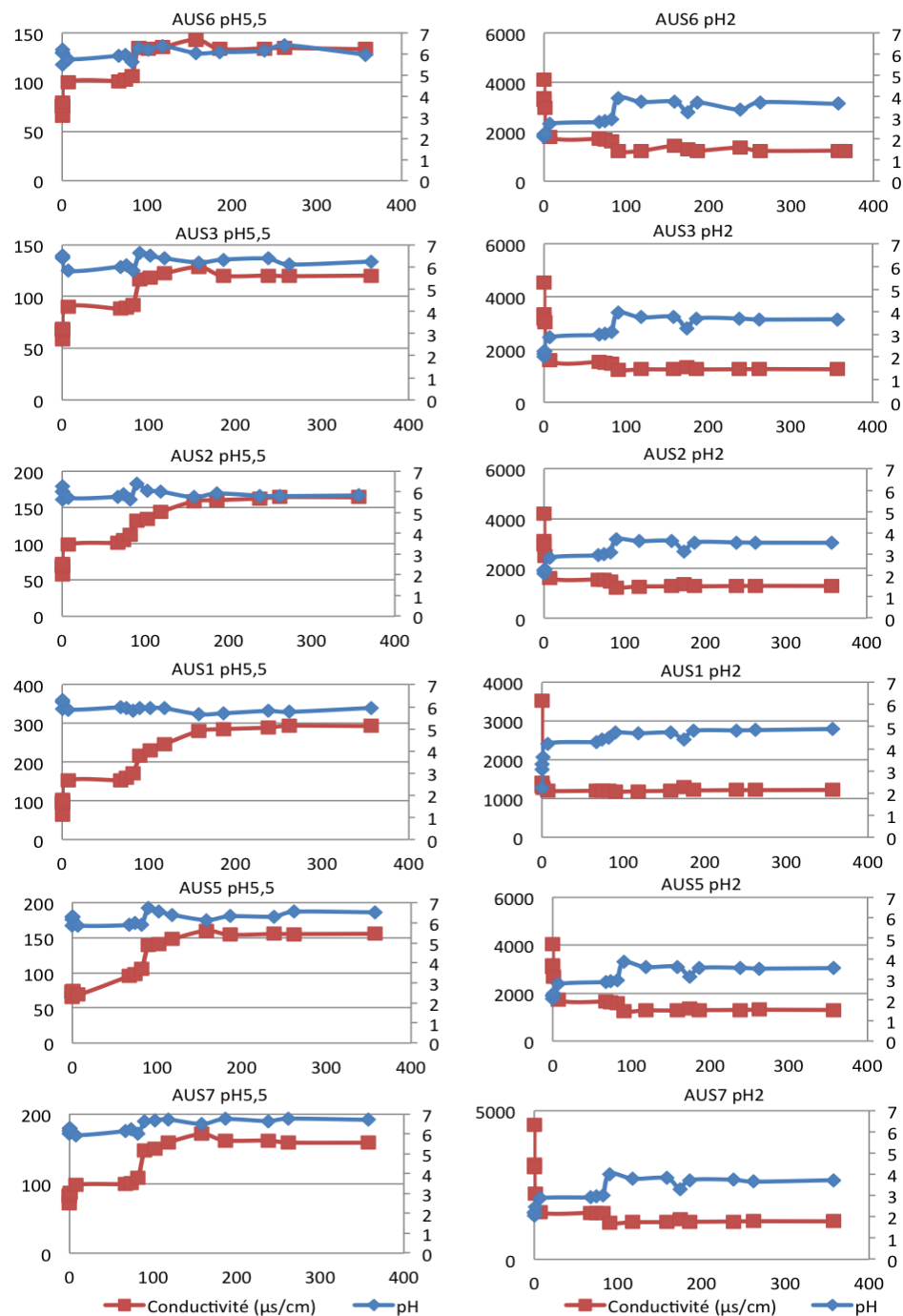


Figure 44 : Evolution du pH et du Eh au cours des expériences de lixiviation sur une année pour les échantillons du district d'Auzelles. Les résultats pour les divers échantillons sont présentés de l'amont vers l'aval.

En comparant le relargage à pH 5,5 et à pH 2, on s'aperçoit que les concentrations sont plus élevées pour pH 2 ce qui est attendu puisque l'acidité favorise le plus souvent la mobilité des EM par désorption voire par solubilisation selon les phases concernées. A pH 5 tous les EM d'intérêt sont détectés dans les lixiviats excepté Ag pour lequel presque tous les sédiments ne relarguent pas Ag ou dans des concentrations non détectables sauf pour AUS1 (0,06 µg/L) et AUS7 (0,07 µg/L). Il n'est donc pas représenté en Figure 45a. A pH 2 Ag est plus mobilisé (Figure 45b). Deux éléments montrent cependant des comportements différents, As et Sb. Les concentrations de ces deux éléments à pH 2 sont plus faibles qu'à pH 5,5 (Tableau 26 et Figure 45). On relargue donc plus d'As et Sb à pH 5,5 qu'à pH 2. De même les concentrations les plus élevées quelle que soit la valeur de pH sont mesurées au niveau des haldes de mine (AUS1, PK 1,18 km) excepté pour As et Sb où les concentrations sont les plus faibles. Cette dernière observation peut également être faite pour Fe à pH 2 puisqu'au niveau de ce point Fe n'est pas détectable dans les lixiviats. Le fait que l'on relargue plus au niveau des haldes s'explique principalement par les teneurs initiales plus élevées dans ces échantillons par rapport aux autres sédiments. Les éléments Ag, Cd, Mn, Pb et Zn présentent le même comportement de l'amont vers l'aval avec un maximum de ces éléments relargués pour les sédiments prélevés à proximité de haldes (Figure 45). Leurs concentrations sont entre 10 et 1000 fois plus importantes à pH 2 qu'à pH 5,5. Quel que soit le scénario envisagé, ces tests tendent à montrer que les EM présents dans les sédiments impactent négativement la qualité de l'eau.

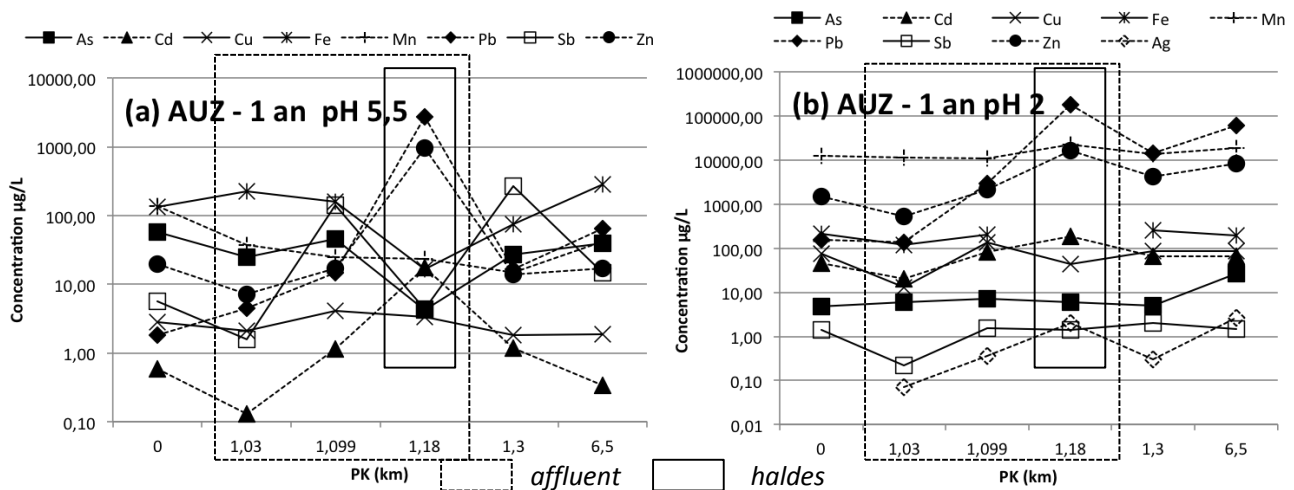


Figure 45 : Evolution des concentrations des EM mesurées dans les lixiviats des échantillons d'Auzelles non broyés après une année pour des solutions à pH 5,5 (a) et 2 (b). Les courbes en pointillés soulignent des tendances similaires.

### **I.1.2 Effet du rapport Solide-Liquide S/L**

Afin de tester l'influence du ratio S/L sur la mobilité des EM pour des valeurs de pH proches de celles des sites étudiés (EMQ pH = 6,8), des tests de lixiviation en batch ont été réalisées selon les protocoles normés NF EN 12457 - 2 et NF EN 12457 - 3 (cf Chap. 2) pour des ratios S/L 1/10 et 2-8/10 respectivement et des temps de contact de 24h sur sédiment < 2 mm. Il est recommandé de présenter les résultats des normes en mg/kg de matière sèche mais nous avons choisi de présenter également les concentrations dans les lixiviats à la fin de ces tests.

Les résultats des tests NF EN 12457 - 2 montrent un comportement atypique de As par rapport aux autres EM. Il est l'un des EM les plus relargués notamment pour l'échantillon le plus amont (représentant le fond géochimique) avec 1,1 mg/kg d'As remobilisé ce qui traduit une participation du fond géochimique à la dispersion de ce métalloïde. Cependant aucun impact notable n'est observé pour l'échantillon au niveau des stériles a contrario des autres EM même si les quantités relarguées restent parmi les plus élevées pour cet échantillon avec environ 0,65 mg/kg d'As. Pour les autres EM, Mn et Ag présentent un comportement opposé sur tous les échantillons du linéaire alors que Cd, Cu, Pb, Sb et Zn suivent la même tendance. Quant à Fe, les échantillons le long du Miodet montrent un relargage progressif avec un maximum des concentrations au niveau des haldes puis une diminution régulière des quantités relarguées. Il est intéressant de noter que si les maxima des quantités relarguées le sont majoritairement pour l'échantillon PK 1,18 - AUS1, l'échantillon du point le plus aval PK 6,5 (AUS7) relargue des quantités similaires en As, Pb, Zn et encore très élevées pour Mn alors que le point aval à proximité des haldes, PK 1,3 (AUS5) relargue moins (Figure 46 & Tableau 24). Même éloignés des haldes les sédiments du Miodet peuvent encore être à l'origine d'une remobilisation des EM impactant la qualité du milieu.

D'une façon générale au bout de 24 heures les EM sont donc mobilisés avec des concentrations dans les lixiviats toutes au-dessus des PNEC ou NQE réglementaires pour une dureté des eaux faible et qui indiquent selon les seuils SEQ-eau pour Zn une perturbation légère à modérée, pour As, Cd et Pb une perturbation moyenne à significative –il est à noter que pour As cela concerne des échantillons différents de ceux pour Pb et Zn - et enfin une perturbation significative pour Cu (cf Chap. 2). Seul l'échantillon le plus en amont (PK 0-AUS6) n'est pas concerné par ces impacts sauf pour As.

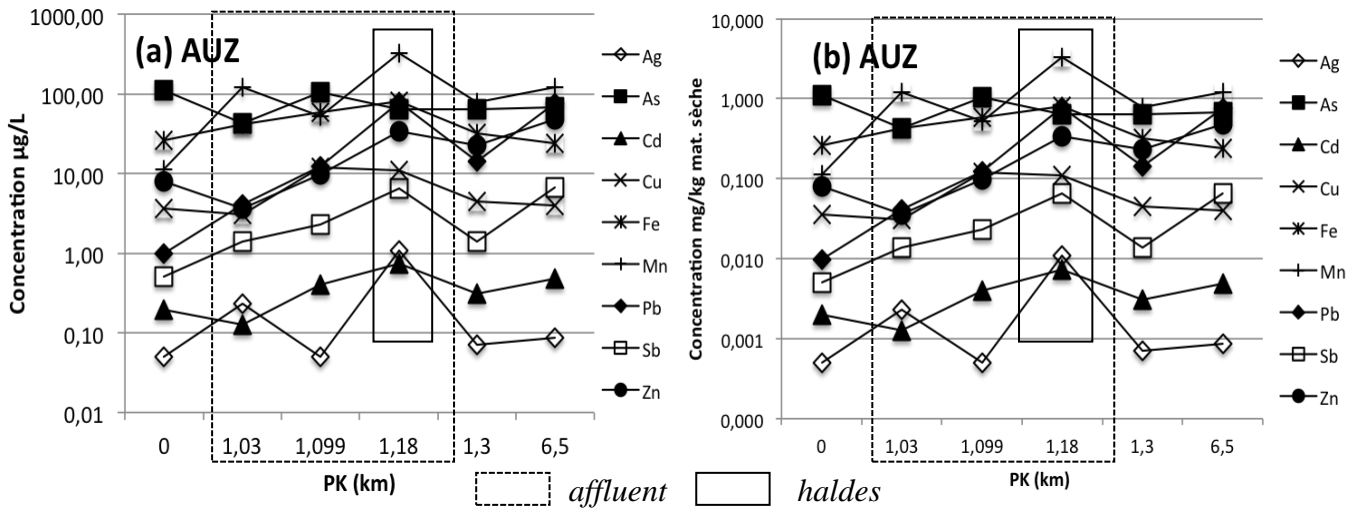


Figure 46 : (a) Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) des EM mesurés dans les lixiviats des tests de conformité NF EN 12457-2 (24h, S/L=1/10, non broyé, EMQ) pour les sédiments d'Auzelles de l'amont vers l'aval et (b) concentrations en mg/kg de matière sèche calculées pour ces tests.

Les concentrations métalliques trouvées dans les éluats des deux étapes successives du protocole normé NF EN 12457-3 sont présentées dans la figure xx et les quantités des EM relargués exprimées en mg/kg de matière sèche dans le Tableau 24. Pour le ratio S/L = 1/2, les tests ont été réalisés en duplicats mais l'analyse par ICP-MS des lixiviats a été faite sur un échantillon composite, le volume d'éluat récupéré étant trop faible. En général, les allures des graphes montrent que le taux de relargage est plus important quand le ratio S/L est élevé malgré un temps de contact plus court, les concentrations étant presque tout le temps deux fois plus élevées pour S/L = 1/2 pour tous les échantillons et tous les EM. Malgré tout la tendance de comportement des éléments reste la même que celle décrite pour le test précédent NF EN 12457-2 même si les quantités d'EM relarguées sont toujours plus élevées pour le test NF EN 12457-3 (Tableau 24).

Il ressort que le fractionnement des ratios augmente de presque 10 fois la lixiviation des éléments comme par exemple pour Pb puisque les concentrations obtenues à partir des sédiments les plus en aval des haldes (PK 6,5 – AUS7) sont 10 fois supérieures aux valeurs du seuil de plus mauvaise qualité du SEQ-eau. D'une manière générale, les concentrations relarguées au bout de 24h sont supérieures aux valeurs de référence. Au niveau d'Auzelles, l'influence des haldes est très importante pour tous les EM excepté As et Fe. En effet, à AUS1 (PK 1,18) les quantités relarguées sont 2 (Cu) à 200 (Ag) fois plus élevées par rapport au fond géochimique local représenté par l'échantillon au PK 0-AUS6.



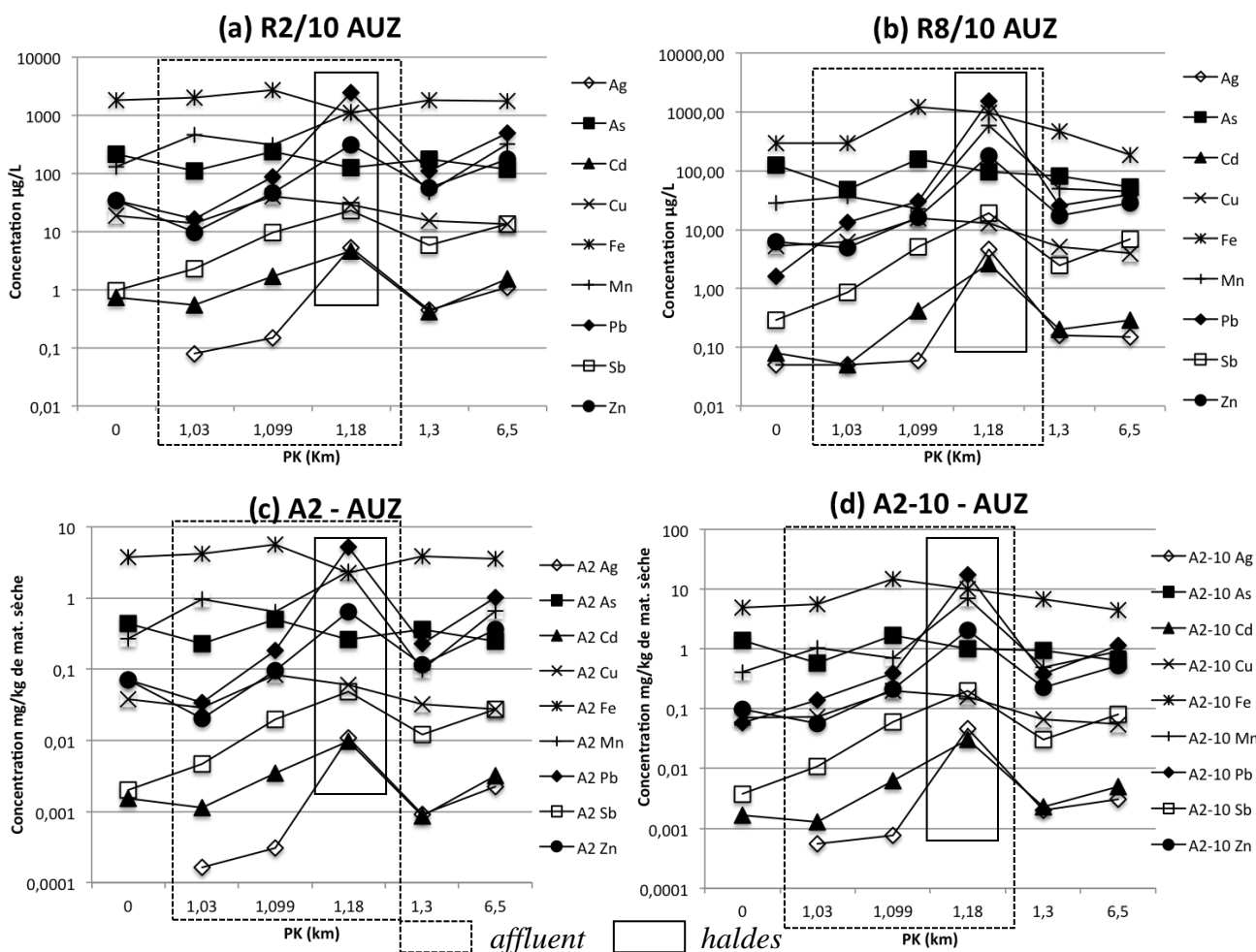


Figure 47 : Résultats des tests de conformité NF EN 12457-3 sur les échantillons du district d'Auzelles avec (a) et (b) Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) des EM mesurés dans les lixiviats des batchs fractionné en (a) étape 1,  $S/L = 1/2$  temps de contact 6h et (b) étape 2,  $S/L = 1/8$ , temps de contact 18 h ; (c) et (d) Concentrations en mg/kg de matière sèche pour (c) A2, quantité de EM lixivié à partir des échantillons secs pour  $L/S = 2$  et (d) A2-10, le relargage cumulé pour un  $L/S$  cumulé de 10.

Tableau 24: Concentrations d'EM relargués en mg/kg de matière sèche obtenues pour les sédiments d'Auzelles à partir des essais de conformité NF EN 12457-2 (24h, S/L=1/10, non broyé, EMQ) et NF EN 12457-3 avec la première étape A2 = 2/10 et les quantités cumulées en fin de tests A2-10 = 1. Les échantillons en italique correspondent aux affluents. Les zones en grisé indiquent la proximité des haldes.

PK	Etape	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
<i>mg/kg de matière sèche</i>										
<b>NF EN 12457-2</b>										
<b>0</b>	R10 AUS6	0.001	1.108	0.002	0.036	0.262	0.112	0.010	0.005	0.079
<i>1.03</i>	<i>R10 AUS3</i>	<i>0.002</i>	<i>0.423</i>	<i>0.001</i>	<i>0.030</i>	<i>0.421</i>	<i>1.211</i>	<i>0.041</i>	<i>0.014</i>	<i>0.036</i>
<i>1.099</i>	<i>R10 AUS2</i>	<i>0.001</i>	<i>1.055</i>	<i>0.004</i>	<i>0.121</i>	<i>0.585</i>	<i>0.524</i>	<i>0.125</i>	<i>0.023</i>	<i>0.097</i>
<b>1.18</b>	<i>R10 AUS1</i>	<i>0.011</i>	<i>0.647</i>	<i>0.007</i>	<i>0.109</i>	<i>0.813</i>	<i>3.289</i>	<i>0.778</i>	<i>0.065</i>	<i>0.339</i>
<b>1.3</b>	R10 AUS5	0.001	0.642	0.003	0.045	0.316	0.792	0.144	0.014	0.230
<b>6.5</b>	R10 AUS7	0.001	0.678	0.005	0.040	0.240	1.217	0.755	0.066	0.478
<b>NF EN 12457-3</b>										
<b>0</b>	A2 AUS6	L.D.	0.4393	0.0015	0.0379	3.7169	0.2663	0.0703	0.0020	0.0703
<i>1.03</i>	<i>A2 AUS3</i>	<i>0.0002</i>	<i>0.2282</i>	<i>0.0011</i>	<i>0.0286</i>	<i>4.1386</i>	<i>0.9601</i>	<i>0.0338</i>	<i>0.0047</i>	<i>0.0202</i>
<i>1.099</i>	<i>A2 AUS2</i>	<i>0.0003</i>	<i>0.4938</i>	<i>0.0035</i>	<i>0.0834</i>	<i>5.5958</i>	<i>0.6327</i>	<i>0.1810</i>	<i>0.0198</i>	<i>0.0958</i>
<b>1.18</b>	<i>A2 AUS1</i>	<i>0.0109</i>	<i>0.2590</i>	<i>0.0097</i>	<i>0.0604</i>	<i>2.2576</i>	<i>2.3657</i>	<i>5.1389</i>	<i>0.0478</i>	<i>0.6358</i>
<b>1.3</b>	A2 AUS5	0.0009	0.3653	0.0009	0.0322	3.8019	0.0992	0.2285	0.0121	0.1156
<b>6.5</b>	A2 AUS7	0.0022	0.2457	0.0032	0.0275	3.5667	0.6563	1.0251	0.0275	0.3647
<b>0</b>	A2-10 AUS6	L.D.	1.3737	0.0016	0.0701	4.8903	0.4117	0.0578	0.0038	0.0986
<i>1.03</i>	<i>A2-10 AUS3</i>	<i>0.0005</i>	<i>0.5741</i>	<i>0.0013</i>	<i>0.0741</i>	<i>5.6010</i>	<i>1.0219</i>	<i>0.1393</i>	<i>0.0109</i>	<i>0.0567</i>
<i>1.099</i>	<i>A2-10 AUS2</i>	<i>0.0008</i>	<i>1.7017</i>	<i>0.0063</i>	<i>0.1969</i>	<i>14.6707</i>	<i>0.7073</i>	<i>0.3982</i>	<i>0.0592</i>	<i>0.2135</i>
<b>1.18</b>	<i>A2-10 AUS1</i>	<i>0.0471</i>	<i>1.0104</i>	<i>0.0304</i>	<i>0.1585</i>	<i>9.8313</i>	<i>6.8717</i>	<i>17.1004</i>	<i>0.1973</i>	<i>2.0308</i>
<b>1.3</b>	A2-10 AUS5	0.0020	0.9533	0.0023	0.0667	6.7033	0.4926	0.3790	0.0300	0.2284
<b>6.5</b>	A2-10 AUS7	0.0030	0.6368	0.0050	0.0554	4.4300	0.9037	1.1487	0.0797	0.5328

### 1.1.3 Effet de la granulométrie

Pour étudier l'effet de la granulométrie sur le relargage des EM, des tests statiques ont été réalisés sur des sédiments non broyés (fraction < 2 mm) et des sédiments broyés (fraction < 100 µm). Globalement quel que soit l'échantillon et l'élément considéré, les sédiments broyés sont plus réactifs et relarguent plus d'EM ce qui est normal puisque l'on augmente la surface spécifique. On observe cependant que la différence dans le relargage entre les sédiments broyés et non broyés est moins importante pour les échantillons au niveau des haldes comme on peut le voir très nettement pour Pb avec environ 1000 µg/L relargué (soit 10 mg/kg) et cela se vérifie aussi pour As, Cd, Cu, Mn et Zn (Figure 48 & Tableau 25). On note aussi que la différence de quantité de Cd, Mn, Pb et Zn relarguée est beaucoup plus importante entre les tests sur sédiments broyés et non broyés pour les échantillons les plus amont et aval (PK 0-AUS6 et PK 6,5-AUS7), et que l'échantillon le plus en aval (AUS7) relargue le plus quand on considère des sédiments broyés. Lorsque l'on considère les

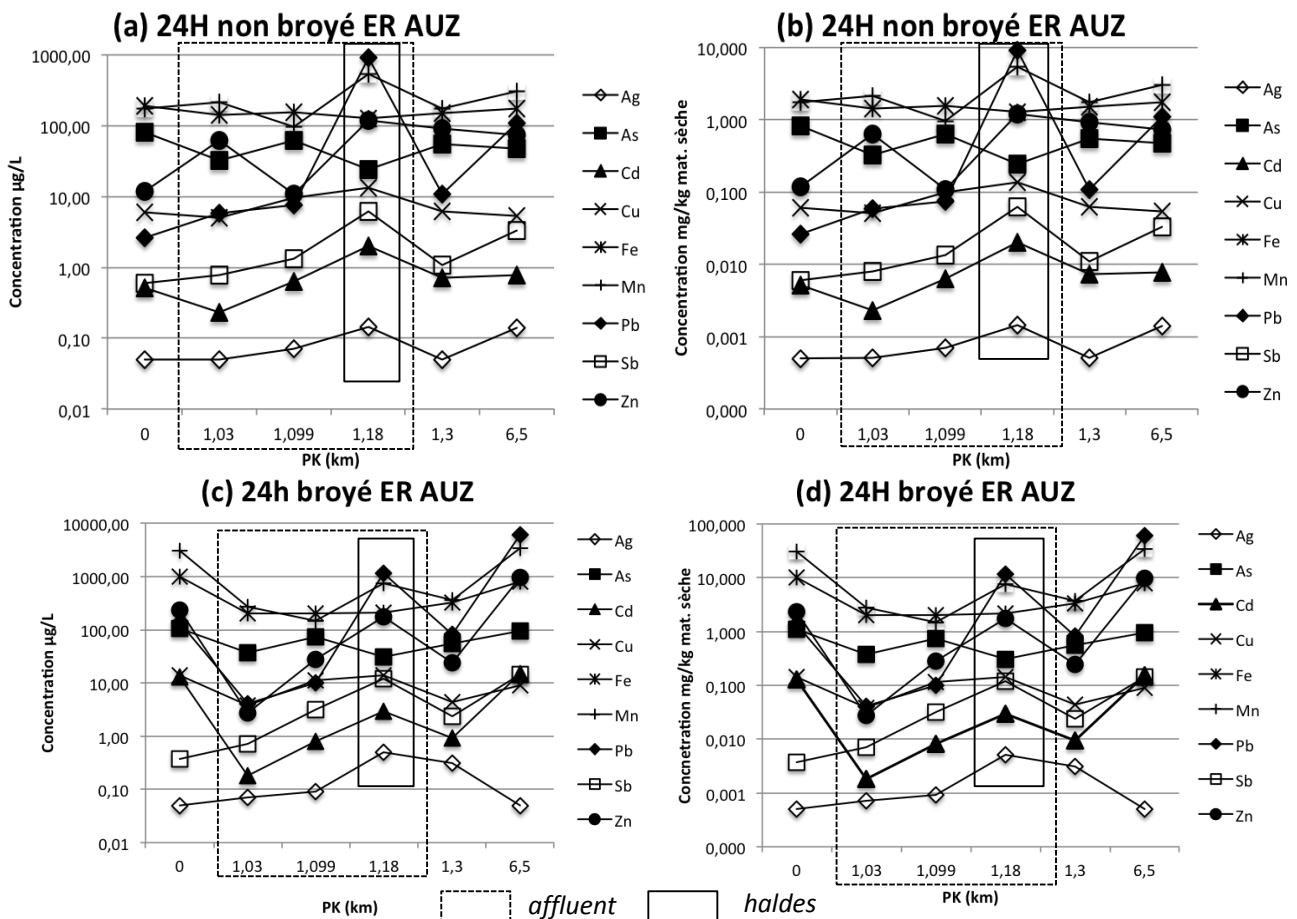
sédiments non broyés c'est l'échantillon à proximité des stériles (PK 1,18 – AUS1) qui relargue le plus pour tous les EM sauf pour As et Fe. On note aussi que le broyage des sédiments n'a qu'un infime effet sur la désorption de Ag, As et Cu, Sb.

Tableau 25 Quantités d'EM relargués après 24H dans de l'eau milli-Q, pour un ratio 1/10 et des sédiments broyés ou bruts (< 2mm) du Miodet. Les résultats sont exprimés en mg/kg de matière sèche et en % d'élément relargué par rapport aux concentrations initiales mesurées dans les sédiments (teneurs totales). Les échantillons en italique correspondent aux affluents. Les zones en grisé sont des zones à proximité des haldes.

PK	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn	
<b>Echantillons broyés</b>										
<b>mg/kg</b>										
<b>0</b>	AUS6	0,001	1,082	0,128	0,141	10,160	30,557	1,359	0,004	2,321
<i>1,03</i>	<i>AUS3</i>	<i>0,001</i>	<i>0,369</i>	<i>0,002</i>	<i>0,038</i>	<i>2,042</i>	<i>2,757</i>	<i>0,041</i>	<i>0,007</i>	<i>0,027</i>
<i>1,099</i>	<i>AUS2</i>	<i>0,001</i>	<i>0,743</i>	<i>0,008</i>	<i>0,114</i>	<i>2,013</i>	<i>1,484</i>	<i>0,100</i>	<i>0,032</i>	<i>0,278</i>
<i>1,18</i>	<i>AUS1</i>	<i>0,005</i>	<i>0,307</i>	<i>0,029</i>	<i>0,141</i>	<i>2,134</i>	<i>7,605</i>	<i>11,487</i>	<i>0,120</i>	<i>1,776</i>
<b>1,3</b>	AUS5	0,003	0,558	0,009	0,044	3,291	3,643	0,832	0,024	0,244
<b>6,5</b>	AUS7	0,001	0,966	0,152	0,090	7,970	34,418	61,517	0,144	9,852
<b>% relargué / C° totale</b>										
<b>0</b>	AUS6	L.D.	0,8	32,1	1,3	0,1	13,2	6,0	0,7	4,9
<i>1,03</i>	<i>AUS3</i>	<i>L.D.</i>	<i>0,3</i>	<i>0,9</i>	<i>0,7</i>	<i>0,0</i>	<i>0,9</i>	<i>0,2</i>	<i>0,7</i>	<i>0,1</i>
<i>1,099</i>	<i>AUS2</i>	<i>0,0</i>	<i>0,1</i>	<i>0,2</i>	<i>0,3</i>	<i>0,0</i>	<i>0,5</i>	<i>0,0</i>	<i>0,1</i>	<i>0,0</i>
<i>1,18</i>	<i>AUS1</i>	<i>0,8</i>	<i>0,1</i>	<i>2,4</i>	<i>0,6</i>	<i>0,0</i>	<i>1,4</i>	<i>6,1</i>	<i>2,9</i>	<i>1,6</i>
<b>1,3</b>	AUS5	0,3	0,3	1,3	0,3	0,0	1,2	0,2	1,7	0,3
<b>6,5</b>	AUS7	0,0	0,7	19,0	0,8	0,1	11,1	5,2	2,8	6,0
<b>Echantillons non broyés</b>										
<b>mg/kg</b>										
<b>0</b>	AUS6	0,001	0,819	0,005	0,060	1,899	1,752	0,026	0,006	0,120
<i>1,03</i>	<i>AUS3</i>	<i>0,001</i>	<i>0,329</i>	<i>0,002</i>	<i>0,050</i>	<i>1,438</i>	<i>2,133</i>	<i>0,058</i>	<i>0,008</i>	<i>0,629</i>
<i>1,099</i>	<i>AUS2</i>	<i>0,001</i>	<i>0,628</i>	<i>0,006</i>	<i>0,098</i>	<i>1,542</i>	<i>0,960</i>	<i>0,075</i>	<i>0,014</i>	<i>0,109</i>
<i>1,18</i>	<i>AUS1</i>	<i>0,001</i>	<i>0,243</i>	<i>0,020</i>	<i>0,136</i>	<i>1,284</i>	<i>5,424</i>	<i>9,131</i>	<i>0,062</i>	<i>1,182</i>
<b>1,3</b>	AUS5	0,001	0,554	0,007	0,062	1,500	1,768	0,110	0,011	0,911
<b>6,5</b>	AUS7	0,001	0,476	0,008	0,053	1,759	3,045	1,100	0,033	0,737
<b>% relargué / C° totale</b>										
<b>0</b>	AUS6	L.D.	0,6	1,3	0,5	0,0	0,8	0,1	1,2	0,3
<i>1,03</i>	<i>AUS3</i>	<i>L.D.</i>	<i>0,3</i>	<i>1,2</i>	<i>0,9</i>	<i>0,0</i>	<i>0,7</i>	<i>0,2</i>	<i>0,8</i>	<i>1,4</i>
<i>1,099</i>	<i>AUS2</i>	<i>0,0</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,2</i>	<i>0,0</i>	<i>0,3</i>	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>
<i>1,18</i>	<i>AUS1</i>	<i>0,2</i>	<i>0,1</i>	<i>1,7</i>	<i>0,6</i>	<i>0,0</i>	<i>1,0</i>	<i>4,9</i>	<i>1,5</i>	<i>1,1</i>
<b>1,3</b>	AUS5	0,1	0,3	1,0	0,4	0,0	0,6	0,0	0,8	1,0
<b>6,5</b>	AUS7	0,0	0,3	1,0	0,5	0,0	1,0	0,1	0,6	0,4

Enfin l'allure des courbes représentant l'évolution des quantités relarguées des EM au sein des divers échantillons n'est pas toujours la même selon qu'ils sont broyés ou non (Figure 48) comme c'est le cas pour l'échantillon au PK 1,3-AUS5 pour Ag beaucoup plus libéré pour des sédiments broyés.

Pour les tests sur sédiments broyés on observe que Pb est le seul élément à être uniformément remobilisé en solution à partir des divers échantillons sur tout le cours d'eau de l'amont vers l'aval (~ 6% de Pb/Pb<sub>tot</sub> en AUS6, 1 et 7) (Tableau 25). Il est parmi les EM les plus mobiles ici avec Cd (max. 32%/Cd<sub>tot</sub>), Mn (max. 13,2%/Mn<sub>tot</sub>) et Zn (max. 6%/Zn<sub>tot</sub>). L'uniformité dans le relargage des EM le long du cours d'eau de l'amont vers l'aval est plus souvent observé sur sédiments non broyés comme cela est le cas pour Cd, Cu, Mn. Enfin quel que soit la granulométrie Fe est l'élément le moins mobile. On remarque toutefois que les pourcentages relargués par rapport aux échantillons de départ restent faibles le plus souvent moins de 1% de chacun des EM étudié est relargué. Ceci étant, même sur des échantillons bruts qui relarguent moins d'EM, les concentrations remobilisées induisent un impact très significatif sur la qualité de l'eau.



#### **I.1.4 Quantités relarguées en fonction du temps**

En nous appuyant sur les résultats précédents nous avons réalisé des tests de lixiviation sur des périodes de 24h, 1 mois, 3 mois et 6 mois en choisissant les conditions qui permettaient d'accélérer les cinétiques de réaction et d'avoir une meilleure prospective de l'évolution de la mobilité des EM sur le long terme. Pour ce faire, nous avons choisi de réaliser ces tests sur des échantillons broyés et de travailler avec un ratio S/L = 1/10. Le lixiviant choisi est l'eau de rivière du Miodet avec un pH = 7,6. Les allures des courbes de remobilisation sont comparées entre elles au cours du temps pour chacun des échantillons et pour chacun des EM (Figure 49). Les courbes sont étendues à un an qui correspondent aux essais de lixiviation à pH 5,5 afin de pouvoir appréhender les teneurs aux diverses échéances même si l'on ne peut comparer strictement ces données entre elles. Les concentrations totales mesurées dans les lixiviats pour tous ces éléments sont rapportées dans le Tableau 26. Ag n'est pas représenté car les concentrations dans les lixiviats sont souvent sous la limite de détection.

Si l'on considère maintenant les concentrations d'EM relargués dans les lixiviats sur des périodes d'une année, en système fermé, le relargage le plus important est observé après 1 jour d'essai pour tous les éléments et tous les échantillons sauf pour Sb (seul l'échantillon AUS1 montre un relargage plus élevé après 24h). Ainsi on observe :

- Pour As, après un maximum des concentrations relarguées à 1 jour, les concentrations ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la durée des batchs. Sur 6 mois on remarque un pic des concentrations pour AUS2 (affluent – PK 1,18 km) à 7 jours. On note aussi des concentrations qui augmentent significativement à 3 mois pour les échantillons AUS6 (PK0), 7 (PK 6,5) et 1 (PK 1,18) pour diminuer de nouveau à plus longue échéance. L'échantillon qui relargue le plus d'As est AUS6 (fond géochimique PK 0) sur l'ensemble des durées.
- Concernant Fe, les concentrations relarguées diminuent progressivement après le 1<sup>er</sup> jour jusqu'à 6 mois. Les valeurs à un an sont plus élevées qu'à 6 mois. Fe est d'une façon générale un des EM les moins mobiles notamment pour les échantillons des affluents (AUS2 – PK 1,18 & 3 – PK 1,03).
- Sb est le seul élément à montrer un comportement différent puisque les concentrations maximales mesurées ne le sont pas à 1 jour. Les concentrations de tous les éléments ont tendance à augmenter sur la 1<sup>ère</sup> semaine. Les concentrations maximales relarguées concernent l'échantillon AUS7 (le plus aval PK 6,5) à toutes les échéances mais les concentrations maximales sont mesurées à 6 mois. Si l'on étudie les valeurs à 1 an on note que les concentrations pour cet échantillon diminuent par la suite comme pour AUS1 (haldes

PK 1,18) et AUS3 (affluent PK 1,03). Les échantillons AUS2, 5 et 6 quant à eux montrent des concentrations en Sb dans les lixiviats plus élevées un an a contrario des autres échantillons.

- Pour Mn, après le 1<sup>er</sup> jour de test, les concentrations diminuent très nettement après 7 jours d'expérience pour les échantillons représentant le bruit de fond géochimique (AUS6) et les affluents du Miodet (AUS3 et AUS2) alors que les échantillons sur le Miodet à partir des haldes, AUS1 (PK 1,18), 5 (PK 1,3) et 7 (PK 6,5) montrent des concentrations qui ont tendance à stagner ou à diminuer très légèrement. Après 1 mois les concentrations de tous les EM diminuent sauf pour AUS1 pour lequel les concentrations relarguées continuent à augmenter. De 3 à 6 mois les concentrations relarguées restent relativement stables alors qu'elles sont supérieures à 1 an. C'est l'échantillon AUS1 (halde PK 1,18) qui relargue le plus de Mn.
- Concernant Pb, l'échantillon AUS1 (à proximité des stériles PK 1,18) montre un comportement atypique puisque les concentrations relarguées augmentent depuis le jour 1 jusqu'à un an avec un maximum à 6 mois alors que l'échantillon AUS7 (PK 6,5) a un comportement tout à fait antagoniste (diminution régulière des concentrations relarguées). Le pic à 6 mois des concentrations en Pb est observable également pour l'échantillon AUS5 (aval immédiat des haldes PK 1,3). Les concentrations mesurées dans les lixiviats dans l'échantillon AUS1 (halde PK 1,18) sont nettement plus élevées (facteur 10 à 100) qu'au niveau de tous les autres échantillons.



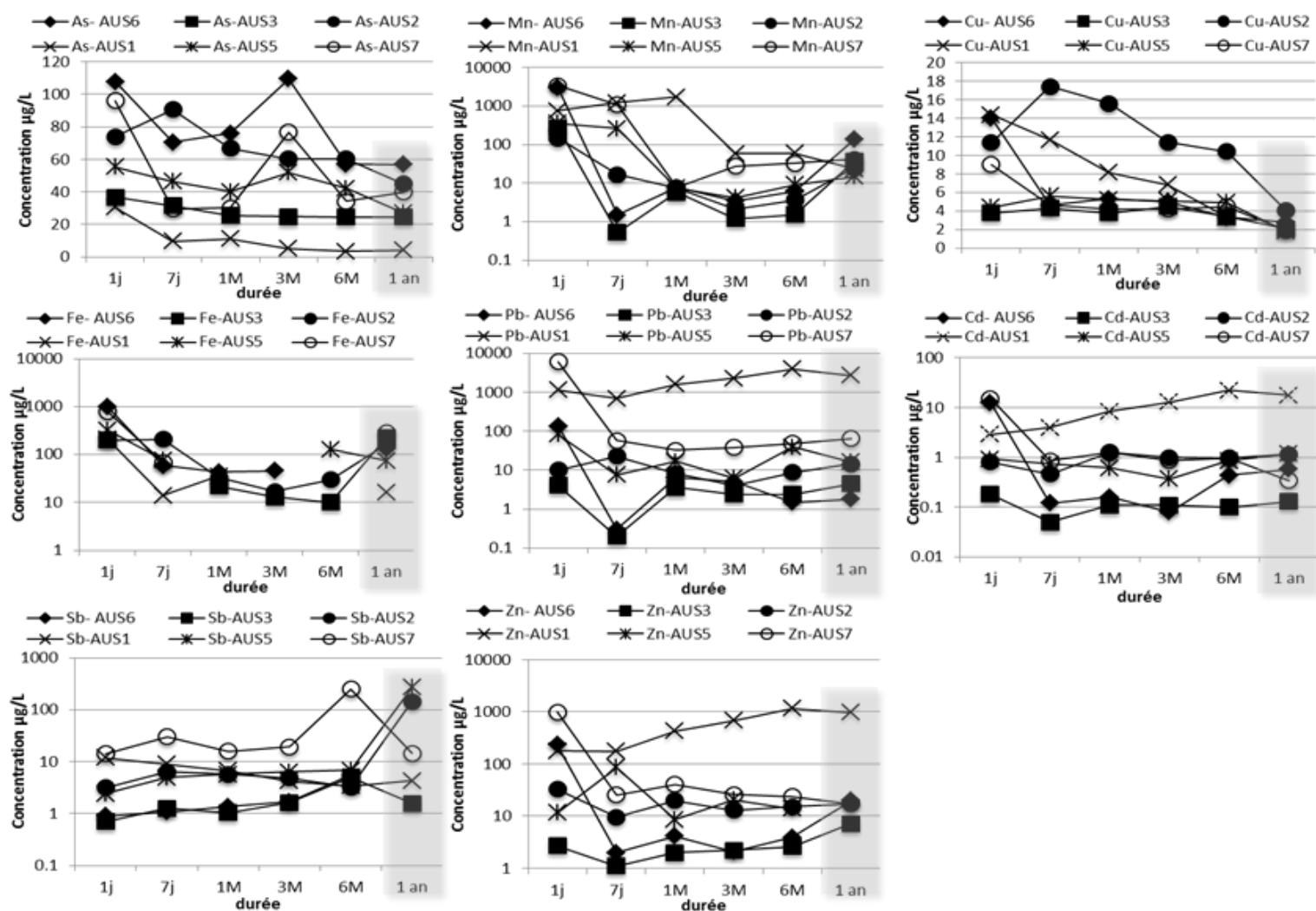


Figure 49: Evolution au cours du temps des concentrations en EM (µg/L) dans les lixiviats de chaque échantillon d'Auzelles au cours des tests de lixiviation en mode statique à différentes échéances de temps : 7 jours, 1 mois, 3 mois et 6 mois avec l'eau de la rivière du Miodet (pH = 7,6) et un rapport S/L = 1/10. Les concentrations à 1 an correspondent aux résultats des tests à pH 5,5, S/L = 1/10 et sont données à titre indicatif.



- Pour Zn et Cd, le comportement des échantillons est le même que pour Pb. Cependant pour Zn, les échantillons AUS2 (affluent à proximité des haldes PK 1,18) et AUS5 (aval immédiat des haldes, PK 1,3) ont un comportement contraire à celui de Pb. L'échantillon AUS1 reste celui à partir duquel Cd et Zn sont les plus remobilisés.
- En ce qui concerne Cu, seul AUS2 (affluent PK 1,18) voit les concentrations relarguées augmenter entre 1 et 7 jours puis diminuer jusqu'à 1 an. Pour tous les autres EM les concentrations maximales mesurées le sont à 1 jour puis elles diminuent progressivement jusqu'à 1 an. L'échantillon AUS2 est celui à partir duquel Cu est la plus relargué.

On peut donc d'après ces observations assumer que la source de Cu dans les eaux du Miodet n'est pas liée à la présence des haldes. Cela est aussi vrai pour As qui est le plus remobilisé à partir de l'échantillon représentant le fond géochimique. Les quantités maximales relarguées pour Cd, Mn, Pb et Zn sont liées à la présence des haldes. Cela semble également le cas pour Sb.

Tableau 26 : Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) en EM mesurées dans les lixiviats des échantillons d'Auzelles broyés avec un ratio R=1/10 après une année à pH 5,5 et 2, pour toutes les autres durées, avec les eaux du Miodet. Les échantillons en italique correspondent aux affluents. Les zones en grisé indiquent la proximité des haldes.

Sites	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
<b>24h</b>									
$\mu\text{g/L}$									
AUS6	0,05	107,7	12,77	14	1011	3040,84	135,2	0,37	231
<i>AUS3</i>	<i>0,07</i>	<i>36,7</i>	<i>0,18</i>	<i>3,8</i>	<i>203</i>	<i>274,14</i>	<i>4,1</i>	<i>0,71</i>	<i>2,7</i>
<i>AUS2</i>	<i>0,09</i>	<i>73,9</i>	<i>0,81</i>	<i>11,35</i>	<i>202</i>	<i>147,69</i>	<i>10</i>	<i>3,18</i>	<i>32,55</i>
<i>AUS1</i>	<i>0,505</i>	<i>30,55</i>	<i>2,9</i>	<i>14</i>	<i>212,5</i>	<i>754,82</i>	<i>1142,45</i>	<i>11,865</i>	<i>176,45</i>
AUS5	0,31	55,4	0,93	4,4	327	361,95	82,7	2,41	24,2
AUS7	0,05	96,1	15,14	9	793	3424,3	6120,5	14,35	980,2
<b>7 jours</b>									
AUS6	L.D.	70,4	0,12	4,6	59	1,51	0,3	0,91	2
<i>AUS3</i>	<i>L.D.</i>	<i>31,5</i>	<i>0,05</i>	<i>4,3</i>	<i>L.D.</i>	<i>0,53</i>	<i>0,2</i>	<i>1,27</i>	<i>1,1</i>
<i>AUS2</i>	<i>0,16</i>	<i>90,6</i>	<i>0,46</i>	<i>17,4</i>	<i>208</i>	<i>16,79</i>	<i>22,7</i>	<i>6,38</i>	<i>9,5</i>
<i>AUS1</i>	<i>0,12</i>	<i>9,63</i>	<i>3,94</i>	<i>14,37</i>	<i>14,00</i>	<i>1235,52</i>	<i>697,54</i>	<i>8,96</i>	<i>174,13</i>
AUS5	0,18	46,5	0,74	5,6	78	261,93	7,5	5	11,6
AUS7	0,09	29,6	0,85	4,6	69	1099,32	58,1	30,66	25,3
<b>1 mois</b>									
AUS6	L.D.	76,1	0,16	5,3	43	7,69	6,4	1,09	4,1
<i>AUS3</i>	<i>L.D.</i>	<i>25,6</i>	<i>0,11</i>	<i>3,8</i>	<i>22</i>	<i>5,83</i>	<i>3,6</i>	<i>1,05</i>	<i>2</i>
<i>AUS2</i>	<i>L.D.</i>	<i>66,9</i>	<i>1,27</i>	<i>15,6</i>	<i>33</i>	<i>7,66</i>	<i>8,2</i>	<i>5,76</i>	<i>19,9</i>
<i>AUS1</i>	<i>0,12</i>	<i>11,21</i>	<i>8,38</i>	<i>11,66</i>	<i>35,33</i>	<i>1716,87</i>	<i>1610,33</i>	<i>6,73</i>	<i>424,42</i>
AUS5	L.D.	40,30	0,61	5,20	L.D.	7,54	16,80	5,76	86,00
AUS7	L.D.	30,20	1,24	4,20	L.D.	7,83	32,70	16,02	40,60
<b>3 mois</b>									
AUS6	L.D.	109,4	0,08	5	46	3,53	5	1,38	2,1
<i>AUS3</i>	<i>L.D.</i>	<i>24,9</i>	<i>0,11</i>	<i>4,5</i>	<i>13</i>	<i>1,21</i>	<i>2,4</i>	<i>1,65</i>	<i>2,2</i>
<i>AUS2</i>	<i>L.D.</i>	<i>60,4</i>	<i>0,99</i>	<i>11,4</i>	<i>17</i>	<i>2,1</i>	<i>4</i>	<i>4,91</i>	<i>13</i>
<i>AUS1</i>	<i>0,1</i>	<i>5,1</i>	<i>12,8</i>	<i>8,1</i>	<i>L.D.</i>	<i>58,7</i>	<i>2305,4</i>	<i>4,2</i>	<i>680,6</i>
AUS5	L.D.	51,8	0,37	5,1	L.D.	4,26	6,3	6,38	8,6
AUS7	L.D.	76,7	0,88	4,2	L.D.	27,68	38,1	19,48	25,7
<b>6 mois</b>									
AUS6	L.D.	57,1	0,44	3,3	L.D.	6,2	1,5	1,7	3,9
<i>AUS3</i>	<i>L.D.</i>	<i>24,5</i>	<i>0,1</i>	<i>3,4</i>	<i>10</i>	<i>1,53</i>	<i>2,4</i>	<i>5,04</i>	<i>2,6</i>
<i>AUS2</i>	<i>0,06</i>	<i>60,25</i>	<i>0,99</i>	<i>10,4</i>	<i>30</i>	<i>3,675</i>	<i>8,75</i>	<i>3,225</i>	<i>15,2</i>
<i>AUS1</i>	<i>L.D.</i>	<i>3,57</i>	<i>22,27</i>	<i>6,84</i>	<i>L.D.</i>	<i>60,06</i>	<i>3949,35</i>	<i>3,40</i>	<i>1144,83</i>
AUS5	L.D.	42,3	0,86	4,9	128	9,25	39,6	6,85	20,4
AUS7	L.D.	34,2	0,96	4,5	L.D.	33,03	48,3	249,92	23,9
<b>1 an pH 5,5</b>									
AUS6	L.D.	56,8	0,58	2,8	132	137,72	1,8	5,58	19,7
<i>AUS3</i>	<i>L.D.</i>	<i>24,6</i>	<i>0,13</i>	<i>2,1</i>	<i>227</i>	<i>37,66</i>	<i>4,5</i>	<i>1,58</i>	<i>7,2</i>

AUS2	L.D.	45	1,15	4,1	161	24,87	14,6	143,46	17,1
AUS1	0,06	4,25	17,84	3,35	16,5	23,345	2736,55	4,675	965,9
AUS5	L.D.	27,1	1,17	1,8	74	14,81	16,3	270,64	13,8
AUS7	0,07	40	0,34	1,9	287	42,19	64,4	14,57	17,2
<b>1 an pH 2</b>									
AUS6	L.D.	4,80	44,86	76,40	216,00	12651,21	155,30	1,43	1527,70
AUS3	0,07	6,00	20,16	13,10	120,00	11452,05	137,80	0,22	528,00
AUS2	0,37	7,10	81,23	134,20	208,00	10795,99	2965,00	1,52	2118,60
AUS1	1,99	5,89	186,46	42,96	L.D.	22199,32	177440,29	1,40	16124,85
AUS5	0,30	5,10	64,41	85,20	252,00	13540,85	14178,50	2,03	4166,70
AUS7	2,71	26,70	66,85	86,30	195,00	18751,88	59861,60	1,47	8453,80

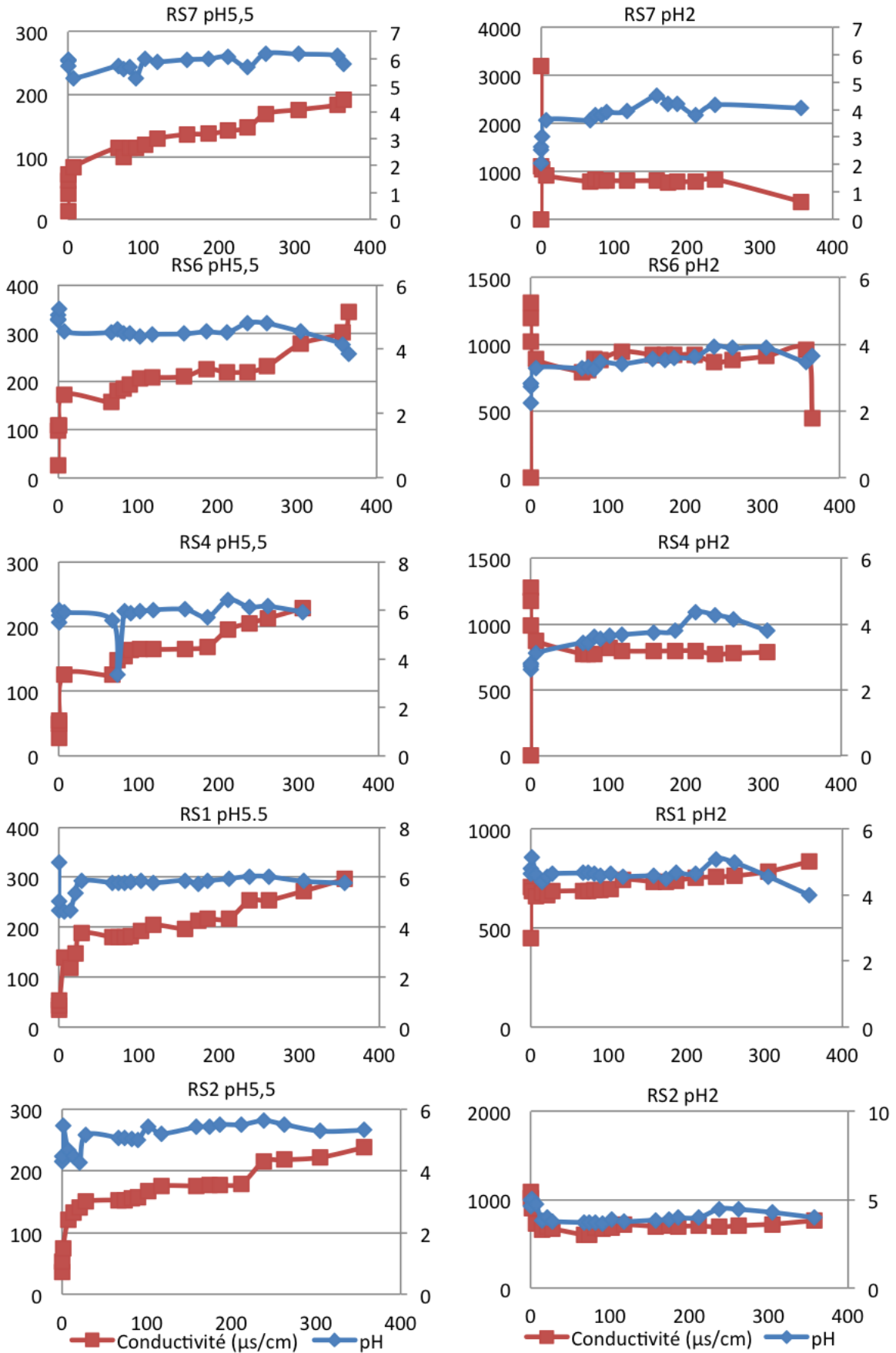
## **I.2 District de Pontgibaud**

### **I.2.1 Effet du pH sur la mobilité des EM**

L'évolution du pH et de la conductivité ( $\chi$ ,  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) au cours des tests sur un an est reportée en Figure 50 ; les résultats sont présentés pour les échantillons de l'amont vers l'aval. Des duplicats ont été fait systématiquement et la reproductibilité est satisfaisante (voir annexe).

En ce qui concerne les expériences à pH 5,5 quels que soient les échantillons après une augmentation rapide sur les premières 24h, on observe une augmentation progressive de la conductivité au cours du temps. Les valeurs de conductivité initiales sont faibles variant entre 12 et 36  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (moyenne  $25 \pm 8 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) et les valeurs finales oscillent entre 140 et 456  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (moyenne  $266 \pm 88 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). L'échantillon qui présente la conductivité la plus élevée est l'échantillon BS1 (456  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) (amont des haldes de Barbecot PK 11,8) alors que l'échantillon le plus aval BS2 (aval des haldes de Barbecot PK 12,8) présente la conductivité la plus faible (140  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Le pH reste relativement stable au cours du temps. Seuls les échantillons situés à l'amont des sites miniers, RS7 (PK 0) et RS6 (PK 0,48 affluent), montrent une diminution de leur pH en fin de tests. Certains échantillons imposent également très rapidement un pH différent du pH fixé au départ ; c'est le cas pour RS1 (affluent amont des haldes des Rosiers PK 0,82) et BS1 (amont des haldes de Barbecot PK 11,8) qui présentent très vite une valeur de pH de 6,5 ou a contrario les échantillons RS2 (affluent au niveau des haldes des Rosiers PK 0,82) et PGTS1 (aval immédiat des haldes de Pontgibaud PK 8,2) pour lesquels les pH décroissent très rapidement avec des valeurs de 4,3 à 4,5 au bout de 30 min.

A pH 2, avec des valeurs de départ très élevées et une hausse rapide en général pour la conductivité, celle-ci a tendance à chuter dans la 1<sup>ère</sup> semaine puis diminuer plus progressivement avec le temps. La conductivité au bout de 30 min varie de 700 à 1700  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (moyenne  $1172 \pm 356 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) et en fin d'expérience la conductivité varie entre 450 et 930  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (moyenne  $800 \pm 138 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). A cette valeur de pH l'échantillon BS1 reste celui pour lequel la conductivité est la plus élevée en fin de test (931  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) mais c'est l'échantillon RS6 qui présente la valeur de conductivité la plus faible (450  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). En ce qui concerne l'évolution du pH, il apparaît moins stable sur le long terme en comparaison des tests à pH 5,5.



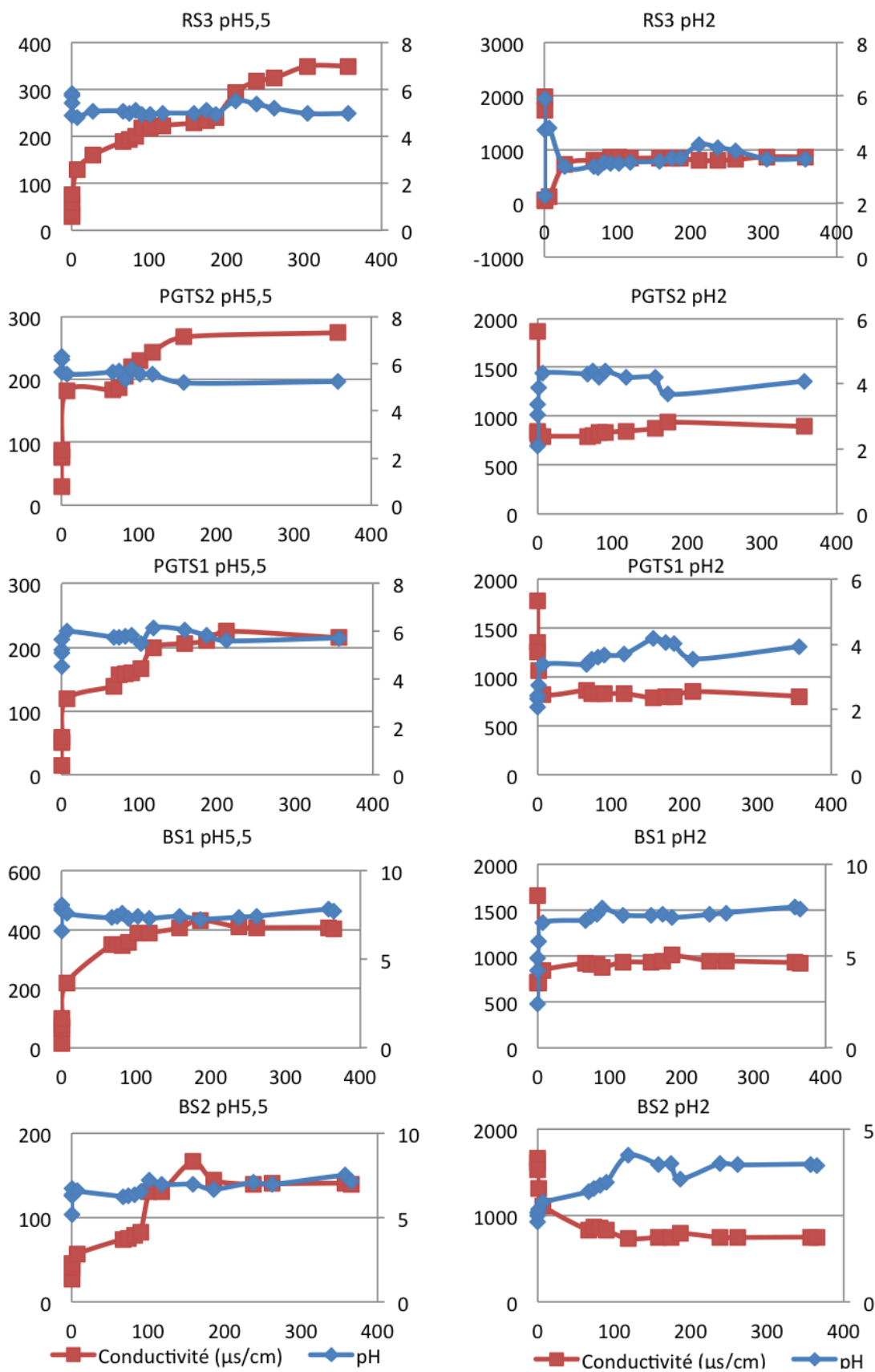


Figure 50: Evolution au cours du temps du pH et du Eh dans les lixiviats des essais en batchs sur une année sur les sédiments du district de Pontgibaud. Les résultats pour les divers échantillons sont présentés de l'amont vers l'aval.

Comme pour Auzelles, les concentrations relarguées sont beaucoup plus importantes à pH 2 qu'à pH 5,5, les concentrations pour Ag, Cd, Cu, Mn, Pb et Zn étant jusqu'à 2000 fois plus importantes à pH 2 alors que pour Ag, Fe et Sb l'augmentation est jusqu'à 6 fois plus importante. Cependant pour certains échantillons les concentrations sont semblables entre les deux valeurs de pH. C'est le cas pour PGTS1 (PK 8,2) et BS1 (PK 11,8) pour tous les EM. A contrario BS2 (PK 12,8) est l'échantillon pour lequel la différence de concentrations entre pH 5,5 et 2 est la plus importante. Cela indique que dans le premier cas les phases porteuses ne sont pas sensibles aux variations de pH alors que dans le second cas les phases porteuses des EM sont sensibles aux conditions acides et que les EM sont plus facilement désorbés ou solubilisés.

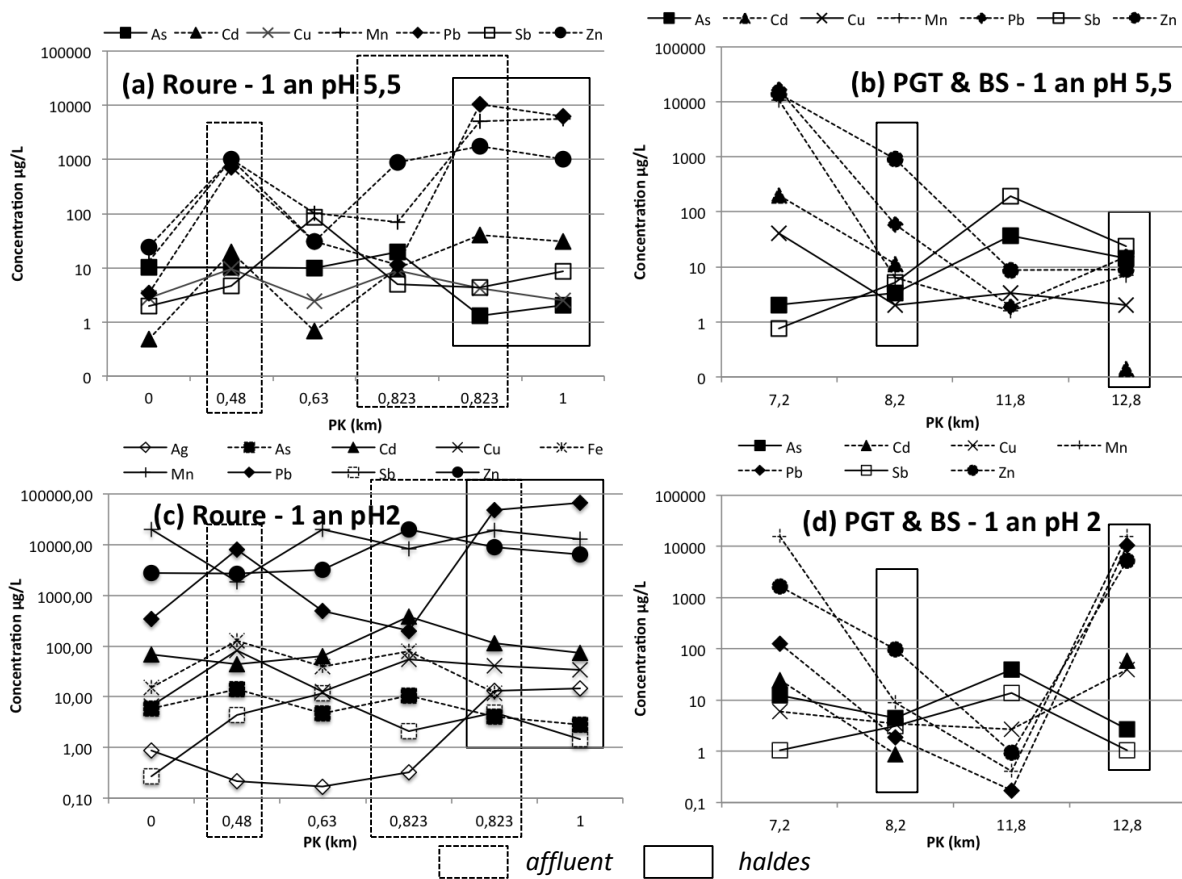


Figure 51 : : Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) des EM à l'issue des essais statiques de lixiviation sur les échantillons du district de Pontgibaud à pH 5,5 (a & b) et 2 (c & d) respectivement à Roure et Pontgibaud-Barbecot pour une durée de 1 an sur des échantillons broyés avec un rapport S/L = 1/10. Les courbes en pointillés indiquent un comportement similaire des éléments concernés.

A pH 5,5 Cd, Mn, Pb et Zn montrent des comportements similaires pour les échantillons étudiés (Figure 51). Parmi les éléments étudiés Mn, Pb et Zn sont les EM pour lesquels les



concentrations mesurées sont les plus élevées et ce sont les échantillons RS2 (affluent au niveau des haldes des Rosiers PK 0,82), RS3 (sur la Veyssière au niveau des haldes de Roure PK 0,82) et PGTS2 (en aval des haldes de Roure, sur la Sioule PK 7,2) qui relarguent le plus de ces EM. Il est intéressant de noter que l'échantillon RS6 relargue des concentrations non négligeables en Cd, Mn, Pb et Pb alors qu'il s'agit d'un échantillon d'un affluent en amont des haldes. Cd suit le même comportement mais les concentrations relarguées sont plus faibles ( $Cd_{max} = 200 \mu\text{g/L}$  contre  $Mn_{max} = 10648 \mu\text{g/L}$ ,  $Pb_{max} = 16600 \mu\text{g/L}$  et  $Zn_{max} = 14200 \mu\text{g/L}$ ) (Tableau 29). Cependant les normes sont beaucoup plus basses pour Cd par rapport à Mn, Pb ou Zn. En ce qui concerne As, Fe et Sb les échantillons qui relarguent le plus ces éléments sont RS4 pour Fe ( $126 \mu\text{g/L}$ ) et Sb ( $86 \mu\text{g/L}$ ) (point amont des haldes des Rosiers/Roure PK 0,63), RS1 pour As ( $19,6 \mu\text{g/L}$ ) et Fe ( $157 \mu\text{g/L}$ ) (point amont de l'affluent coulant à proximité des haldes des Rosiers/Roure, PK 0,82), et BS1 pour As ( $37 \mu\text{g/L}$ ) et Sb ( $195 \mu\text{g/L}$ ) (point amont des haldes de Barbecot, PK 11,2) (Tableau 29). Le comportement des métalloïdes entre eux ou par rapport à Fe est en accord avec le comportement géochimique de ces éléments. On notera aussi que Fe est peu mobile. Enfin Cu a un comportement mixte suivant les mêmes tendances de relargage que Cd par exemple pour les échantillons avant les haldes des Rosiers/Roure puis en aval de ces haldes avec des concentrations maximales relarguées pour PGTS2 ( $Cu_{max} = 41 \mu\text{g/L}$ ).

A pH 2, on observe des tendances plus complexes, différentes de celles mises en évidence à pH 5,5. Mis à part Cd et Zn qui suivent les mêmes tendances au niveau de tous les sites ainsi que As et Fe, quand Fe est relargué, on distingue pour le reste des éléments des comportements différents entre EM et entre les sites des Rosiers/Roure et ceux de Pontgibaud/Barbecot (Figure 51). En ce qui concerne Pb son relargage suit celui de Sb avant les haldes de Rosiers/Roure puis au-delà, celui de Ag. Au niveau des haldes, Sb est relarguée selon les mêmes tendances que Mn alors que pour les échantillons de Pontgibaud puis Barbecot, Sb a le même comportement que As. Les concentrations mesurées dans les lixiviats sont donc très supérieures avec Mn, Pb et Zn correspondant aux EM les plus remobilisés. Ainsi les concentrations maximales pour Pb ( $Pb_{max} = 67000 \mu\text{g/L}$ ) sont obtenues au niveau de RS3 (halde de Roure sur la Veyssière PK 1) quand les concentrations en Mn sont comprises entre 8000 et 20000  $\mu\text{g/L}$  et les concentrations maximales pour Zn sont obtenues pour l'échantillon RS1 ( $Zn_{max} = 20000 \mu\text{g/L}$ , affluent amont des haldes des Rosiers). En ce qui concerne Cd, Mn, Pb et Zn seuls les échantillons PGTS1 et BS1 libèrent ces EM dans des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  voire à des valeurs non détectables. Pour les sites

Pontgibaud/Barbecot on a une tendance de relargage homogène pour Cd, Mn, Pb et Zn, l'échantillon le plus amont (PGTS2) et le plus aval (BS2) relarguant le plus ces éléments et dans une moindre mesure Ag et Cu.

### I.2.2 Effet du rapport Solide-Liquide S/L

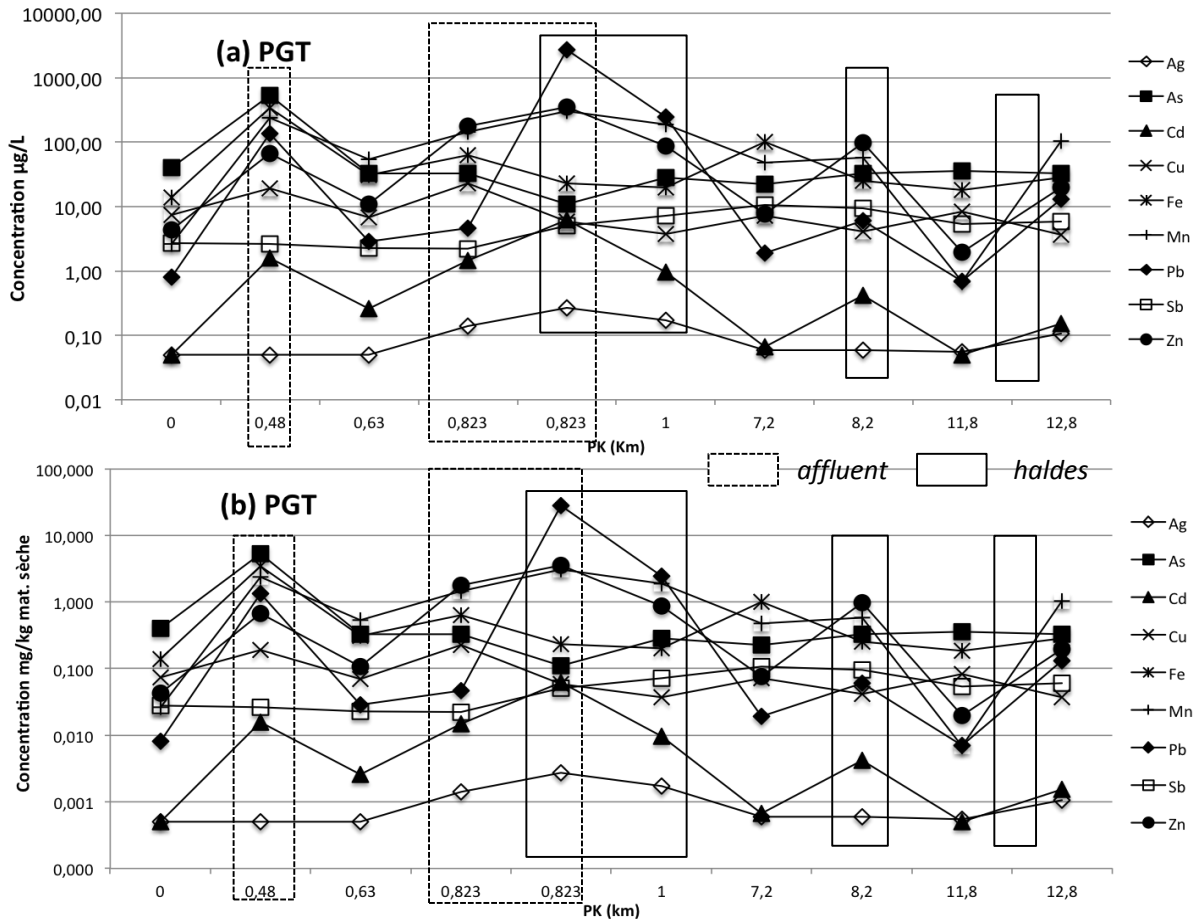


Figure 52 : (a) Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) des EM mesurés dans les lixiviats des tests de conformité NF EN 12457-2 (24h, S/L=1/10, non broyé, EMQ) pour les sédiments de Pontgibaud de l'amont vers l'aval et (b) concentrations en mg/kg de matière sèche calculés pour ces mêmes tests.

A l'issue des essais de conformité NF EN 12457-2 et à l'échelle du bassin versant étudié on observe que Ag, Cd, Mn, Pb et Zn sont les plus mobilisés depuis l'échantillon RS2 (affluent à proximité des haldes des Rosiers, PK 0,823) avec Ag (0,3  $\mu\text{g/L}$ ), Cd (6,3  $\mu\text{g/L}$ ), Mn (306  $\mu\text{g/L}$ ), Pb (2750  $\mu\text{g/L}$ ), et Zn (354  $\mu\text{g/L}$ ) alors que RS6 (affluent en amont des haldes PK 0,48) relargue le plus de As (540  $\mu\text{g/L}$ ) et Fe (363  $\mu\text{g/L}$ ) (Tableau 27). Ces teneurs impliquent une perturbation sévère du milieu (SEQ-eau) et sont bien au-dessus des valeurs

NQE ou PNEC. Les échantillons prélevés après chaque zone de haldes montrent une augmentation des concentrations en Cd, Pb, Zn (Figure 52). En comparant tous les échantillons, les deux EM les plus remobilisés vers le dissous sont Pb et As. Les concentrations mesurées dans les lixiviats des échantillons de Pontgibaud/Barbecot sont nettement plus faibles que pour les Rosiers/Roure. On note que les courbes de relargage de As, Cu et Fe sont similaires pour les échantillons des Rosiers/Roure mais pas au-delà. Quel que soit l'échantillon, Ag, Cd, Mn, Pb et Zn montrent des courbes de relargage comparables. Il est intéressant de noter qu'au-delà du site des Rosiers/Roure, Pb est finalement peu remobilisé avec une concentration maximale relarguée au niveau de PGTS1 de 6,3 µg/L ce qui indique une légère perturbation du milieu selon le SEQ-eau mais ce qui est au-dessus du PNEC pour Pb.

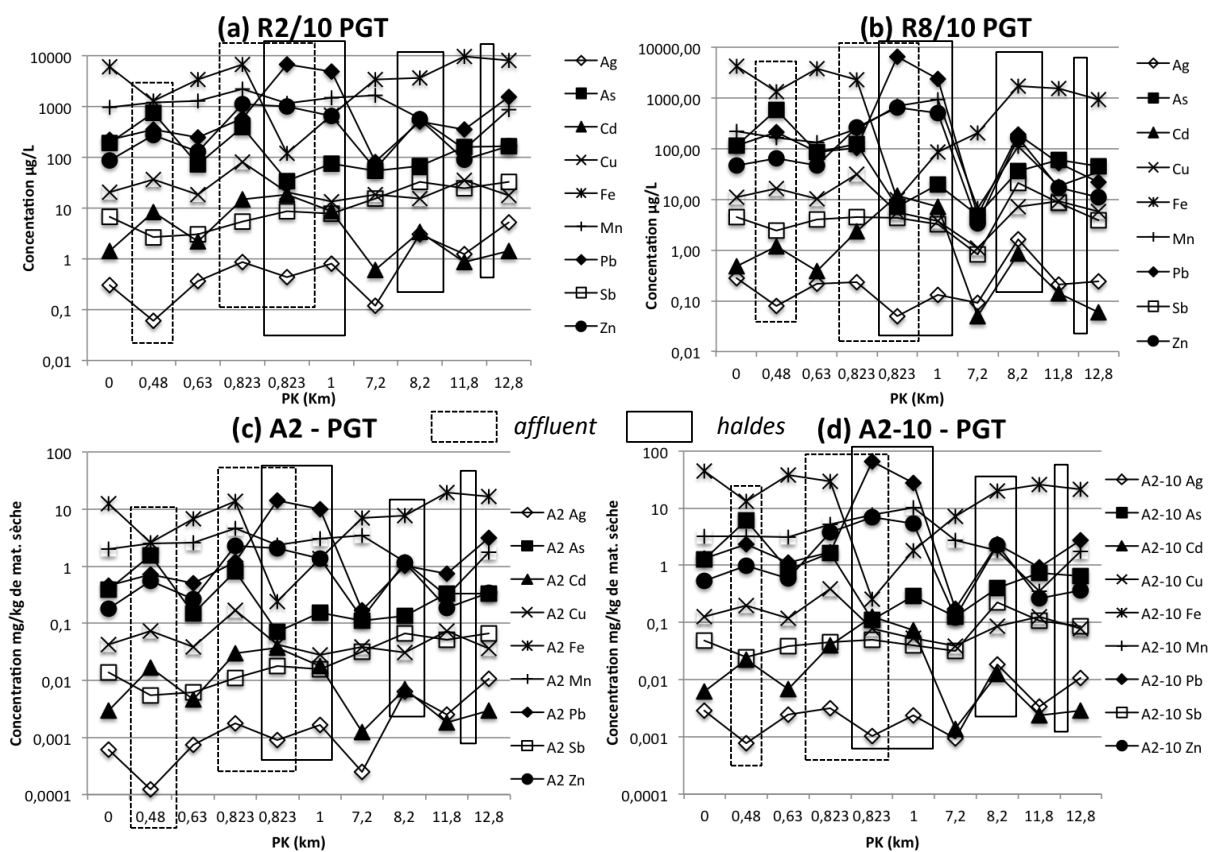


Figure 53 : Résultats des tests de conformité NF EN 12457-3 sur les échantillons du district de Pontgibaud avec (a) et (b) Concentrations (µg/L) des EM mesurés dans les lixiviats des batchs fractionnés en (a) étape 1, S/L = 1/2 temps de contact 6h et (b) étape 2, S/L = 1/8, temps de contact 18 h ; (c) et (d) Concentrations en mg/kg de matière sèche pour (c) A2, quantité de EM lixivié à partir des échantillons secs pour L/S = 2 et (d) A2-10, le relargage cumulé pour un L/S cumulé de 10. Les PK 0,823, 1, 8,2 et 12,8 km correspondent aux échantillons au niveau des haldes ou en aval.

Tableau 27 : Concentrations d'EM relargués en mg/kg de matière sèche obtenues pour les sédiments de Pontgibaud à partir des essais de conformité NF EN 12457-2 (24h, S/L=1/10, non broyé, EMQ) et NF EN 12457-3 avec la première étape A2 = 2/10 et les quantités cumulées en fin de tests A2-10 = 1. Les échantillons en italique correspondent aux affluents. Les zones en grisé sont les échantillons proches ou en aval des haldes.

PK	Etape	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
<i>mg/kg de matière sèche</i>										
<b>NF EN 12457-2</b>										
<b>0</b>	R10 RS7	0,00	0,40	0,00	0,07	0,14	0,03	0,01	0,03	0,04
<b>0,48</b>	<i>R10 RS6</i>	<i>0,00</i>	<i>5,29</i>	<i>0,02</i>	<i>0,19</i>	<i>3,44</i>	<i>2,37</i>	<i>1,35</i>	<i>0,03</i>	<i>0,67</i>
<b>0,63</b>	R10 RS4	0,00	0,33	0,00	0,07	0,31	0,54	0,03	0,02	0,11
<b>0,823</b>	<i>R10 RS1</i>	<i>0,00</i>	<i>0,33</i>	<i>0,01</i>	<i>0,23</i>	<i>0,63</i>	<i>1,47</i>	<i>0,05</i>	<i>0,02</i>	<i>1,76</i>
<b>0,823</b>	<i>R10 RS2</i>	<i>0,00</i>	<i>0,11</i>	<i>0,06</i>	<i>0,06</i>	<i>0,23</i>	<i>3,08</i>	<i>27,65</i>	<i>0,05</i>	<i>3,56</i>
<b>1</b>	R10 RS3	0,00	0,28	0,01	0,04	0,20	1,89	2,44	0,07	0,87
<b>7,2</b>	R10 PGTS2	0,00	0,23	0,00	0,07	1,02	0,48	0,02	0,11	0,08
<b>8,2</b>	R10 PGTS1	0,00	0,33	0,00	0,04	0,25	0,57	0,06	0,09	0,97
<b>11,8</b>	R10 BS1	0,00	0,35	0,00	0,08	0,18	0,01	0,01	0,05	0,02
<b>12,8</b>	R10 BS2	0,00	0,33	0,00	0,04	0,29	1,05	0,13	0,06	0,20
<b>NF EN 12457-3</b>										
<b>0</b>	A2 RS7	0,001	0,388	0,003	0,042	12,517	2,013	0,459	0,014	0,178
<b>0,48</b>	<i>A2 RS6</i>	<i>0,000</i>	<i>1,558</i>	<i>0,017</i>	<i>0,075</i>	<i>2,628</i>	<i>2,498</i>	<i>0,724</i>	<i>0,006</i>	<i>0,565</i>
<b>0,63</b>	A2 RS4	0,001	0,150	0,005	0,039	6,921	2,642	0,511	0,006	0,262
<b>0,823</b>	<i>A2 RS1</i>	<i>0,002</i>	<i>0,822</i>	<i>0,030</i>	<i>0,167</i>	<i>13,826</i>	<i>4,572</i>	<i>1,208</i>	<i>0,011</i>	<i>2,313</i>
<b>0,823</b>	<i>A2 RS2</i>	<i>0,001</i>	<i>0,071</i>	<i>0,037</i>	<i>0,043</i>	<i>0,244</i>	<i>2,393</i>	<i>14,071</i>	<i>0,018</i>	<i>2,090</i>
<b>1</b>	A2 RS3	0,002	0,155	0,018	0,028	1,378	3,047	9,897	0,016	1,350
<b>7,2</b>	A2PGTS2	0,000	0,112	0,001	0,038	7,099	3,435	0,168	0,032	0,122
<b>8,2</b>	A2 PGTS1	0,006	0,137	0,007	0,031	7,687	1,189	1,032	0,067	1,148
<b>11,8</b>	A2 BS1	0,003	0,328	0,002	0,073	19,665	0,300	0,738	0,052	0,188
<b>12,8</b>	A2 BS2	0,011	0,337	0,003	0,036	16,785	1,791	3,177	0,068	0,341
<b>0</b>	A2-10 RS7	0,003	1,273	0,006	0,126	44,981	3,249	1,321	0,049	0,531
<b>0,48</b>	<i>A2-10 RS6</i>	<i>0,001</i>	<i>6,066</i>	<i>0,023</i>	<i>0,196</i>	<i>13,301</i>	<i>3,251</i>	<i>2,335</i>	<i>0,025</i>	<i>0,968</i>
<b>0,63</b>	A2-10 RS4	0,002	0,836	0,007	0,117	37,455	3,116	1,107	0,038	0,593
<b>0,823</b>	<i>A2-10 RS1</i>	<i>0,003</i>	<i>1,636</i>	<i>0,040</i>	<i>0,386</i>	<i>29,221</i>	<i>5,150</i>	<i>1,690</i>	<i>0,046</i>	<i>3,816</i>
<b>0,823</b>	<i>A2-10 RS2</i>	<i>0,001</i>	<i>0,110</i>	<i>0,128</i>	<i>0,077</i>	<i>0,253</i>	<i>7,564</i>	<i>65,656</i>	<i>0,050</i>	<i>7,009</i>
<b>1</b>	A2-10 RS3	0,002	0,287	0,074	0,053	1,797	10,237	27,474	0,040	5,360
<b>7,2</b>	A2-10 PGTS2	0,001	0,128	0,001	0,039	7,251	2,731	0,172	0,032	0,123
<b>8,2</b>	A2-10 PGTS1	0,019	0,406	0,013	0,085	20,171	1,812	2,355	0,228	2,251
<b>11,8</b>	A2-10 BS1	0,003	0,726	0,002	0,126	25,680	0,347	0,909	0,109	0,265
<b>12,8</b>	A2-10 BS2	0,011	0,642	0,003	0,078	21,043	1,723	2,714	0,086	0,364

Comme nous l'avons observé pour Auzelles les concentrations obtenues en fin de protocole NF EN 12457-3 après l'utilisation fractionnée des ratios sont supérieures à celles

obtenues avec un ratio S/L = 1/10 (NF EN 12457-2, Figure 53). Cette différence n'est pas uniforme et varie selon l'élément considéré. On constate en effet que certains EM semblent plus sensibles que d'autres. As, Cu et Sb sont les moins sensibles alors que Pb ou Fe sont les plus concernés.

L'importance de l'écart entre les concentrations obtenues selon les deux protocoles est aussi fonction de l'échantillon. Comme observé avec le protocole précédent le site des Rosiers/Roure alimente en EM les sédiments de la Sioule et même si un effet de dilution et/ou d'atténuation naturelle a lieu, les sites de Pontgibaud et de Barbecot entretiennent des teneurs toujours très élevées même pour les zones les plus aval. Par exemple, pour Pb, l'augmentation du relargage de BS2 par rapport à BS1 observée est d'un facteur de presque 20 avec le ratio 1/10 et d'un facteur 3 avec deux ratios cumulés 1/2-1/8. Cela est vrai également pour les échantillons PGTS2 et PGTS1 (Tableau 27). Enfin de semblables observations sont faites pour Ag, Cd, Cu, Mn et Zn alors que les concentrations pour les autres EM restent stables ce qui implique qu'ils ne sont pas sensibles à la présence des haldes.

### **I.2.3 Effet de la granulométrie**

Les conditions opératoires choisies sont les mêmes que pour le district d'Auzelles à savoir un temps de contact de 24h et un ratio S/L = 1/10. Les deux granulométries choisies sont < 2mm et < 100 µm, les échantillons non broyés traduisant le comportement actuel *in situ* des sédiments quand les échantillons broyés doivent permettre de mettre en évidence la réactivité des échantillons à court et moyen terme. Le broyage des échantillons a parfois des effets spectaculaires sur la remobilisation des EM. Pour les échantillons du district de Pontgibaud Cd, Pb, Zn et dans une moindre mesure Ag sont particulièrement sensible à la réduction de la taille des grains et surtout pour les échantillons à proximité des haldes comme RS3 (PK 1 sur la Veyssière à proximité des Rosiers/Roure) et PGTS1 (PK 8,2 sur la Sioule à proximité des haldes de Pontgibaud) (Figure 54). Comme constaté pour le district d'Auzelles, selon la granulométrie, les échantillons ne vont pas réagir et relarguer les EM de façon similaire. Cela est observé à plusieurs reprises pour ce district ; par exemple pour Pb un maximum des concentrations relarguées est obtenu pour l'échantillon RS2 non broyé (694 µg/L mais 2 fois moins que l'échantillon broyé) (affluent PK 0,823 haldes des Rosiers) alors que c'est l'échantillon RS3 broyé (Veyssière PK 1 haldes de Roure) qui montre les concentrations en Pb les plus élevées (20197 µg/L soit 270 fois plus que pour l'échantillon non broyé) (Tableau 28). Ainsi selon que l'échantillon soit broyé ou non on peut avoir une

mobilité modifiée selon l'EM considéré. Plusieurs pics de concentrations sont observés sur le linéaire étudié (Figure 54). Ainsi As est majoritairement mobilisé depuis RS6 (affluent en amont des haldes des Rosiers PK 0,48) quand Fe est plus relargué à partir des échantillons RS6, RS1 (affluent en amont des Rosiers PK 0,82), PGTS1 (Sioule à l'aval des haldes de Pontgibaud PK 8,2) et BS1 (Sioule en amont de Barbecot PK 11,8) quelle que soit la granulométrie considérée. Pour les autres EM on observe des différences entre échantillon broyé et non broyé. Ag et Sb sont peu et uniformément relargués pour les échantillons broyés. Cd est principalement remobilisé depuis PGTS1 ; Cu RS6 ; Mn montre 4 pics de relargage en RS4 (Veysière en amont immédiat des haldes des Rosiers PK 0,63), RS2 (affluent au niveau des haldes des Rosiers PK 0,82), RS3 (Veysière au niveau de Roure PK 1) et PGTS1 ; Pb est relargué depuis RS3 et PGTS1 ; quant à Zn il est mobile au niveau de RS1, RS3 et PGTS1. Les échantillons non broyés, qui traduisent le comportement actuel *in situ*, montrent que Ag, Cd et Sb sont peu mobiles. L'échantillon RS1 relargue le plus de Cu et Zn avec pour ce dernier un relargage depuis RS2. Mn est principalement mobilisé depuis RS1 et PGTS2 quand Pb montre 3 pics de concentrations en provenance des échantillons RS6, RS2 et BS2 (Sioule aval de Barbecot PK 12,8).



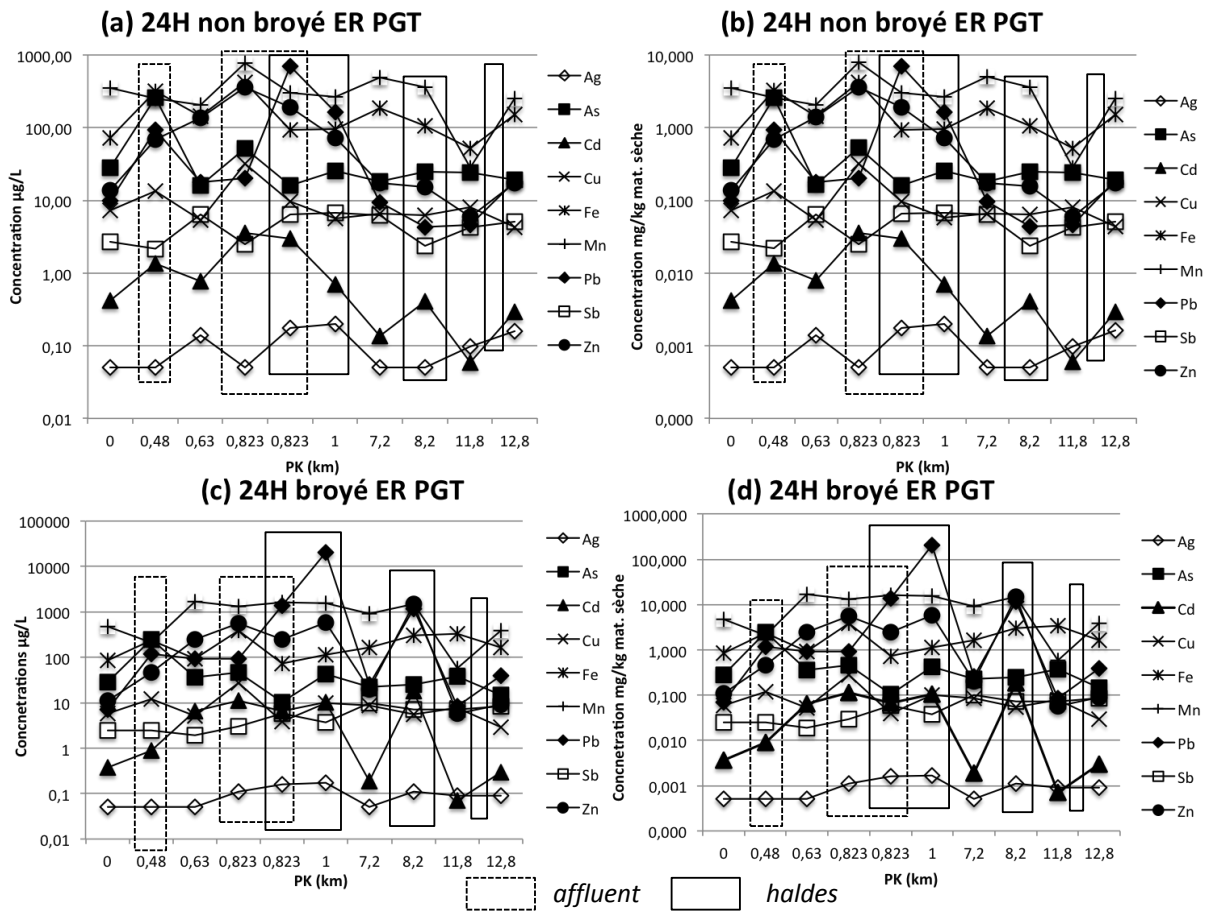


Figure 54: Résultats des tests 24H sur les échantillons du district de Pontgibaud pour S/L = 1/10 et l'eau de rivière de la Sioule pris comme lixiviant (a) et (b) pour des sédiments non broyés avec (a) concentrations des EM dans le lixiviat ( $\mu\text{g/L}$ ) et (b) concentrations des EM en mg/kg de matière sèche ; (c) et (d) sur des sédiments broyés avec (c) concentrations des EM dans le lixiviat ( $\mu\text{g/L}$ ) et (d) concentrations des EM en mg/kg de matière sèche.

Tableau 28 : Quantités d'EM relargués après 24H dans de l'eau milli-Q, pour un ratio 1/10 et des sédiments broyés ou bruts (< 2mm) de la Sioule. Les résultats sont exprimés en mg/kg de matière sèche et en % d'élément relargué par rapport aux concentrations initiales mesurées dans les sédiments (teneurs totales). Les échantillons en italique correspondent aux affluents. Les zones en grisé sont des zones à proximité des haldes ou en aval.



	PK	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
<b>Echantillons broyés</b>		<b>mg/kg</b>								
<b>0</b>	RS7	0,00	0,28	0,00	0,06	0,84	4,72	0,07	0,02	0,11
<b>0,48</b>	RS6	0,00	2,43	0,01	0,12	2,38	2,12	1,18	0,02	0,47
<b>0,63</b>	RS4	0,00	0,36	0,07	0,05	0,94	16,87	0,92	0,02	2,49
<b>0,823</b>	RS1	0,00	0,46	0,11	0,28	3,93	13,10	0,92	0,03	5,62
<b>0,823</b>	RS2	0,00	0,10	0,07	0,04	0,73	16,43	13,63	0,06	2,45
<b>1,0</b>	RS3	0,00	0,43	0,10	0,10	1,13	15,80	202,94	0,04	5,75
<b>7,2</b>	PGTS2	0,00	0,23	0,00	0,09	1,63	9,31	0,26	0,10	0,20
<b>8,2</b>	PGTS1	0,00	0,25	0,18	0,06	3,04	14,85	11,60	0,07	15,13
<b>11,8</b>	BS1	0,00	0,38	0,00	0,08	3,37	0,58	0,08	0,07	0,06
<b>12,8</b>	BS2	0,00	0,15	0,00	0,03	1,65	3,88	0,39	0,09	0,09
		<b>% relargué / C° totale</b>								
<b>0</b>	RS7	0,08	0,15	0,41	0,38	0,00	1,02	0,03	0,79	0,09
<b>0,48</b>	RS6	0,02	0,36	0,99	0,24	0,01	1,37	0,09	0,58	0,22
<b>0,63</b>	RS4	0,06	0,21	9,34	0,34	0,00	2,73	0,34	0,68	1,98
<b>0,823</b>	RS1	0,04	0,06	0,96	0,42	0,01	0,47	0,08	0,33	0,74
<b>0,823</b>	RS2	0,00	0,01	6,63	0,09	0,01	5,31	0,11	0,09	0,73
<b>1,0</b>	RS3	0,01	0,16	17,17	0,70	0,00	3,40	3,36	0,20	3,86
<b>7,2</b>	PGTS2	0,04	0,22	0,32	0,51	0,01	1,50	0,07	1,02	0,16
<b>8,2</b>	PGTS1	0,01	0,22	7,96	0,43	0,01	4,80	0,86	0,54	5,11
<b>11,8</b>	BS1	0,08	0,39	0,12	0,60	0,01	0,12	0,03	0,91	0,04
<b>12,8</b>	BS2	0,02	0,11	0,34	0,21	0,01	1,00	0,03	0,61	0,04
<b>Echantillons non broyés</b>		<b>mg/kg</b>								
<b>0</b>	RS7	0,001	0,284	0,004	0,073	0,724	3,517	0,100	0,027	0,139
<b>0,48</b>	RS6	0,001	2,583	0,014	0,135	3,216	2,563	0,926	0,022	0,691
<b>0,63</b>	RS4	0,001	0,163	0,008	0,053	1,439	2,076	0,179	0,064	1,385
<b>0,823</b>	RS1	0,001	0,527	0,036	0,318	4,231	7,842	0,202	0,025	3,609
<b>0,823</b>	RS2	0,002	0,160	0,030	0,096	0,932	2,990	6,969	0,065	1,906
<b>1,0</b>	RS3	0,002	0,252	0,007	0,057	0,955	2,682	1,624	0,068	0,727
<b>7,2</b>	PGTS2	0,001	0,184	0,001	0,066	1,863	4,968	0,095	0,063	0,175
<b>8,2</b>	PGTS1	0,001	0,250	0,004	0,063	1,056	3,634	0,043	0,024	0,155
<b>11,8</b>	BS1	0,001	0,243	0,001	0,081	0,522	0,284	0,046	0,043	0,059
<b>12,8</b>	BS2	0,002	0,192	0,003	0,043	1,519	2,530	0,185	0,051	0,174
		<b>% relargué / C° totale</b>								
<b>0</b>	RS7	0,08	0,15	0,47	0,48	0,00	0,76	0,04	0,86	0,11
<b>0,48</b>	RS6	0,02	0,39	1,52	0,27	0,01	1,66	0,07	0,51	0,33
<b>0,63</b>	RS4	0,18	0,09	1,12	0,36	0,00	0,34	0,07	2,30	1,10
<b>0,823</b>	RS1	0,02	0,07	0,31	0,48	0,01	0,28	0,02	0,27	0,48
<b>0,823</b>	RS2	0,00	0,02	2,99	0,23	0,01	0,97	0,05	0,10	0,56
<b>1,0</b>	RS3	0,01	0,10	1,17	0,40	0,00	0,58	0,03	0,36	0,49
<b>7,2</b>	PGTS2	0,04	0,18	0,23	0,39	0,01	0,80	0,03	0,65	0,14
<b>8,2</b>	PGTS1	0,01	0,22	0,18	0,49	0,00	1,17	0,00	0,18	0,05
<b>11,8</b>	BS1	0,09	0,25	0,10	0,63	0,00	0,06	0,02	0,55	0,04
<b>12,8</b>	BS2	0,03	0,14	0,32	0,30	0,01	0,65	0,01	0,37	0,09

Enfin on constate que les quantités d'EM relarguées sont très faibles par rapport aux teneurs initiales puisque pour les échantillons non broyés moins de 1% des éléments est relargué en solution excepté Cd pour RS2 (à 0,82 km ~ 3%). Pour les échantillons broyés, outre Cd (1Km, max à RS3 ~ 17%) comme pour les échantillons non broyés, les concentrations relarguées de Mn, Pb et Zn représentent jusqu'à 5,3% (RS2), 3,3% (RS3) et 5,1% (PGTS1) respectivement de l'échantillon initial.

#### **I.2.4 d. Quantités relarguées en fonction du temps**

Comme pour les district d'Auzelles nous avons réalisé des tests de lixiviation sur des périodes de 24h, 1 mois, 3 mois et 6 mois en choisissant les mêmes conditions expérimentales à savoir travailler sur des échantillons broyés avec un ratio S/L = 1/10. Le lixiviant choisi ici est l'eau de rivière de la Sioule à pH = 7,9. Les courbes présentées en Figure 55 sont étendues à un an qui correspondent aux essais de lixiviation à pH 5,5. Nous avons décidé d'ajouter ces points uniquement afin d'avoir un aperçu à long terme même si ces résultats ne peuvent être pas comparés entre eux *sensu stricto*. Les allures des courbes de remobilisation sont comparées entre elles au cours du temps pour chacun des échantillons et pour chacun des EM (Figure 55). Pour présenter de façon la plus claire possible ces évolutions nous avons décidé de découper le district de Pontgibaud en deux graphes, l'un pour les échantillons des Rosiers/Roure, l'autre pour les sites de Pontgibaud et Barbecot. Les concentrations totales mesurées dans les lixiviats pour tous ces éléments sont rapportées dans le tableau X. Seul Ag n'est pas représenté en regard des concentrations dans les lixiviats la plupart de temps souvent sous la limite de détection.

Il est souvent difficile ici de comparer le comportement entre EM au sein des divers échantillons de Roure/les Rosiers, Pontgibaud et Auzelles. Cependant on peut déjà noter que les échantillons RS2 et RS3, tous deux situés à proximité des haldes de Roure, l'un sur un affluent (PK 0,82), l'autre sur la Veyssière (PK 1), contribuent tous les deux aux relargages les plus importants en Cd, Mn, Pb et Zn. Pour ces deux échantillons, l'allure des courbes de relargage sont très proches. Quelle que soit l'échéance, Pb est l'élément pour lequel les concentrations relarguées sont les plus élevées. Enfin on remarque que pour l'échantillon PGTS2 et les éléments Cd, Cu, Mn, Pb, Zn, les concentrations mesurées à 1 an sont très supérieures à celles mesurées à 6 mois (facteur 1000 à 10000).

Pour les divers EM étudiés on observe donc les comportements suivants en fonction des échantillons et du temps :

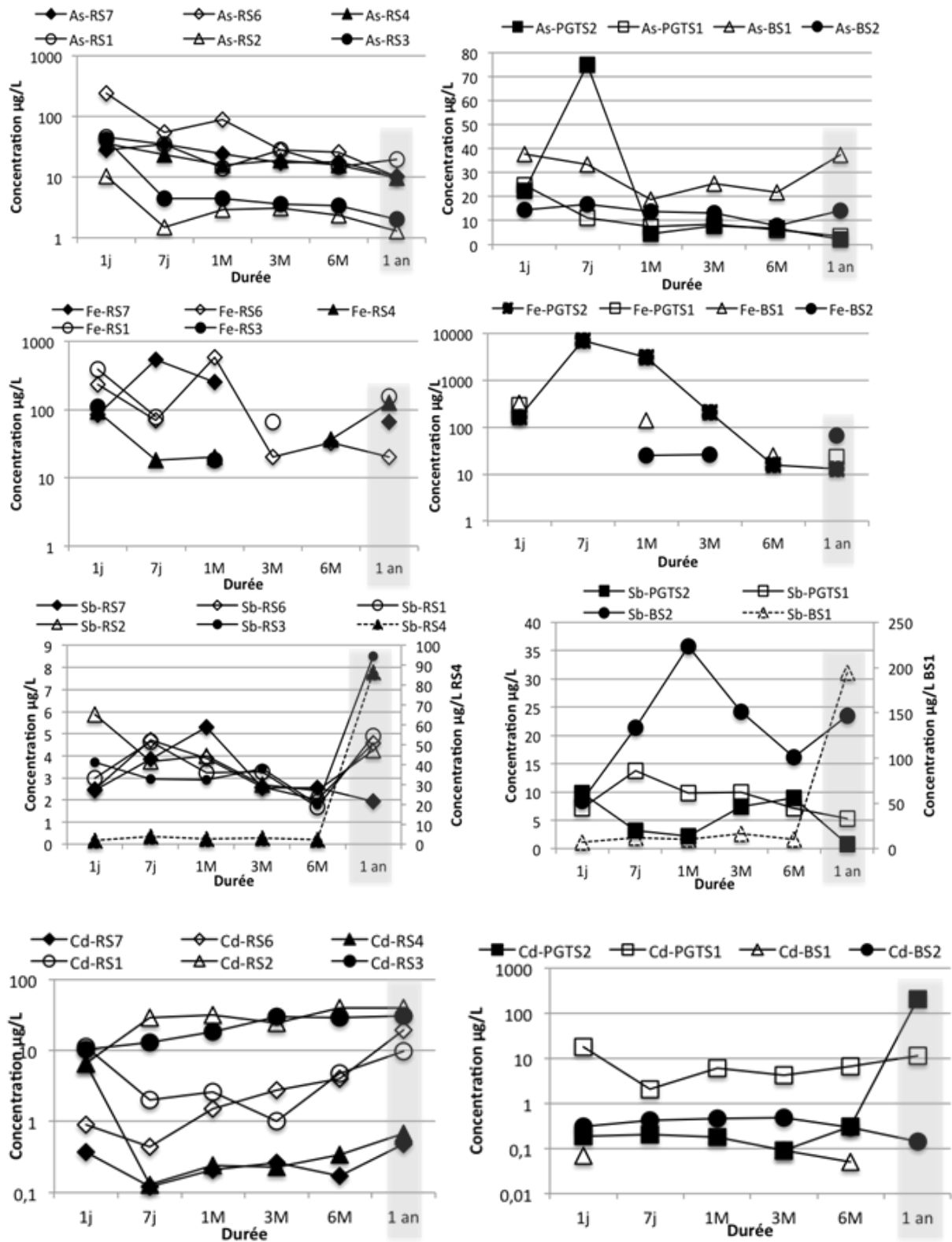
- Les concentrations maximales relarguées en As sont mesurées pour l'échantillon RS6 (affluent en amont des haldes des Rosiers/Roure PK 0,48) (As = 242  $\mu\text{g/L}$ ). Pour chaque échantillon les concentrations maximales sont relarguées après 24h excepté PGTS2 (amont des haldes de Pontgibaud, PK 7,2) pour qui le relargage maximal est noté après 7 jours. Le comportement tendanciel temporel d'As indique une diminution de sa remobilisation quel que soit l'échantillon. Seul RS7 montre un relargage régulier et stable sur les échéances étudiées. Les échantillons présentant les mêmes allures de relargage sont RS2 (affluent, à côté des stériles PK 0,82) et RS6, RS1 (affluent, amont des haldes des Rosiers/Roure PK 0,82) et RS4 (Veyssière, amont immédiat des haldes PK 0,63), RS3 (Veyssière, au niveau des haldes les Rosiers/Roure PK 1), PGTS1 (Sioule, aval des haldes de Pontgibaud PK 8,2) et BS1 (Sioule, amont de Barbecot PK 11,8). Si l'on excepte les concentrations qui ont été obtenues à 1 an, la tendance est plutôt à la diminution des concentrations dans les lixiviats au cours du temps.
- En ce qui concerne Fe, les tests de lixiviation montrent que cet élément est peu mobile. L'échantillon PGTS2 (sur la Sioule, amont des haldes de Pontgibaud PK 7,2) relargue le plus Fe avec un maximum des concentrations après 7 jours (Fe = 6975  $\mu\text{g/L}$ ) puis une diminution du relargage, comme cela a été observé pour As. On note une corrélation certaine entre le comportement de As et Fe notamment au niveau de RS6 (affluent de la Veyssière, PK 0,48).
- Les tests de lixiviation de 1 jour à 6 mois montrent que Sb est peu remobilisé avec des concentrations excédant rarement 10  $\mu\text{g/L}$ . Seul l'échantillon BS2 (Sioule à l'aval du district, PK 12,8) relargue Sb dans des concentrations supérieures avec  $\text{Sb}_{\text{max}} = 35 \mu\text{g/L}$  après 1 mois. La même allure de relargage est mesurée pour l'échantillon le plus en amont du district, RS7 (PK 0). Les échantillons RS6, RS1, RS2 et PGTS1 montrent un relargage maximum après 7 jours d'essais, les concentrations diminuant progressivement pas la suite alors que Sb est le plus relargué au bout de 1 jour pour les échantillons RS3 et PGTS2. Enfin les échantillons RS4 et BS1 montrent la même dynamique de relargage avec des concentrations très faibles dans les lixiviats, ce qui est très

différent des mesures réalisées à 1an. Il existe en effet un facteur 100 entre les concentrations de 1 jour à 6 mois et celles obtenues à 1 an.

- Comme dit précédemment les échantillons RS2 (affluent, à proximité des haldes PK 0,82) et RS3 (Veyssière à proximité des haldes PK 1) relarguent le plus Cd. Ce relargage est en continuelle augmentation avec le temps avec les concentrations maximales obtenues à 6 mois de 40 µg/L et 29 µg/L pour RS2 et RS3 respectivement. Ce relargage continu, ou une reprise du relargage à 6 mois après un minimum des concentrations à 7 jours, est noté pour tous les autres échantillons excepté RS7 et BS2. Seul l'échantillon BS1 relargue peu voire pas du tout de Cd.
- En ce qui concerne Mn, on observe le même comportement que pour Cd avec RS2 et RS3 les échantillons qui relarguent le plus Mn et ce de façon continu dans le temps. Le maximum des concentrations est mesuré après 1 jour pour tous les échantillons sauf pour RS3 ( $Cd_{max}$  à 6 mois = 6450 µg/L) et RS2 ( $Cd_{max}$  à 1 mois = 6180 µg/L). Les échantillons RS7, RS6, RS4, RS1 et BS1 montrent des comportements similaires avec les concentrations les plus basses mesurées à 7 jours. Les échantillons RS4, RS7 et BS2 montrent des phénomènes de rétention puis de relargage régulier avec une augmentation des concentrations à 1 mois puis une diminution à 3 mois, relargage qui reste stable jusqu'à 6 mois. L'échantillon PGST2 se comporte différemment avec une diminution des concentrations dans les lixiviats régulière avec le temps.
- Après 7 jours de tests, Pb est l'élément le plus relargué par l'échantillon RS2 (21600 µg/L). RS2 et RS3 relarguent le plus Pb, les concentrations maximales obtenues pour RS3 sont du même ordre de grandeur que pour RS2 avec  $Pb_{max}$  à 3 mois = 20000 µg/L. L'allure des deux courbes pour RS2 et RS3 est cependant différente puisque l'on note une diminution des concentrations à 7 jours puis une augmentation à 3 mois et de nouveau une diminution pour RS3 tout le contraire de ce qui est observé pour RS2. Les échantillons des sites de Pontgibaud et Barbecot sont ceux pour lesquels les concentrations maximales sont mesurées après 24h de tests sauf BS2, comme pour Mn avec un maximum relargué à 1 mois. L'échantillon BS1 présente une courbe d'évolution dans le temps similaire pour Pb et Mn.
- Pour Zn, le maximum des concentrations relarguées est mesuré à 6 mois pour l'échantillon RS2 (1940 µg/L). La plupart de échantillons relarguent cependant

Zn en plus grandes concentrations après 24h de tests. Les échantillons RS1, PGTS2, PGTS1, BS1 et BS2 montrent les mêmes cinétiques de relargage avec trois augmentations des concentrations à 24h, 1 mois et 6 mois. Entre 24h et 1 mois et 1 mois et 6 mois, les concentrations en Zn diminuent de nouveau.

- Enfin Cu est le plus relargué par RS1 à 7 jours ( $Cu_{max} = 28 \mu\text{g/L}$ ). Excepté cet échantillon la plupart des sédiments du district relarguent Cu au maximum à un mois. Les échantillons RS3 et PGTS1 font aussi office d'exception et montrent un relargage maximum après 24h.



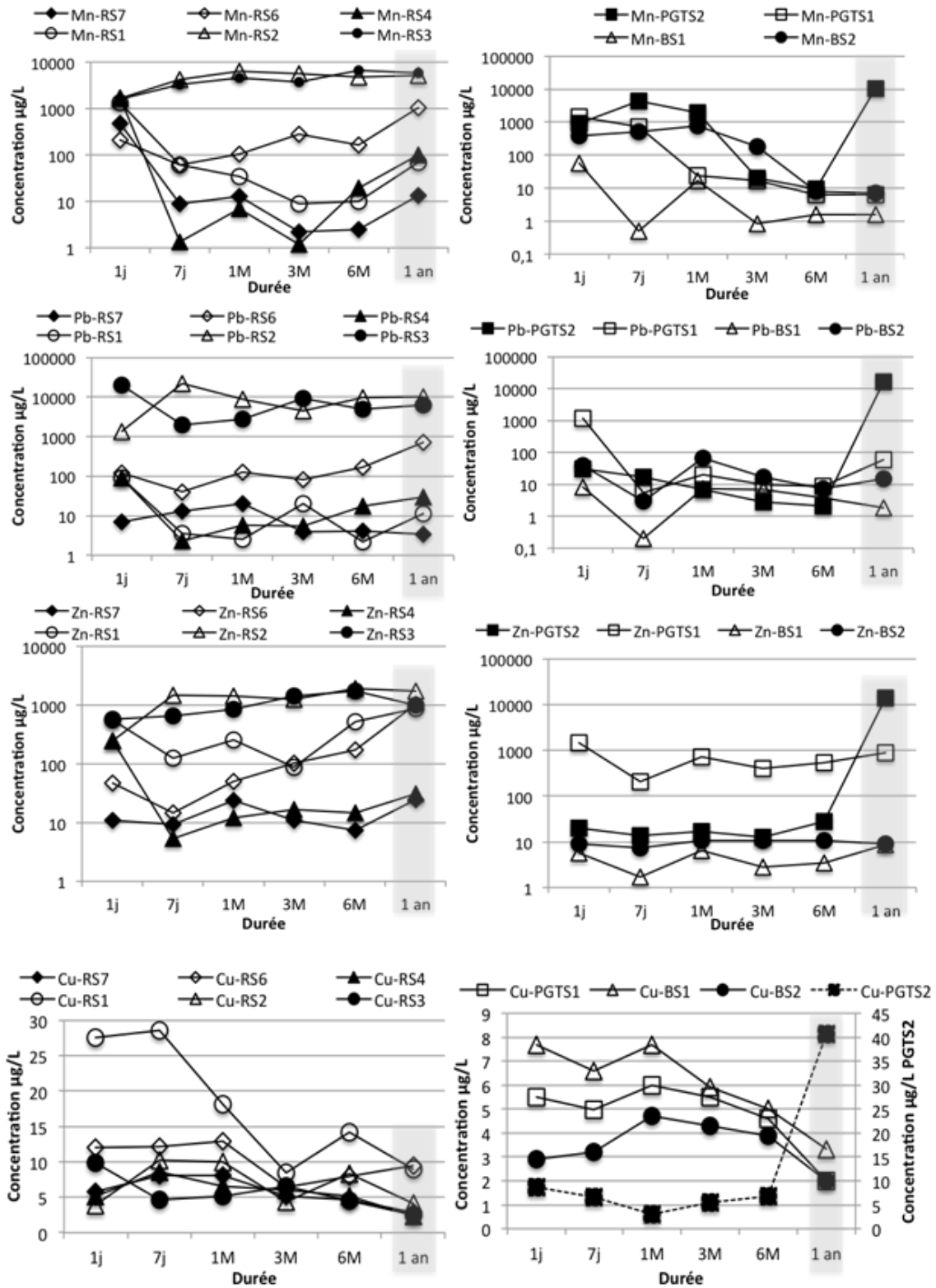


Figure 55: Evolution temporelle des concentrations en EM ( $\mu\text{g/L}$ ) dans les lixiviats de chaque échantillon de Pontgibaud au cours des tests de lixiviation en mode statique à différentes échéances : 7 jours, 1 mois, 3 mois et 6 mois avec les eaux de la Sioule ( $\text{pH} = 7,9$ ) et un rapport  $\text{S/L} = 1/10$ . Les concentrations à 1 an correspondent aux résultats des tests à  $\text{pH} 5,5$ ,  $\text{S/L} = 1/10$  et sont données à titre indicatif. Les courbes en pointillés indiquent que l'axe des ordonnées utilisé est l'axe secondaire.



Tableau 29 : Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) en EM mesurées dans les lixiviats des échantillons de Pontgibaud broyés avec un ratio R=1/10 après une année à pH 5,5 et 2, pour toutes les autres durées, avec les eaux de rivière de la Sioule comme lixiviant. Les échantillons en italique correspondent aux affluents. Les zones en grisé indiquent que l'échantillon a été prélevé à proximité ou en aval des haldes.

24h									
Sites	Ag ( $\mu\text{g/L}$ )	As ( $\mu\text{g/L}$ )	Cd ( $\mu\text{g/L}$ )	Cu ( $\mu\text{g/L}$ )	Fe ( $\mu\text{g/L}$ )	Mn ( $\mu\text{g/L}$ )	Pb ( $\mu\text{g/L}$ )	Sb ( $\mu\text{g/L}$ )	Zn ( $\mu\text{g/L}$ )
RS7	0,05	28,2	0,37	5,8	84	469,68	7	2,45	11,1
<i>RS6</i>	<i>0,05</i>	<i>242,2</i>	<i>0,89</i>	<i>12</i>	<i>237</i>	<i>211,5</i>	<i>117,9</i>	<i>2,48</i>	<i>46,4</i>
RS4	0,05	36	6,5	5,1	93	1677,23	91,4	1,89	247,7
<i>RS1</i>	<i>0,11</i>	<i>46,2</i>	<i>11,2</i>	<i>27,5</i>	<i>391</i>	<i>1303,15</i>	<i>92</i>	<i>2,98</i>	<i>558,9</i>
<i>RS2</i>	<i>0,16</i>	<i>10,3</i>	<i>6,6</i>	<i>3,9</i>	<i>73</i>	<i>1634,66</i>	<i>1355,8</i>	<i>5,87</i>	<i>243,9</i>
RS3	0,17	42,4	10,25	9,9	112	1572,03	20197,1	3,7	572,3
PGTS2	0,05	22,4	0,19	8,6	162	925,71	30,35	9,85	20,1
PGTS1	0,11	24,8	18,21	5,5	302	1476,86	1153,4	7,08	1504,6
BS1	0,09	37,6	0,07	7,7	335	57,53	8,4	7,16	5,7
BS2	0,09	14,5	0,3	2,9	164	385,98	39,2	8,46	8,9
7j									
RS7	L.D.	35,5	0,12	8,1	539	8,67	13,0	3,85	9,3
<i>RS6</i>	<i>L.D.</i>	<i>54,8</i>	<i>0,44</i>	<i>12,1</i>	<i>70</i>	<i>60,17</i>	<i>40,4</i>	<i>4,73</i>	<i>14,6</i>
RS4	L.D.	23,4	0,13	8,6	18	1,35	2,3	4,00	5,3
<i>RS1</i>	<i>0,10</i>	<i>37,0</i>	<i>2,3</i>	<i>28,6</i>	<i>245,5</i>	<i>372,1</i>	<i>12,3</i>	<i>4,6</i>	<i>126,9</i>
<i>RS2</i>	<i>L.D.</i>	<i>1,5</i>	<i>29,17</i>	<i>10,2</i>	<i>10</i>	<i>4178,11</i>	<i>21645,8</i>	<i>3,75</i>	<i>1471,1</i>
RS3	L.D.	4,5	13,09	4,7	10	3225,57	1953,7	2,94	654,6
PGTS2	L.D.	74,9	0,20	6,6	6975	4461,98	16,8	3,13	13,6
PGTS1	0,1	11,1	2,1	5,0	10,0	729,3	5,6	13,8	209,1
BS1	L.D.	33,5	0,05	6,6	10	0,50	0,2	12,19	1,7
BS2	0,09	16,8	0,43	3,2	10	519,84	2,9	21,41	7,4
1 mois									
RS7	L.D.	24,7	0,21	8,1	255	12,65	20,3	5,28	24,2
<i>RS6</i>	<i>L.D.</i>	<i>88,8</i>	<i>1,52</i>	<i>12,9</i>	<i>592</i>	<i>104,58</i>	<i>123,9</i>	<i>3,88</i>	<i>49,8</i>
RS4	L.D.	15,8	0,24	6,5	20	6,81	5,8	2,58	12,2
<i>RS1</i>	<i>L.D.</i>	<i>14,3</i>	<i>2,58</i>	<i>18,1</i>	<i>10</i>	<i>34,31</i>	<i>2,5</i>	<i>3,25</i>	<i>258,4</i>
<i>RS2</i>	<i>0,15</i>	<i>2,9</i>	<i>31,19</i>	<i>10</i>	<i>10</i>	<i>6177,54</i>	<i>8789,7</i>	<i>4</i>	<i>1429,7</i>
RS3	0,07	4,4	18,17	5,1	18	4618,66	2738,1	2,93	851,7
PGTS2	L.D.	5,2	0,185	3,05	3245	1943,475	7,2	2,235	18,2
PGTS1	L.D.	7,4	6,1	6	10	24,51	20,8	9,87	719
BS1	L.D.	18,8	0,05	7,7	140	16,9	7,2	10,4	6,5
BS2	L.D.	13,7	0,46	4,7	25	783,24	66,4	35,78	10,9
3 mois									
RS7	L.D.	17,6	0,26	5,1	10	2,21	3,9	2,56	11,1
<i>RS6</i>	<i>L.D.</i>	<i>28,5</i>	<i>2,78</i>	<i>6,4</i>	<i>20</i>	<i>281,77</i>	<i>80,4</i>	<i>2,57</i>	<i>104</i>
RS4	L.D.	18,9	0,23	6	10	1,18	5,4	2,91	16,4
<i>RS1</i>	<i>L.D.</i>	<i>28,25</i>	<i>1,06</i>	<i>8,45</i>	<i>67,5</i>	<i>9,05</i>	<i>24,25</i>	<i>3,275</i>	<i>90,45</i>

RS2	L.D.	3,1	24,47	4,4	10	5566,19	4571,6	2,69	1265,5
RS3	L.D.	3,6	29,5	6,6	10	3686,61	9385,5	3,41	1450,2
PGTS2	L.D.	7,8	0,09	5,5	108,5	28,15	4	7,67	13
PGTS1	L.D.	8,4	4,29	5,5	10	17,19	9,7	9,92	398,2
BS1	L.D.	25,4	0,09	5,9	10	0,85	6,8	16,8	2,8
BS2	L.D.	13,2	0,49	4,3	26	175,88	16,6	24,19	10,6
6 mois									
RS7	L.D.	18,2	0,17	4,7	10	2,46	4,1	2,55	7,3
RS6	L.D.	25,9	3,99	7,9	33	163,3	169,9	2,01	174,2
RS4	L.D.	15,8	0,34	5,2	37	19,27	17,3	2,1	14,7
RS1	0,1	14,8	4,865	14,25	10	10,34	2,25	1,67	548,2
RS2	0,1	2,5	40,415	8,6	10	4744,95	9441,4	2,42	1940,15
RS3	L.D.	3,4	29,08	4,5	10	6454,49	4968,1	1,8	1761
PGTS2	L.D.	6,85	0,315	6,8	13	9,47	2,1	8,925	28,25
PGTS1	L.D.	6,3	6,55	4,6	10	6,16	8,8	7,2	553,4
BS1	L.D.	21,9	0,05	5	25	1,58	3,7	10,31	3,5
BS2	L.D.	8	0,35	3,9	10	21,06	9,3	16,455	16,4
1 an pH 5,5									
RS7	L.D.	10,30	0,48	2,80	66,00	13,17	3,40	1,94	24,40
RS6	L.D.	10,24	19,34	9,50	20,15	1014,57	720,44	4,58	1027,69
RS4	L.D.	9,70	0,67	2,40	126,00	101,52	30,20	86,40	30,80
RS1	L.D.	19,60	9,87	9,00	157,00	68,82	11,50	4,91	878,90
RS2	0,14	1,30	39,88	4,12	L.D.	5027,75	10342,36	4,25	1754,29
RS3	1,60	2,00	30,31	2,50	L.D.	5671,82	6199,00	8,52	1006,10
PGTS2	2,65	2,05	201,80	40,72	13,00	10648,04	16624,68	0,75	14210,93
PGTS1	L.D.	3,40	11,38	2,00	23,00	6,36	58,40	5,28	909,80
BS1	L.D.	37,34	L.D.	3,33	L.D.	1,60	1,90	194,74	8,74
BS2	L.D.	14,10	0,14	2,00	67,00	6,99	15,30	23,52	9,00
1 an pH 2									
RS7	0,87	5,90	67,28	6,60	15,00	20082,11	337,80	0,27	2741,40
RS6	0,21	13,95	43,49	81,25	126,57	1886,65	8002,49	4,43	2718,46
RS4	0,17	4,70	64,47	12,70	39,00	20007,09	490,00	11,99	3232,80
RS1	0,32	10,60	379,45	54,10	79,00	8448,17	202,10	2,09	20026,70
RS2	13,15	4,02	113,43	40,36	12,00	19084,72	48382,33	4,91	8885,98
RS3	14,72	2,80	72,51	33,90	L.D.	13097,04	66992,30	1,47	6556,00
PGTS2	0,15	12,24	24,58	5,89	L.D.	15546,32	126,49	1,06	1652,49
PGTS1	L.D.	4,50	0,88	3,40	19,00	8,80	1,90	3,11	96,20
BS1	L.D.	39,31	L.D.	2,64	L.D.	0,41	0,17	13,79	0,95
BS2	0,43	2,70	57,60	38,90	34,00	15292,74	10356,30	1,04	5222,40

### I.3 Participation des résurgences aux apports en éléments métalliques

Il a été observé au niveau des districts d'Auzelles et Pontgibaud des apports d'eaux et de matériel particulaire au niveau de deux résurgences (AUS4 et RS5). Nous avons vu que ce matériel présentait une composition chimique particulière différente du matériel sédimentaire des cours d'eau étudiés. Ce matériel est très riches en As (2,16%), Fe (35%) et Zn (1,6%) avec un peu de Mn (0,4%) à Auzelles, celui de Pontgibaud présentant en plus des concentrations en Pb non négligeables avec As (2,8%), Fe (35%), Mn (1,7%), Pb (0,7%), Zn (0,4%) (cf Chap. 3). En regard de ces concentrations nous avons réalisé des tests de conformité sur ces deux échantillons ainsi que des tests de lixiviation à un an aux valeurs de pH 5,5 et 2.

#### I.3.1 Tests de conformité et impact potentiel des éléments métalliques sur la qualité du milieu

Les deux protocoles NF EN 12457-2 et -3 ont été menés sur les échantillons des résurgences. Les résultats des concentrations mesurées dans les lixiviats sont présentés en Figure 56, Figure 57 et dans le Tableau 30.

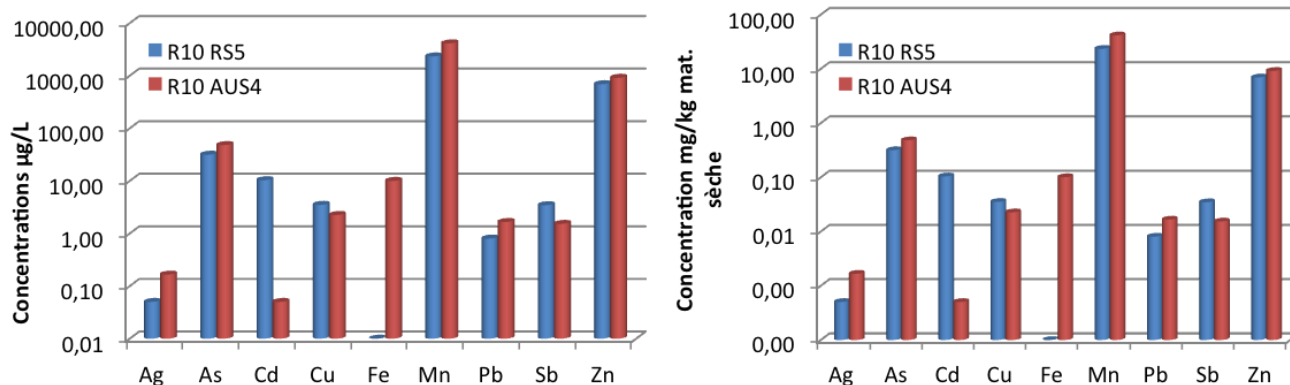


Figure 56 : Concentrations relarguées ( $\mu\text{g/L}$ ) (à gauche) et concentrations rapportées en  $\text{mg/kg}$  de matière sèche (à droite) au cours du test de conformité NF EN 12457-2 pour les échantillons des résurgences d'Auzelles et de Roure.

Des différences de comportement des divers EM sont observables entre les deux échantillons pour le protocole NF EN 12457-2. Ainsi Fe est peu mobile et est uniquement relargué pour AUS4 ( $10 \mu\text{g/L}$ ). Cela reflète le comportement général au sein de AUS4 au niveau duquel les EM sont plus remobilisés qu'au niveau de RS5 excepté Cd, Cu et Sb. L'élément le plus mobile est Mn avec  $2326 \mu\text{g/L}$  et  $4125 \mu\text{g/L}$  dans les lixiviats de RS5 et AUS4 respectivement. Alors que RS5 est plus riche en Mn on constate que Mn est moins

relargué ( $0,001\%/Mn_{tot}$ ) que pour AUS4 ( $0,01\%/Mn_{tot}$ ). Par ordre d'importance les autres éléments les plus relargués sont Zn et As. Les concentrations relarguées en Zn sont notables avec  $690 \mu\text{g/L}$  ( $2.10^{-3} \%/Zn_{tot}$ ) et  $912 \mu\text{g/L}$  ( $5,4.10^{-4} \%/Zn_{tot}$ ) mesurées dans les lixiviats de RS5 et AUS4 respectivement mais ici Zn est plus mobile dans RS5 que AUS4. Les concentrations en As dans les lixiviats représentent  $31,5 \mu\text{g/L}$  et  $48 \mu\text{g/L}$  pour RS5 et AUS4 respectivement. Ces concentrations indiquent un impact potentiel sévère sur le milieu pour Zn et une perturbation légère à moyenne pour As selon les classes réglementaires du SEQ-eau. Cependant comme pour le reste des sédiments étudiés si l'on considère les quantités relarguées en mg/kg de matière sèche on est très en-deçà des seuils réglementaires.

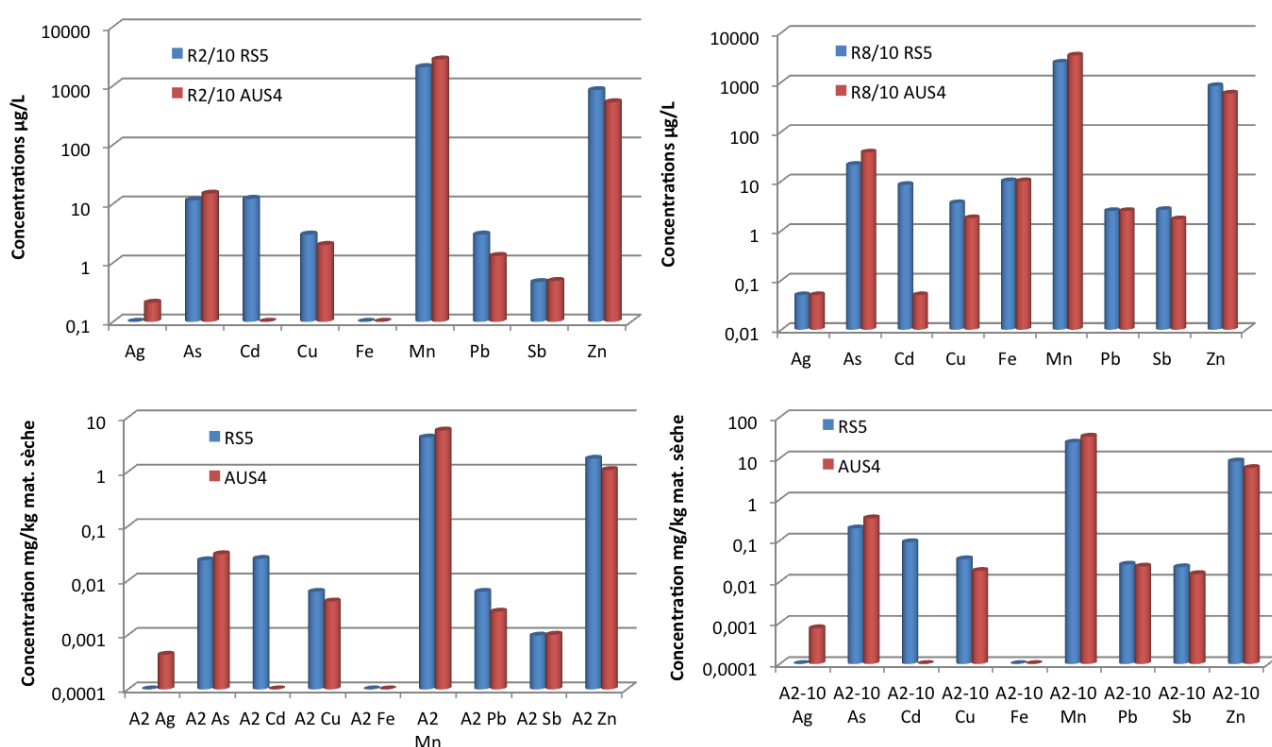


Figure 57 : Concentrations relarguées ( $\mu\text{g/L}$ ) (à gauche) au cours du test de conformité NF EN 12457-3 pour les échantillons des résurgences d'Auzelles et de Roure) après les étapes S/L = 2/10 et S/L = 8/10 et concentrations cumulées rapportées en  $\text{mg/kg}$  de matière sèche (à droite).

Pour ce qui est des résultats du protocole NF EN 12457-3 (Figure 57 et Tableau 30) après une première étape avec  $S/L = \frac{1}{2}$  et 6h de contact Fe n'est pas relargué quel que soit l'échantillon. Comme observé précédemment les concentrations les plus importantes sont obtenues en cumulé i.e. en fin d'expériences avec  $S/L = 2/10 + 8/10$ . Par rapport au précédent protocole on remarque que les concentrations les plus élevées sont obtenues non plus pour AUS4 mais pour RS5 pour tous les EM sauf Mn et As

Les éléments les plus relargués restent Mn, Zn et As par ordre décroissant avec des concentrations maximales pour AUS4 en Mn (6232 µg/L soit 33 mg/kg) et As (52,92 µg/L soit 0,35 mg/Kg) et pour RS5 en Zn (1675 µg/L soit 8,4 mg/kg). Les tendances sont semblables en ce qui concerne l'impact sur la qualité des eaux. Les concentrations en Mn et Zn sont supérieures à celles relarguées pour tous les autres échantillons de sédiments des cours d'eau.

Tableau 30 : Concentrations d'EM relargués en mg/kg de matière sèche obtenues pour les sédiments des résurgences d'Auzelles et de Roure à partir des essais de conformité NF EN 12457-2 (24h, S/L=1/10, non broyé, EMQ) et NF EN 12457-3 avec la première étape A2 = 2/10 et les quantités cumulées en fin de tests A2-10 = 1.

PK	Etape	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
<i>mg/kg de matière sèche</i>										
<b>NF EN 12457-2</b>										
<b>1,06</b>	R10 AUS4	0,002	0,5	0,001	0,02	0,1	41,5	0,02	0,015	9,18
<b>0,63</b>	R10 RS5	0,00	0,32	0,10	0,04	L.D.	23,43	0,01	0,03	6,95
<b>NF EN 12457-3</b>										
<b>1,06</b>	A2 AUS4	0,0004	0,03	L.D.	0,004	L.D.	5,73	0,003	0,001	1,1
<b>0,63</b>	A2 RS5	L.D.	0,023	0,025	0,006	L.D.	4,26	0,006	0,001	1,74
<b>1,06</b>	A2-10 AUS4	0,0007	0,35	L.D.	0,02	L.D.	33,72	0,023	0,015	5,83
<b>0,63</b>	A2-10 RS5	L.D.	0,2	0,09	0,035	L.D.	24,24	0,026	0,023	8,41

### **I.3.2 Tests de lixiviation à un an et effet du pH sur la mobilité des éléments métalliques**

Les tests de lixiviation à 1 an montrent que la mobilité de certains EM n'est pas ou peu dépendante d'une acidification du milieu. Ainsi As, Cu, Pb et Sb sont relargués avec des concentrations similaires voire inférieures à pH 2 par rapport à pH 5,5 (Figure 58 et Tableau 31).

Ainsi As est relargué avec des concentrations supérieures à pH 5,5 pour RS5 (80 µg/L) et fait partie des éléments les plus mobiles après Mn et Zn comme observé au cours des tests de conformité. Cd, Mn et Zn sont les plus sensibles aux modifications de pH et sont plus stables pour des valeurs légèrement acides.

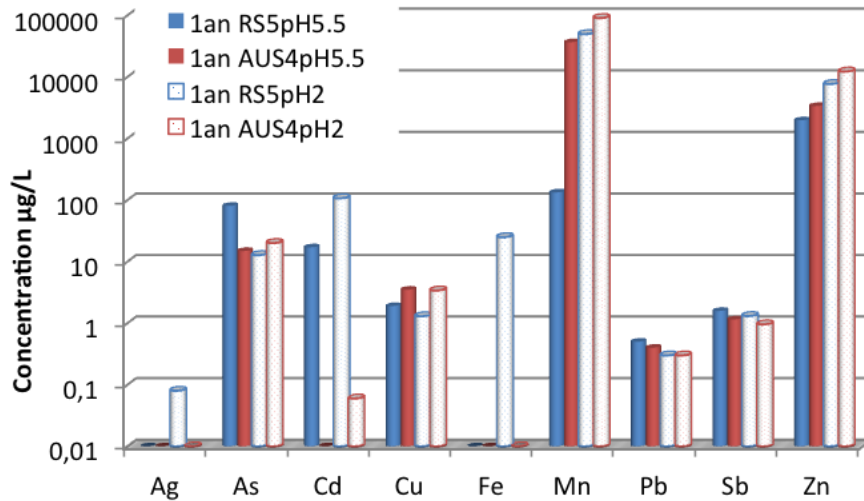


Figure 58 : Concentrations mesurées dans les lixiviats des sédiments des résurgences d’Auzelles (AUS4) et Roure (RS5) des tests de lixiviation à 1 an à pH 5,5 et 2 sur échantillons broyés, S/L = 1/10.

Si l’on compare les concentrations relarguées entre RS5 et AUS4 on constate qu’à pH 5,5 As, Cd, Pb et Sb sont plus relargués par RS5 alors qu’à pH 2 As est plus relargué par AUS4. D’une façon générale on note que les EM sont plus remobilisés depuis AUS4 quel que soit la valeur de pH ce qu’indiquaient déjà les tests de conformité. Ainsi pour Auzelles, mais dans une moindre mesure pour le district de Pontgibaud, une source supplémentaire en EM peut être attribuée aux résurgences. Enfin à titre indicatif nous avons reporté en Tableau 31 les teneurs en soufre obtenues pour ces tests. Ils indiquent que AUS4 relargue plus de soufre que RS5.

Tableau 31 : Concentrations (µg/L) en EM mesurées dans les lixiviats des échantillons d’Auzelles et de Roure broyés avec un ratio R=1/10 après une année à pH 5,5 et 2.

Sites	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	S	Sb	Zn
<b>1 an pH 5,5</b>										
	µg/L									
AUS4	L.D.	14,90	L.D.	3,50	L.D.	36577,75	0,40	276	1,15	3362,30
RS5	L.D.	80,40	17,06	1,90	L.D.	133,02	0,50	13	1,58	1975,80
<b>1 an pH 2</b>										
AUS4	L.D.	20,10	0,06	3,40	L.D.	90630,80	0,30	268	0,96	12272,20
RS5	0,08	12,80	107,06	1,30	25,00	49672,20	0,30	11	1,31	7683,90

## II. Caractéristiques des eaux de surface

Quels que soient les districts miniers considérés, les haldes présentent toutes une érosion régressive, avec de profondes et nombreuses ravines en surface qui constituent des voies privilégiées de transfert potentiel des contaminants vers les eaux superficielles des cours d'eau du Miodet, de la Veyssière et de la Sioule. Chacun de ces cours d'eau circule en contrebas des zones de stockage des déchets miniers, eux-mêmes entreposés aux conditions atmosphériques. Ces cours d'eau représentent donc un compartiment très vulnérable en regard du transport particulaire et dissous en provenance des haldes. L'étude de ces eaux a donc été réalisée pour une période de hautes eaux (mars 2012). La détermination de leurs caractéristiques physico-chimiques était de plus primordiale puisque ces eaux ont constitué les lixiviats pour les tests statiques menés en laboratoire afin d'étudier la mobilité des EM au sein des sédiments (voir chapitre 3).

### II.1 Paramètres physico-chimiques des eaux de surface

Les paramètres physico-chimiques (température, conductivité, pH et oxygène dissous ; (Tableau 32) ont été directement mesurés dans le lit des cours d'eau.

Le Tableau 32 montre les résultats suivants :

- *Température* : elle montre un comportement classique proche de l'équilibre avec la température de l'air sur presque tous les sites avec une moyenne d'environ 4 °C pour le mois de mars.
- *Conductivité* : les valeurs mesurées dans les eaux du Miodet et de la Veyssière, respectivement au niveau des sites d'Auzelles et Roure, sont faibles (en moyenne 50  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Il s'agit d'une faible minéralisation ce qui est accord avec les compositions des eaux de socle de type granitique et migmatitique en Auvergne. On note une différence certaine au sein même du district de Pontgibaud entre d'une part la Veyssière à Roure et d'autre part la Sioule à Pontgibaud et Barbecot. En effet la conductivité moyenne de ces deux derniers sites est de 148,5  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  qui sont des valeurs similaires à celles mesurées au niveau des résurgences et exhaures des sites d'Auzelles et Roure. Ces valeurs peuvent traduire à la fois l'influence des eaux



souterraines mais aussi la lithologie plus variée dans la partie nord du district de Pontgibaud avec la présence de formations ultra-basiques plus importantes.

- *pH* : les pH varient de 6,62 à 7,98 et sont plutôt homogènes au niveau des deux districts avec des valeurs semblables à celles de la plupart des eaux des rivières présentant des pH compris entre 6,5 et 8,5 (Sigg et al. 2000). On peut cependant noter que les valeurs peuvent varier d'environ 0,5 unité pH dans la même rivière ce qui peut s'expliquer par des apports ponctuels d'eaux souterraines.
- *Oxygène dissous* : les valeurs sur les deux sites montrent des variations entre 56,4 et 93,8 %, les valeurs les plus basses correspondant aux résurgences et exhaures (eaux souterraines).

Tableau 32. Paramètres physico-chimiques des eaux prélevées les 4 et 5 mars 2012, de l'amont à l'aval de chacun des districts miniers étudiés et qui concernent les cours d'eau du Miodet pour Auzelles, la Veysière et la Sioule pour Pontgibaud.

Echantillon	pH	T (°C)	O <sub>2</sub> (mg/L)	χ (μs/cm)
<b>District d'Auzelles</b>				
<b>Miodet</b>				
AUS3	7,66	4,4	10,66	60,8
AUS4*	6,06	8,6	4,44	111
AUS2	7,85	3,8	10,56	38,8
AUS1	6,62	3,8	10,6	40
AUS5	7,57	3,7	10,39	45,7
<b>District de Pontgibaud</b>				
<b>Veysière (Roure)</b>				
RS7	7,26	3,5	11,1	80,2
RS6	7,6	4,5	10,2	50,7
RS4	7,6	3,2	11	48,5
RS5*	6,7	7,5	5,9	154
RS1	7,95	5,2	10,6	43,5
RS2	7,98	4,3	9,4	40
RS3	7,61	4,4	10,08	53,7
<b>Sioule (Pontgibaud)</b>				
PGTS2	6,9	3,4	11,1	143
PGTS1	6,97	3,6	11,02	135
<b>Sioule (Barbecot)</b>				
BS1	6,9	4,3	11,36	159
BS2	6,72	4,4	11,38	157

\**Résurgences ou exhaures.*

Ainsi les sites AUS4 pour Auzelles et RS5 pour Roure présentent des paramètres physico-chimiques nettement différents qui caractérisent un apport d'eaux souterraines se traduisant à leur contact avec l'atmosphère par la précipitation de tapis de précipités d'oxydes de fer bien visibles au niveau de ces deux points de prélèvement.

## II.2 Composition chimique des eaux de surface

Les échantillons d'eaux de surface ont été collectés au moment du prélèvement des sédiments et aux mêmes localisations. Ils ont été analysés par ICP-MS par un laboratoire certifié (ACME, Canada).

### II.2.1 District d'Auzelles : la rivière du Miodet

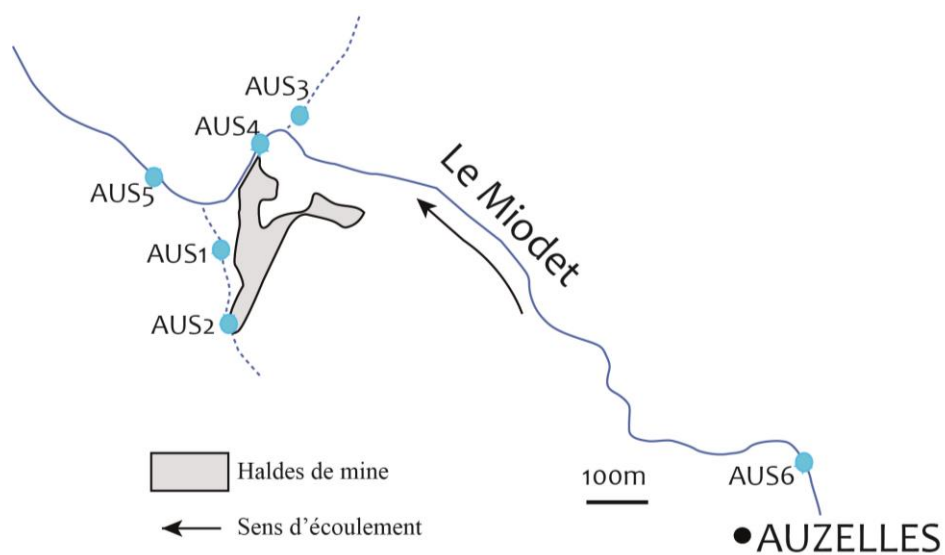


Figure 59. Carte de prélèvements des eaux de surfaces du district d'Auzelles

La Figure 59 montre l'évolution des teneurs en éléments majeurs de l'amont vers l'aval avec comme point d'origine une zone choisie en amont des haldes de mine représentant la géochimie des eaux naturelles locales. Il ne s'agit pas ici d'une vraie évolution linéaire puisque sont pris en compte deux affluents à 1,03 et 1,1 km. De l'amont vers l'aval, les éléments majeurs sont principalement la silice et les calco-alcalins.  $Fe^{3+}$  et  $Al^{3+}$  sont présents en très faibles concentrations,  $Mn^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  présentent des valeurs similaires pour chacun des points. Le soufre, même s'il ne fait partie des éléments majeurs a été ici considéré comme majeur eu égard aux concentrations en solution, 10 fois supérieures aux autres éléments. Cette augmentation des concentrations en soufre s'explique par la présence des filons

minéralisés à l'origine de l'exploitation d'Auzelles à savoir les filons de la Fouille et de la Molette à minéralisation Pb( $\pm$ Ag-Zn) ainsi que du filon de la Chabanettes à Fe-As.

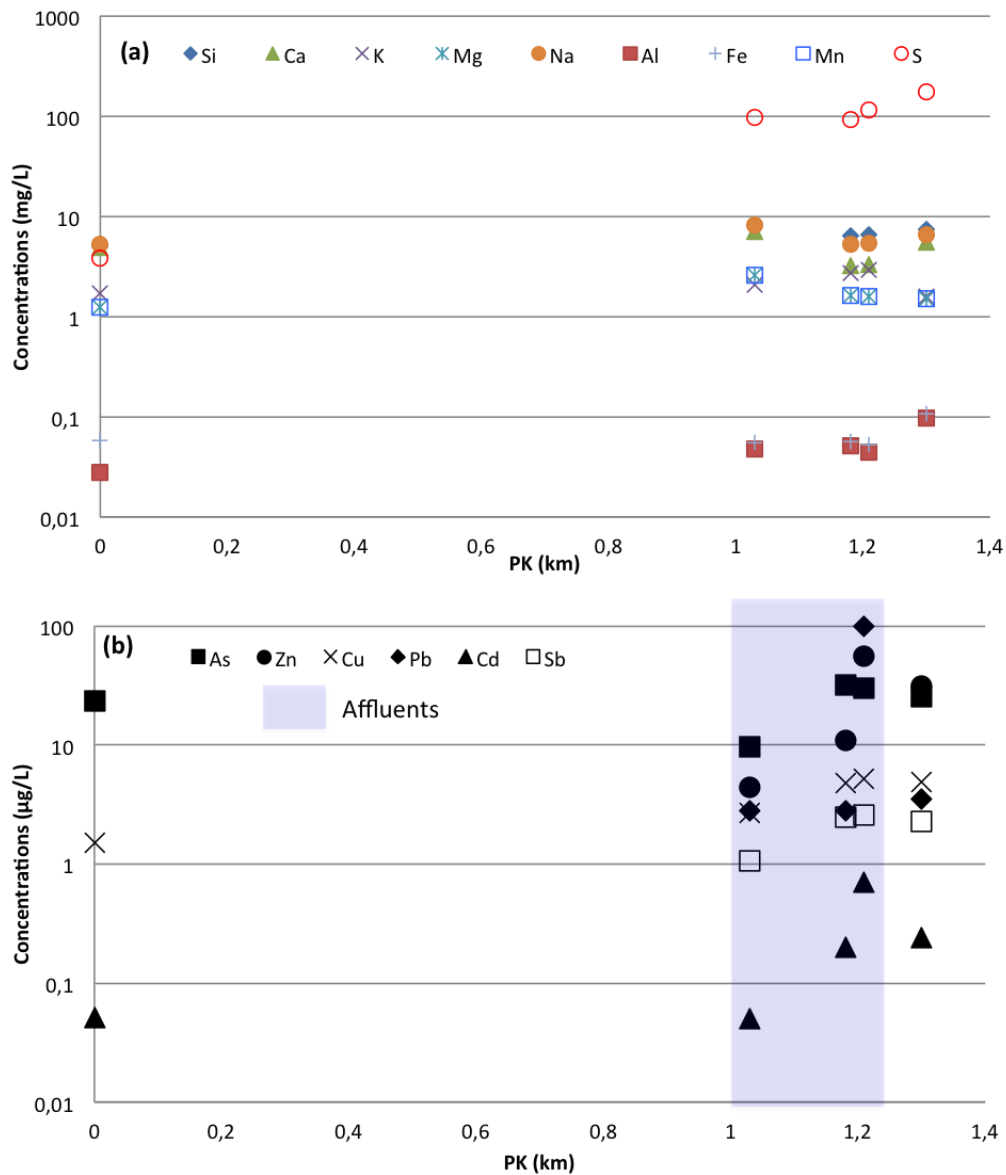


Figure 60. Composition en éléments majeurs (mg/L) des eaux de surface du Miodet (Auzelles) par rapport au point kilométrique relatif (PK). Figure 4. Composition en éléments traces (µg/L) des eaux de surface du Miodet (Auzelles) par rapport au point kilométrique relatif (PK).

En ce qui concerne les éléments traces, la Figure 60 montre une évolution similaire pour tous les éléments avec des teneurs croissantes jusqu'au niveau des haldes de mine où les valeurs sont maximales, suivie d'une diminution de celles-ci plus en aval ; les valeurs maximales mesurées dans les eaux de l'affluent qui se jette dans le Miodet à l'aplomb des haldes atteignent donc pour As, Cd, Cu, Pb, Sb et Zn respectivement 32,2, 0,7, 5,2, 99,9, 2,6 et 55,8 µg/L. Les valeurs élevées en As (23 µg/L) au point 0 sont liées au filon des

Chabanettes. La diminution des concentrations en éléments trace à l'aval est lié à un effet de dilution et /ou suite à des phénomènes de piégeage par les matières en suspension ou les sédiments. L'atténuation des EM dans les eaux du Miodet est plus ou moins sensible selon les éléments ce qui laisse penser que les phénomènes de fixation de certains de ces EM (notamment Pb) au sein des phases solides des MES ou des sédiments jouent un rôle essentiel dans le contrôle des concentrations de la fraction dissoute. En effet les valeurs de As, Cd, Cu, Pb, Sb et Zn sont respectivement 12,2, 0,2, 4,9, 3,5, 2,3 et 31 µg/L au point le plus aval du système étudié. Enfin excepté As pour qui le niveau initial de concentration est retrouvé à l'aval, tous les autres EM sont présents dans les eaux du Miodet à des concentrations supérieures à celles mesurées en amont des haldes de mines. La comparaison des intervalles de teneurs mesurées dans les eaux du Miodet indique que ces eaux présentent une qualité bonne à passable pour As alors que pour les autres éléments une mauvaise (Pb) voire très mauvaise qualité (Cd, Cu, Zn) des eaux est atteinte localement (Tableau 33).

Tableau 33 : Comparaison des concentrations mesurées (Min-Max) dans le Miodet et les cours d'eau de la Veyssière et de la Sioule en Mars 2012 avec les classes et indices de qualité définis par le SEQ-eau (2013) et la qualité hydromorphologique associée.

Qualité hydromorphologique	Totalement ou presque totalement non perturbé	Légèrement perturbé	Moyennement perturbé	Significativement perturbé	Sévèrement à très sévèrement perturbé	<i>Min Max* Miodet</i>	<i>Min Max* Veyssière /Sioule</i>
Qualité	Très bonne	Bonne	Passable	Mauvaise	Très mauvaise		
Classe d'aptitude	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge		
Indice d'aptitude	81 à 100	61 à 80	41 à 60	21 à 40	0 à 20		
Arsenic (µg/L)	1	10	100	270		9,7 32,2	4 26,1
Cadmium (µg/L)	0,001	0,01	0,1	0,37		0,05 0,7	0,1 2,7
Cuivre (µg/L)	0,017	0,17	1,7	2,5		1,5 5,2	1,5 6,9
Plomb (µg/L)	0,21	2,1	21	100		2,8 99,9	1,1 32,6
Zinc (µg/L)	0,23	2,3	23	52		4,4 55,8	12,7 315,5

*\*cette étude*

L'eau d'exhaure au point AUS4 a été prélevée afin d'obtenir une composition d'eaux souterraines à un instant t. A l'exhaure a précipité un tapis d'oxyhydroxydes de fer (cf Chap. 2) et les eaux ici montrent des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$  et  $\text{HSiO}_3^-$  plus importantes par rapport à celle du Miodet (Figure 61a). Elles sont 5 fois plus élevées pour  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par

rapport aux teneurs les plus élevées (AUS3 en amont des haldes PK 1,03) et de 2 fois pour  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  étant similaire.

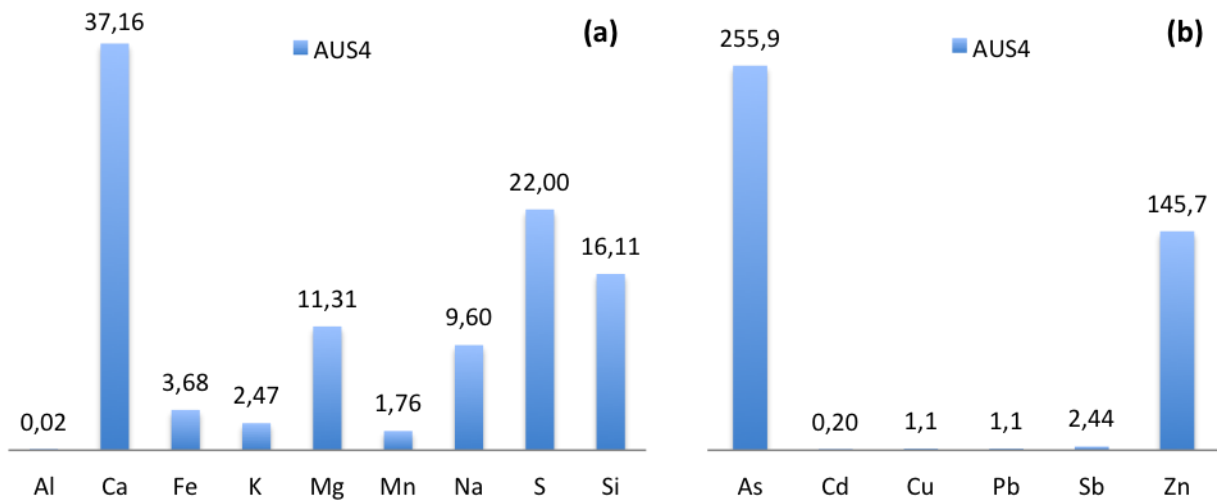


Figure 61 (a) Teneurs totales en éléments majeurs (mg/L) et (b) teneurs totales en éléments traces (µg/L) au niveau d'une résurgence alimentant le cours du Miodet à Auzelles

Cependant, ces eaux sont moins riches  $\text{Al}^{3+}$  ( $2 \times$  moins) et  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $5 \times$  moins) par rapport au point amont. En comparant les concentrations dans les eaux de la résurgence avec les concentrations les plus élevées mesurées dans le Miodet on remarque que les eaux souterraines sont enrichies en As ( $\times 8$  ;  $250 \mu\text{g/L}$ ), Fe ( $\times 34$  ;  $3683 \mu\text{g/L}$ ), Mn ( $\times 93$  ;  $1759 \mu\text{g/L}$ ) et Zn ( $\times 3$  ;  $145 \mu\text{g/L}$ ) (Figure 61 b). A contrario elles sont appauvries en Cu, S et Pb, les valeurs correspondant ici aux valeurs les plus basses mesurées sur le Miodet. La Figure 62 permet ainsi de mettre en évidence les sources différentes pour Pb, S et Zn. La présence des haldes a un impact fort sur les teneurs en Pb, S et Zn mais les apports des eaux souterraines contribuent de façon majoritaire aux apports en Zn dans le Miodet.

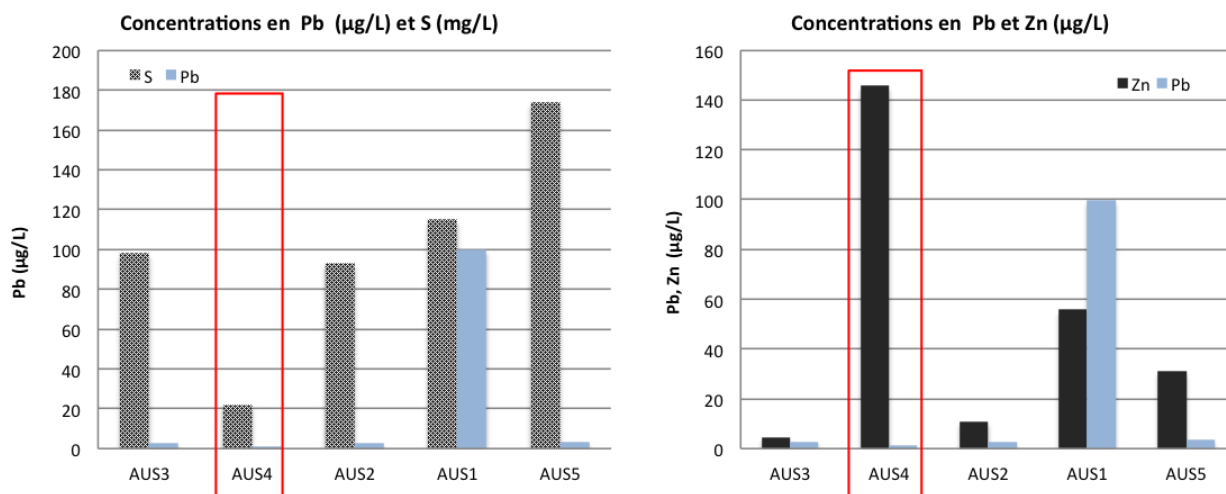


Figure 62. Comparaison de l'évolution de Pb, S et Zn dans la fraction dissoute au niveau de la résurgence (Échantillon AUS4, carré rouge) avec les autres points de prélèvements sur le Miodet (le point représentant le bruit de fond géochimique n'est pas considéré ici).

### II.2.2 District de Pontgibaud

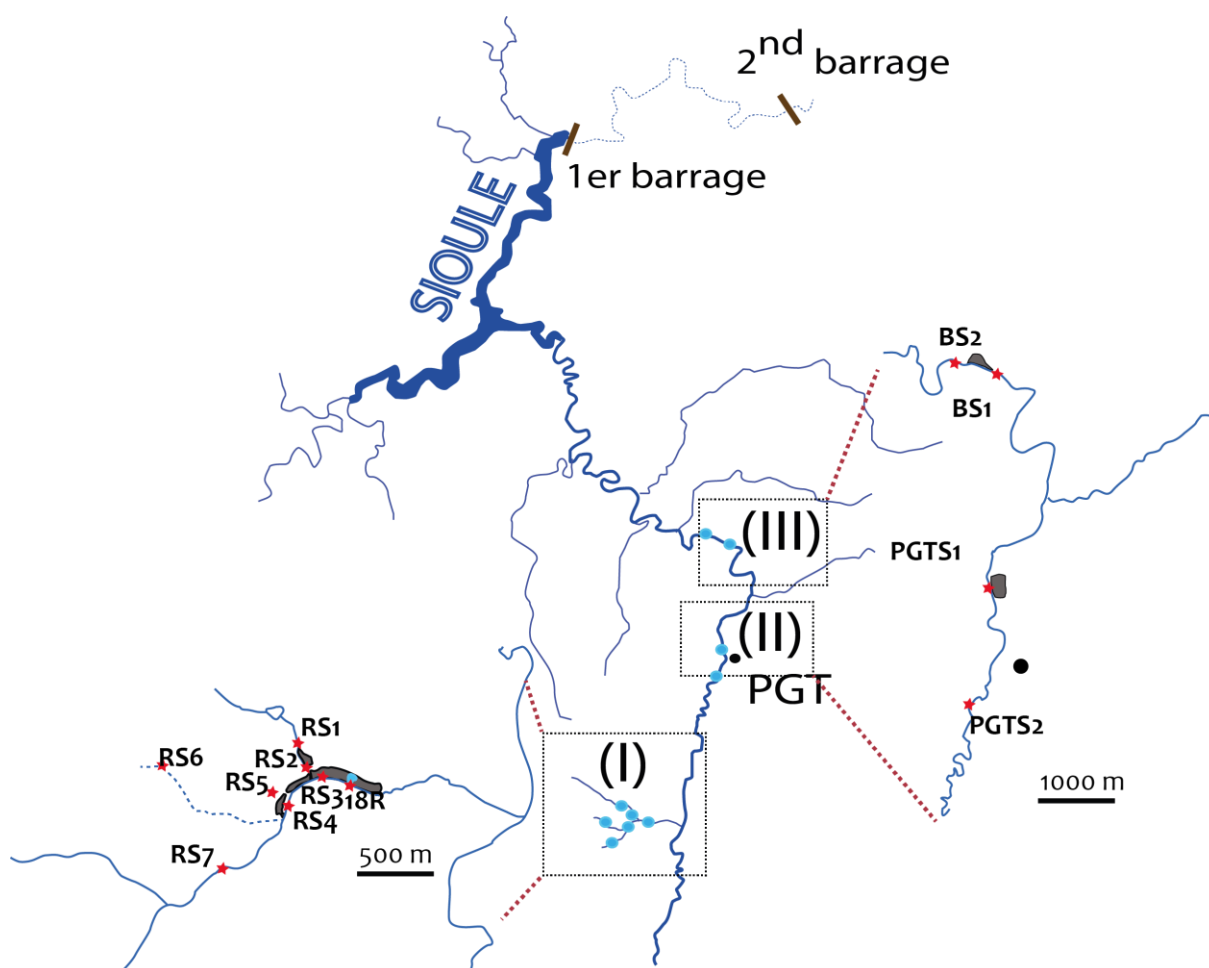


Figure 63 : Carte de prélèvements des eaux de surface (points bleu clair) et des sédiments (étoiles rouges) de la Veysièze et de la Sioule du district de Pontgibaud.

Les résultats concernant les éléments majeurs dans les eaux de surface de la Veyssière et de la Sioule au niveau du district de Pontgibaud sont présentés de l'amont vers l'aval en figure 10. Le point de prélèvement situé le plus en amont (RS7) correspond au point kilométrique (PK) égal à 0. Deux petits affluents viennent alimenter la Veyssière. Le premier à 480 m prend sa source hors des haldes et doit refléter les caractéristiques géochimiques des eaux locales, sans perturbation par les anciennes activités minières. On notera cependant qu'une minéralisation à arsénopyrite et pyrite a été répertoriée juste en amont de ce point de prélèvement (Cf Chap. 2). Le second affluent a été échantillonné à 820 m, pour lequel deux prélèvements ont été effectués à 200 m environ l'un de l'autre : le point RS1 est à l'aval immédiat de l'étang de Jume, le point RS2 a été prélevé en contrebas du tas de stériles grossiers des Rosiers, à 100 m de la confluence avec la Veyssière (Figure 63). On note qu'il n'y a pas d'apport en éléments majeurs de ces affluents, les concentrations étant d'une façon générale inférieures à celles mesurées à l'amont dans la Veyssière.

Les eaux de la Sioule sont enrichies en calco-alcalins, silice,  $Mg^{2+}$ , mais sont par contre légèrement appauvries en  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  par rapport aux eaux de la Veyssière à l'aval des haldes (Figure 64). Cette différence peut s'expliquer en partie par la lithologie dominée par les migmatites, recoupées par des roches basiques plus présentes au nord du district (basaltes pour l'essentiel). Quel que soit le site, les teneurs en soufre sont les plus élevées parmi les éléments majeurs, entre 60 et 176 mg/kg, la concentration la plus élevée ayant été mesurée pour l'échantillon le plus amont. Enfin on note que la confluence de la Veyssière avec la Sioule entraîne une légère augmentation des concentrations notamment en silice, calco-alcalins et  $Mn^{2+}$ .



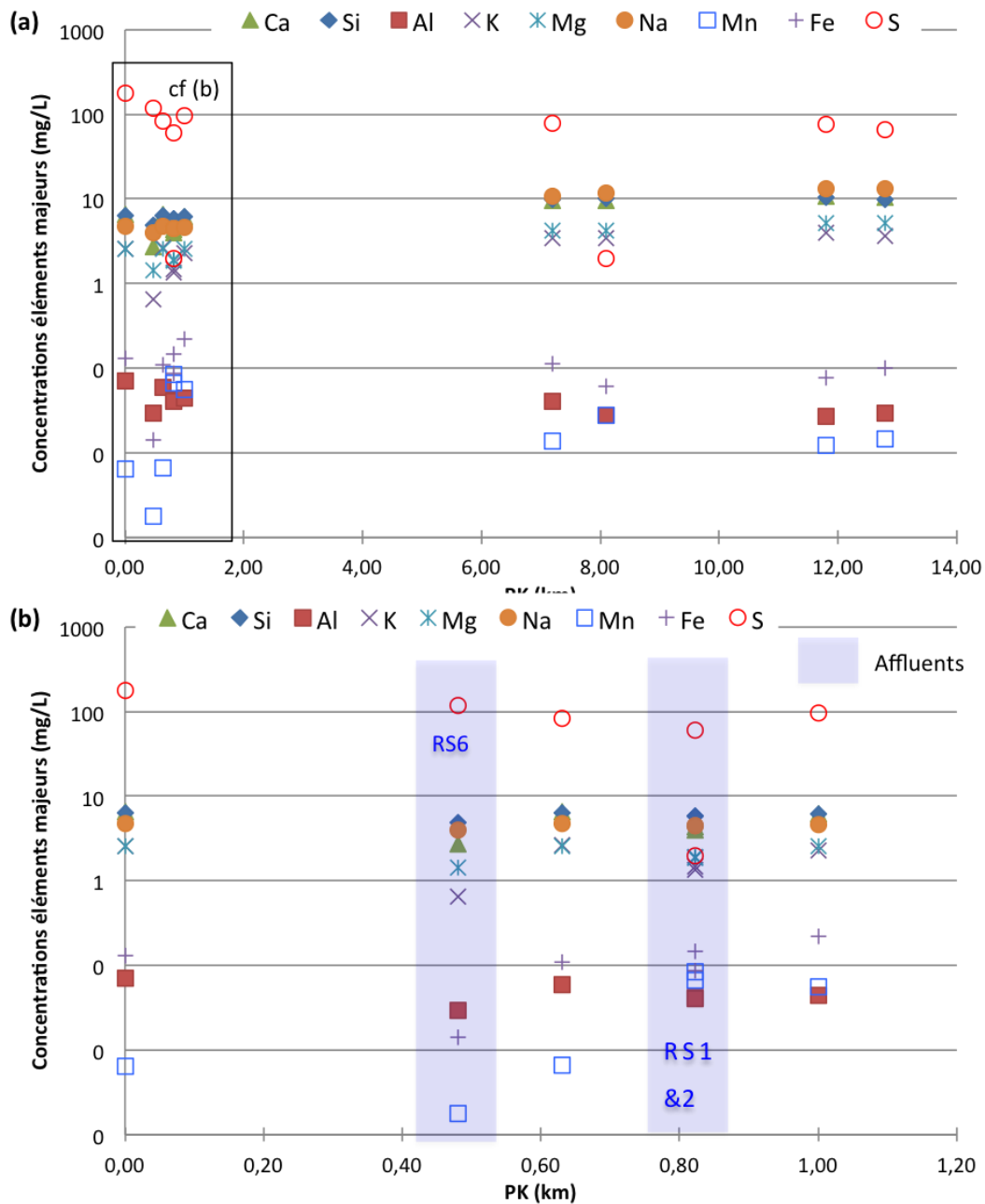


Figure 64 : Concentrations en éléments majeurs (mg/L) (a) dans les eaux de surface à l'échelle du district de Pontgibaud (à l'amont, la Veysière, à l'aval au-delà de 2 km, la Sioule) ; (b) Zoom sur les concentrations mesurées dans les eaux de surface de la Veysière sur le site de Roure.

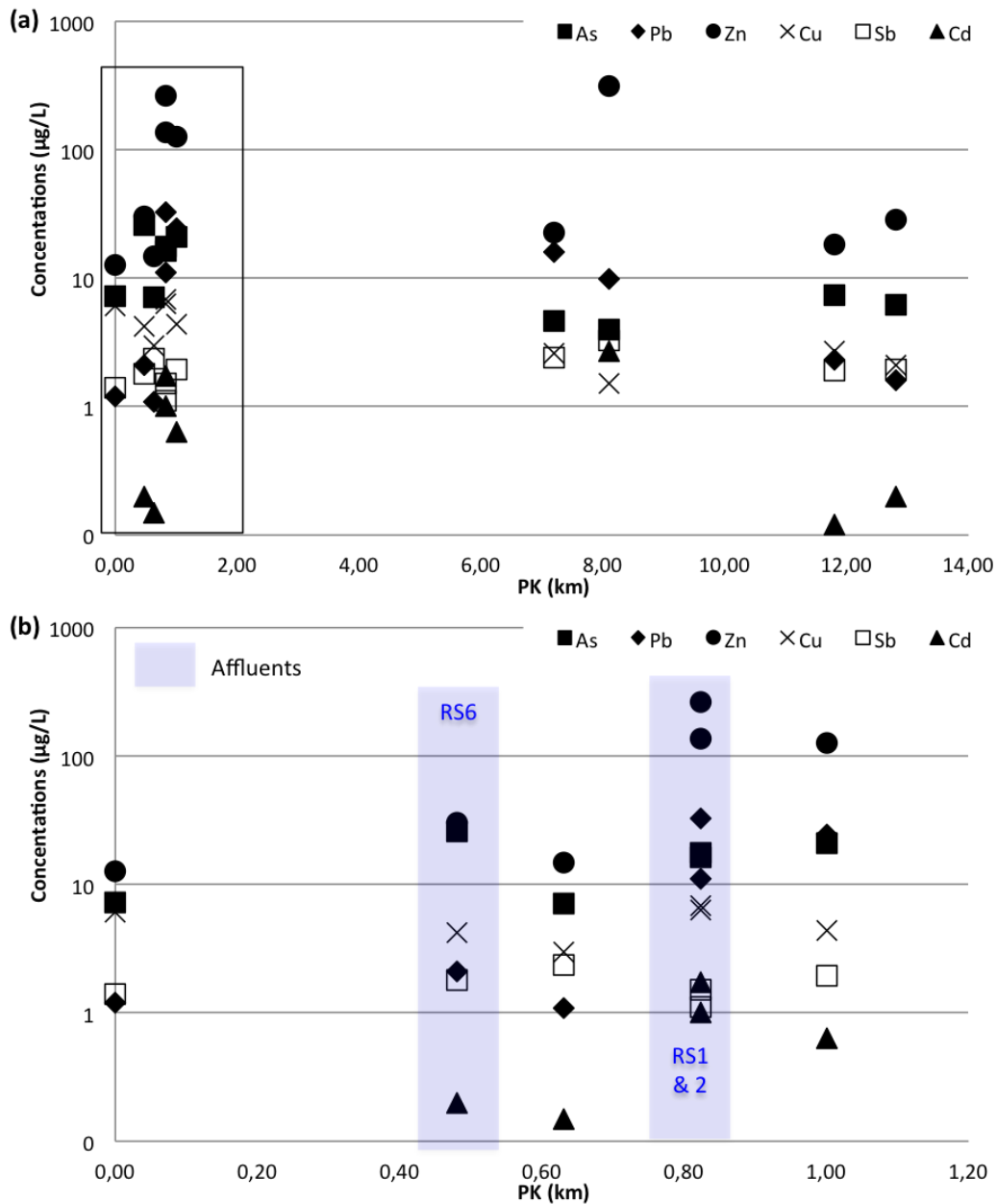


Figure 65 : Concentrations en éléments traces ( $\mu\text{g/L}$ ) (a) dans les eaux de surface à l'échelle du district de Pontgibaud (à l'amont, la Veyssière, à l'aval au-delà de 2 km, la Sioule) ; (b) Zoom sur les concentrations mesurées dans les eaux de surface de la Veyssière sur le site de Roure.

Alors que les affluents ne modifiaient en rien la composition en éléments majeurs, on constate d'après la figure 9b que leurs eaux de la Veyssière sont enrichies en As et Zn pour le point RS6, affluent le plus aval, et en tous les éléments traces sauf Sb pour les points RS1 et 2 à proximité des stériles miniers grossiers des Rosiers. Sur la Sioule, excepté Zn, les éléments traces sont dilués même si l'on note l'influence des haldes de mine pour les échantillons collectés au niveau de celles-ci (Figure 65). As, Pb et Zn sont les trois éléments traces pour lesquels les teneurs sont les plus élevées (teneurs maximales respectivement de 26, 32,6 et

315,5 µg/L). Selon le SEQ eau (2013), on peut apprécier la qualité des eaux de surface pour cette période en fonction des éléments traces d'intérêt sur le critère d'eaux de dureté faible (Tableau 33). Pour As, les eaux présentent une qualité bonne à passable ; elles sont de qualité bonne à mauvaise pour Cu et Pb ; elles sont de qualité passable à très mauvaise pour Cd et Zn. La qualité des cours d'eau du district de Pontgibaud semble donc affectée. Comme pour le site d'Auzelles, un point particulier a été prélevé correspondant à une exhaure de galerie (point RS5). Il est caractérisé par une conductivité plus élevée, une concentration en oxygène dissous inférieure aux autres points prélevés au niveau du district (Tableau 32) et un tapis d'oxyhydroxydes de fer a précipité. La composition chimique de ces eaux est reportée en figure 10a & b respectivement pour les éléments majeurs et les traces.

Les eaux d'exhaure sont très chargées en As, S et Zn (Figure 66 b). Ces teneurs s'expliquent par le fait que les eaux de l'exhaure sont affectées par le filon du lieu dit Les Couleyres (à quelques m au nord du point de prélèvement) dont la minéralisation à arsénopyrite, chalcoppyrite, pyrrhotite et pyrite, de nature très différente à celle exploitée à Roure n'était pas suffisamment intéressante pour être exploitée. En comparant la composition chimique de ces eaux aux concentrations les plus élevées mesurées, on remarque que les concentrations en As ( $\times 8$ ), Fe ( $\times 13$ ), Mn ( $\times 7$ ), Sb ( $\times 1,4$ ) et Zn ( $\times 2$ ) sont les plus importantes. Les eaux sont par contre les plus concentrées en Cd (1,75 µg/L), Cu (6,9 µg/L) et Pb (32,6 µg/L) pour le point de prélèvement RS2 (eaux qui traversent les haldes) par rapport à tous les points analysés y compris les eaux d'exhaure.

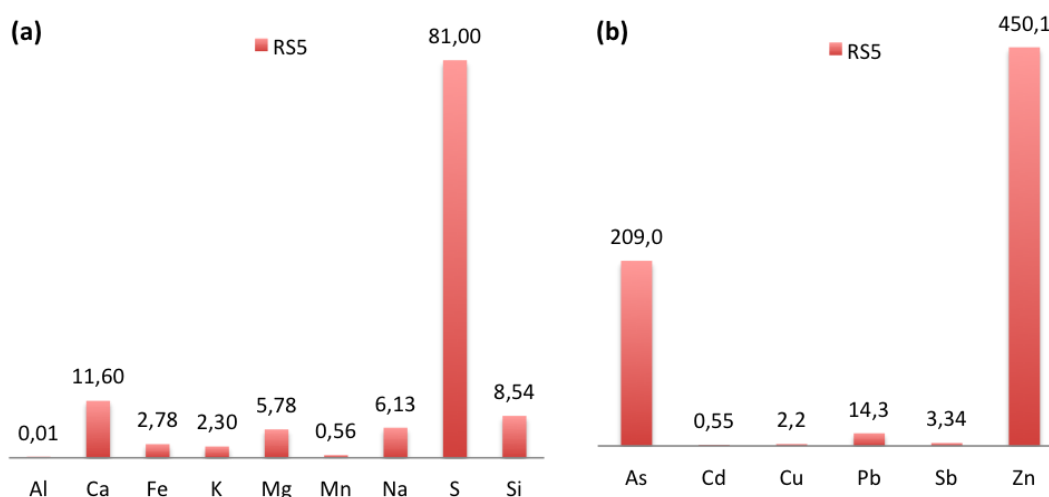


Figure 66. Concentrations en (a) éléments majeurs (mg/L) et (b) éléments traces (µg/L) au niveau de la résurgence (RS5) du site de Roure.

### III. Données expérimentales vs données *in situ*

Les concentrations en EM dans les eaux de surface sont comparées aux concentrations obtenues au cours des divers essais réalisés sur les sédiments avec comme lixiviant les eaux de rivière (durée 1 jour à 6 mois), pour les trois éléments pour lesquels les concentrations dans les eaux de rivière sont les plus élevées i.e., As, Pb et Zn.

Globalement ce sont les mêmes échantillons pour lesquels les concentrations maximales sont mesurées *in situ* et obtenues dans les lixiviats des essais de lixiviation ou des tests de conformité.

Ainsi pour le district d'Auzelles :

- Les concentrations maximales en As dans les eaux de surface sont obtenues pour l'échantillon AUS1 (affluent au niveau des haldes PK 1,18), même si elles sont relativement homogènes sur le linéaire. Les concentrations maximales mesurées dans les lixiviats sont obtenues quant à elles pour l'échantillon AUS6 (Miodet PK 0) au bout de 24h et sont supérieures aux mesures *in situ* (As= 108 µg/L).
- En ce qui concerne Pb et Zn, les concentrations obtenues dans les lixiviats sont très supérieures (3950 et 1145 µg/L respectivement) à celles mesurées sur site et sont obtenues au bout de 6 mois de tests. Par contre ces valeurs maximales sont toujours obtenues pour l'échantillon AUS1 quel que soit l'élément.

Pour le district de Pontgibaud :

- Les concentrations maximales en As sont mesurées dans les eaux de la Veyssière de l'échantillon RS6 (affluent PK 0,48) et c'est pour cet échantillon que les concentrations les plus élevées ont été mesurées dans les lixiviats au bout de 24h. Les concentrations obtenues en laboratoire sont très supérieures (242 µg/L) à celles mesurées *in situ*.
- Les concentrations maximales en Pb mesurées *in situ* dans les cours d'eau de ce district concernent les échantillons RS2 (affluent PK 0,82) et RS3 (Veyssière PK 1) proches des haldes. C'est pour ces mêmes échantillons que les concentrations maximales ont été mesurées dans les lixiviats après 24h

(RS3 = 20200µg/L) et 7 jours (RS2 = 21650 µg/L), RS3 relarguant plus rapidement Pb que RS2. Les concentrations ici sont très supérieures à celles mesurées *in situ*.

- Les concentrations maximales en Zn mesurées *in situ* et au cours des tests de laboratoire ont été obtenues pour les échantillons RS2, RS3 et PGTS1 (Sioule aval des haldes de Pontgibaud PK 8,2). De nouveau les résultats en laboratoire donnent des concentrations maximales plus élevées (RS2 = 1940 µg/L), mais qui sur 6 mois montrent un relargage continu et stable.

Quel que soit le protocole, les tests de conformité indiquent que les concentrations maximales dans les lixiviats pour le district d'Auzelles concernent les échantillons AUS6 et 2 pour As alors que AUS1 relargue le plus Pb et Zn (les concentrations obtenues pour AUS7 sont légèrement supérieures pour le protocole NF EN 12457-2 pour Zn). Pour le district de Pontgibaud ce sont les échantillons RS6 (As), et RS2 (Pb et Zn) qui relarguent le plus ces éléments.

# Chapitre 5

## *Evaluation de l'écotoxicité des éluats de sédiments de surface*





Les tests éco-toxicologiques ont été effectués au sein du Centre d'Etudes et de Recherche sur le Médicament de Normandie (CERMN) de l'UFR des Sciences Pharmaceutiques de l'Université de Caen Basse-Normandie. Les tests de toxicité aiguë servent à déterminer la CL50, c'est à dire la concentration qui provoque 50 % de mortalité dans la population d'organismes étudiée. Usuellement la CL10 est considérée comme NOEC (No Observed Effect Concentration), la plus grande concentration qui n'a pas d'effet sur l'organisme. De même la CL20 est considérée comme LOEC (Lowest Observed Effect Concentration), la plus faible concentration qui provoque un effet statistiquement différent des témoins.

## I. Matériels et méthodes

### I.1 Compositions chimiques des éluats utilisés pour les tests écotoxicologiques

Les solutions testées sont les éluats des essais statiques avec un rapport solide/liquide égal à 1/10 sur des sédiments non broyés (fraction < 2 mm) et avec de l'eau milliQ selon le protocole normé NF EN 12457 – 2 (cf Chap. 4, Tableau 34).

Tableau 34 : Teneurs totales en éléments métalliques ( $\mu\text{g/L}$ ) dans les éluats utilisés pour les tests éco-toxicologiques.

Eluât	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
$\mu\text{g/L}$									
RS2	0,27	11,5	6,255	5,9	16,5	306,54	2751,15	5,06	354,15
RS3	0,18	26,6	0,96	3,75	20	188,31	243,15	7,18	86,85
RS6	0,05	540,2	1,58	19,15	343	235,855	133,9	2,64	67,1
BS2	0,11	34,2	0,155	3,65	33,5	103,895	13,35	5,93	19,6
AUS1	1,095	117,5	0,895	10,9	81	326,495	343	7,01	51,75
AUS2	0,05	114,8	0,4	12,05	60,5	52,21	13,55	2,29	9,65
AUS4	0,17	49,2	0,05	2,25	10	4127,97	1,7	1,525	913,45
AUS7	0,1	87,6	0,51	3,95	24,5	121,215	77,15	7,1	48,75

AUS1, 2, 4 et 7 sont des prélèvements du district d'Auzelles et RS2, RS3, RS6 et BS2 appartiennent au district de Pontgibaud.

## I.2 Elevage des espèces utilisées

La culture de *Daphnia magna* est effectuée au laboratoire en enceinte climatisée à  $20 \pm 1$  °C avec une photopériode 16 h : 8 h de jour : nuit dans des cristallisoirs contenant du milieu M4 (Annexe 1). Chaque jour, les juvéniles sont enlevés et les daphnies mères sont nourries avec 3 suspensions algales (i.e *Pseudokircheneriella suscapitata*, *Chlorella vulgaris*, *Desmodesmus scenedesmus*) complémenté une fois par semaine par du TetraAniMin®. Un test de toxicité aiguë de 24 h est réalisé sur les juvéniles avec du dichromate de potassium (toxique de référence) afin de s'assurer de la bonne santé de l'élevage.

Les tests algues seront réalisés sur *P. subcapitata* (souche UTEX 1648, Environnement Canada). La culture d'algues est maintenue en croissance exponentielle dans du milieu LC (Annexe 2) dans une étuve à  $20 \pm 1$  °C sous lumière constante.

## I.3 Tests d'immobilité de *Daphnia magna*

Les tests de toxicité aiguë sont réalisés selon la ligne directrice de l'OCDE 202. Les daphnies, âgées de moins de 24 h (néonates), sont exposées à différentes dilutions (50, 25, 12,5, 6,25%) de nos éluats pendant 48 h à  $20 \pm 1$  °C avec une photopériode 16 h : 8h jour : nuit. Les néonates ne sont pas nourries pendant le test. L'exposition est réalisée dans un volume de 10 ml de milieu ISO. Cinq néonates sont placées par pilulier et 4 réplicats sont effectués pour chaque concentration. Le nombre de daphnies immobiles est décompté à 48h.

## I.4 Test d'inhibition de croissance de *Pseudokircheneriella subcapitata*

Les tests sont réalisés selon la ligne directrice de l'OCDE 201. Les solutions du test sont préparées le jour même avec le milieu de culture LC (pas de DMSO, voire remarque daphnies). Un volume de 10 µl d'une suspension algale en croissance exponentielle possédant une concentration initiale de  $10^4$  cellules/ml est placée dans chaque puit d'une plaque de 96 puits (Cell starR, Grenier Bio-one, fonds ronds) auquel est ajouté 200 µl des différentes dilutions des éluats à tester. Chaque microplaque est recouverte d'un film Breathe-EasyR Sealing (US patent N° 5.858.770, Sigma Aldrich). Elles sont exposées pendant 72 h à  $20 \pm 1$  °C sous lumière continue. Chaque dilution est testée en 3 réplicats.

Après 72h d'exposition, la fluorescence émise par la chlorophylle (proportionnelle au nombre de cellule algale) est mesurée à l'aide d'un lecteur de microplaques (TECAN, Infinite M200). On en déduit le pourcentage d'inhibition de croissance par rapport aux témoins.

## II. Traitement statistique

### II.1 Tests

Ce traitement des résultats comporte des tests de comparaison entre dilutions ou entre éluats ainsi qu'une partie modélisation pour obtenir une estimation des paramètres de toxicité.

Lorsque la distribution statistique des mesures est mal connue il faut privilégier les tests non paramétriques qui utilisent les rangs des valeurs. Les tests de Mann-Whitney (M-W) ou Kruskal-Wallis (KW) mesurent des différences entre éluats. Le test de KW ne tient pas compte de l'ordre des dilutions, c'est l'équivalent d'une simple Analyse de Variance. On peut améliorer de manière sensible le test de KW par le test de Jonckheere-Terpstra qui teste l'hypothèse de toxicité D100> D50> D25> D12> D6> Témoin. S'ils sont significatifs ces tests peuvent être complétés par les tests par paire de Conover-Iman (CI) et de Dwass-Steel-Chritchlow-Fligner (DSCF). Une autre méthode robuste consiste à utiliser l'Analyse de Variance usuelle (ANOVA) non pas sur les valeurs mais sur leurs rangs, ce qui permet des tests qui n'ont pas d'équivalent non-paramétrique.

Une autre voie pour augmenter la sensibilité des tests concernant les daphnies est de mutualiser les témoins de chaque éluat lorsque cela est possible, c'est-à-dire lorsqu'ils proviennent d'une même culture et sont utilisés au même moment. Dans le cas présent l'expérimentation s'est déroulée sur 2 journées et cette amélioration possible n'a pas été utilisée.

La plupart des tests utilisés sont présentés sous forme de comparaisons multiples de variables ou de groupes. Selon les tests utilisés les risques d'erreur fournis par le logiciel sont individuels ou « globaux ». Dans le premier cas on prend un risque d'erreur pour chaque test, dans le second cas le risque concerne l'ensemble du tableau de tests. Les seuils de signification peuvent être corrigés dans le premier cas selon la règle de Bonferroni. Cette règle qui divise le seuil par le nombre de tests est connue pour être « sévère ».

## **II.2 Modélisation**

La modélisation consiste à ajuster sur les points mesurés un modèle de courbe de forme sigmoïde représentant la relation dose-réponse. Le modèle de Hill est l'un des plus utilisés. Les paramètres CL50, NOEC, LOEC sont estimés à partir de cette courbe.

### **II.2.1 Daphnies**

Pour les Daphnies le modèle est simple car leur nombre ne peut que décroître. Le logiciel REGTOX permet d'obtenir les profils éco-toxicologiques et par modélisation de calculer la CL10 qui correspond à la NOEC, la CL20 qui représente la LOEC, ainsi que la CL50.

### **II.2.2 Algues :**

Dans le cas des algues des phénomènes de stimulation de croissance appelés hormèse, parfois importants, ont rendu cette estimation plus difficile. L'estimation a été réalisée à partir d'un modèle de Hill modifié, avec l'aide du logiciel SYSTAT.

#### *II.2.2.1 Variance des mesures et pondération*

Cette modélisation demande de respecter les hypothèses statistiques de base dont la plus importante est la stabilité de la variance en fonction des valeurs. La liaison moyenne-variance est représentée dans un diagramme Log-Log à partir des moyenne et écart-type de chaque triplicat (Figure 67).

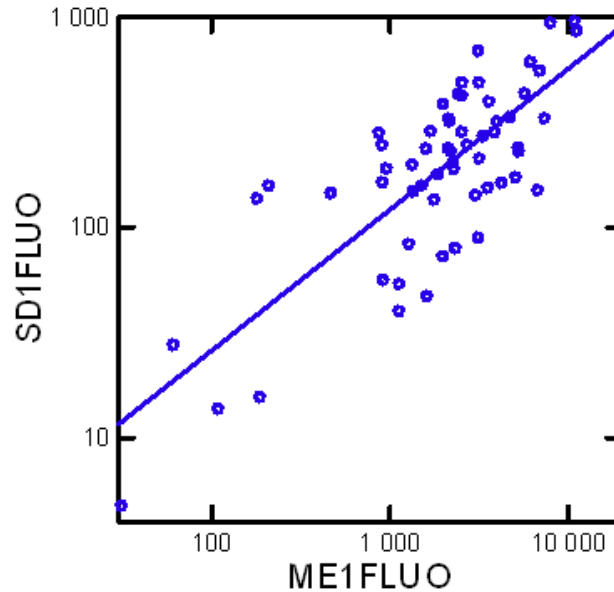


Figure 67 : Relation écart-type \* moyenne en log-log

On observe un facteur d'échelle de 100 sur les écart-types et une pente voisine de 1. On a alors le choix entre une transformation LOG des valeurs de fluorescence ou bien une régression pondérée par la variance.

- MODELE de HILL à variance constante (Tableau 35)

Ce modèle se base sur l'équation suivante:

$$\text{fluo} = Y0 * \text{dil}^{\text{NH}} / (\text{dil}^{\text{NH}} + \text{CL50}^{\text{NH}})$$

Tableau 35 : Estimation des paramètres par modèle de Hill à variance constante et repondéré par la variance

A variance constante					
Estimations des paramètres					
Paramètres	Estimation	ASE	Paramètres/ASE	Intervalle de confiance (95%)	
				Inférieur	Supérieur
Y0	2 142,258	83,843	25,551	1970,227	2314,290
NH	1,684	0,398	4,231	0,868	2,501
CL50	28,483	4,451	6,400	19,351	37,615
Repondéré par la variance					
Y0	2 123,125	105,701	20,086	1 906,245	2 340,005
NH	3,162	0,273	11,574	2,602	3,723
CL50	34,350	2,690	12,767	28,830	39,870

ASE = écart-type asymptotique

- MODELE de HILL itérativement repondéré par la variance (Tableau 35).

D'après la Figure 68 la variance (carré de l'écart-type) est proportionnelle au carré de la moyenne. Cette moyenne est représentée dans le modèle de régression par son estimation. Il suffit alors de pondérer les écarts à la courbe par l'estimation elle-même. Le modèle est alors :

$$\text{fluo} = Y0 * \text{dil}^{\text{NH}} / (\text{dil}^{\text{NH}} + \text{CL50}^{\text{NH}})$$

avec la pondération :  $\text{loss} = (\text{fluo} - \text{estimation})^2 / \text{estimation}^2$

On voit que l'écart-type estimé (ASE) des paramètres CL50 et NH est presque de moitié des précédents et que la courbe s'ajuste mieux aux données (Tableau 35 et Figure 68).

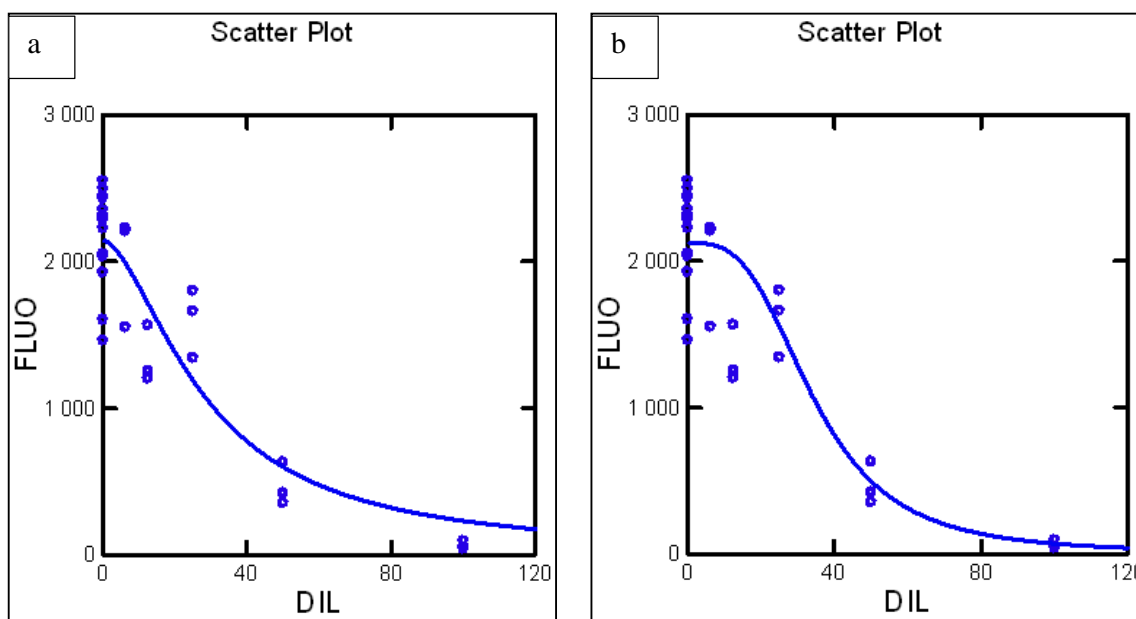


Figure 68 : Courbe dose-réponse (a) Modèle à variance constante, (b) modèle itérativement pondéré par la variance  $\sim \text{estimation}^2$ .

En absence d'hormèse la NOEC est estimée par la CL10 qui est la dilution telle que  $\text{Fluo} = 90\% Y0$ . En solvant l'équation on obtient :

$$\text{CL10} = \text{CL50} * (1/9)^{(1/\text{NH})}$$

### II.2.2.2 Modélisation de l'hormèse

Le modèle le plus simple de la modélisation de l'Hormèse est une stimulation linéaire en compétition avec l'effet toxique :

$$\text{Fluo} = Y_0 * (1+a*dil) / (1+(dil/X_0)^{NH})$$

X<sub>0</sub> n'est plus la CL<sub>50</sub> dans cette équation modifiée. Pour obtenir une paramétrisation en fonction de la CL<sub>50</sub> on résout l'équation de Hill pour Fluo=Y<sub>0</sub>/2 et dil=CL<sub>50</sub>. On aboutit à :

$$1/X_0^{NH} = 1/CL_{50}^{NH} (1 + 2*a*CL_{50})$$

En remplaçant dans le modèle X<sub>0</sub> par sa valeur en fonction de la CL<sub>50</sub> on obtient un modèle de régression équivalent mais en fonction de la CL<sub>50</sub> :

$$\text{Fluo} = Y_0 *(1+a*dil) / ( 1 + (1+2*a*CL_{50})*(dil/CL_{50})^{NH} )$$

qui correspond au modèle M2 dans Zhu et al. (2013).

Cela permet une estimation directe de la CL<sub>50</sub> par régression non linéaire, sans calculs supplémentaires. La NOEC s'obtient à partir de l'équation ci-dessus. C'est la valeur de dilution telle que Fluo=Y<sub>0</sub> :

$$\text{NOEC} = ( CL_{50}^{NH} / (1/a+2*CL_{50}) ) ^ (1/(NH-1)) .$$

Les résultats sont donnés dans le Tableau 36 ci-après.

Tableau 36 : Résultats des estimations des paramètres de toxicité, avec et sans stimulation.

Sans stimulation					
Estimations des paramètres					
Paramètres	Estimation	ASE	Paramètres/ASE	Intervalle de confiance (95%)	
				Inférieur	Supérieur
Y <sub>0</sub>	3 051,383	206,377	14,785	2 627,932	3 474,834
NH	3,569	0,545	6,552	2,451	4,687
CL <sub>50</sub>	50,198	5,267	9,531	39,391	61,005
CL <sub>10</sub>	27,13	5,15	5,26	16,55	37,70
Avec stimulation					
Y <sub>0</sub>	2 323,842	119,954	19,373	2 077,272	2 570,411
A	0,075	0,020	3,733	0,034	0,117
CL <sub>50</sub>	52,196	2,443	21,366	47,175	57,218
NH	3,273	0,236	13,866	2,788	3,758
NOEC	36,503	2,543	14,354	31,276	41,731

ASE = écart-type asymptotique

Avec un seul paramètre supplémentaire la courbe s'ajuste beaucoup mieux. L'écart-type de la CL<sub>50</sub> est environ moitié moindre, i.e. que sa variance est divisée par 4. C'est le cas aussi pour les autres paramètres NH, Y<sub>0</sub> et NOEC. La valeur estimée de la NOEC (CL<sub>10</sub> dans le



premier modèle) est fortement affectée par le décalage dû à la stimulation mais aussi par l'estimation différente de  $Y_0$ .

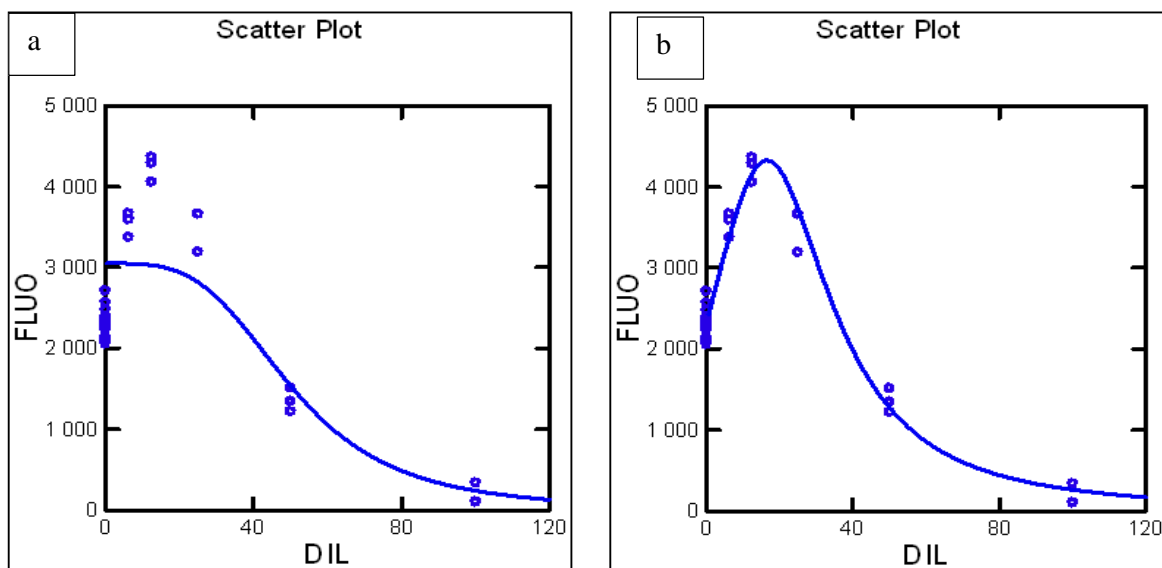


Figure 69 : Courbe dose-réponse appliquant le modèle de HILL respectivement sans (a) et avec stimulation (b)

### II.3 Relations multivariées entre paramètres et chimie

Lorsque l'on souhaite effectuer une analyse de type Régression Multiple (RM) on est souvent confronté à un nombre important de variables plus ou moins fortement corrélées. Dans ces conditions le facteur d'inflation de la variance rend la RM hasardeuse et ses résultats sujets à caution. Deux techniques aujourd'hui courantes sont adaptées à cette situation : la Régression des Moindre Carrés Partiels (PLS ou « Partial Least Squares ») et la Régression Ridge (RR).

La PLS extrait itérativement des axes factoriels explicatifs. De ce fait elle est particulièrement utile quand le nombre de variables dépasse le nombre de données car dans ce cas la régression multiple est impossible à réaliser. La RR altère numériquement la diagonale de la matrice de covariance en y ajoutant une valeur faible pour compenser l'effet des corrélations trop fortes. On regarde la stabilité de l'estimation des coefficients de régression en fonction de cette valeur.

## II.4 Résultats des tests

### II.4.1 Daphnies

Un premier test statistique vérifie si l'on observe globalement une différence significative entre les différentes dilutions, et tout particulièrement entre les dilutions et les témoins. Deux autres tests sont ensuite mis en œuvre pour évaluer les différences entre sites miniers.

#### II.4.1.1 Comparaison des dilutions

Le Tableau 37 résume les résultats statistiques.

Tableau 37 : comparaison de la toxicité entre dilutions (daphnies)

Eluat	risque		d'erreur				
	KW	JT	CI :	test a	postérieur	/ témoin	
			M_06	M_12	M_25	M_50	M_100
AUS1	0,01	<b>0,01</b>	0,08	0,08	1	0,44	<b>0</b>
AUS2	1	1					
AUS4	1	1					
AUS7	0,01	<b>0</b>	0,28	1	1	0,04	<b>0</b>
AUZ	0,42	0,07	1	1	1	1	0,1
BS2	0,06	0,1	0,01	1	1	1	1
PGD	0,66	0,3	1	0,33	0,33	0,33	1
RS2	0	<b>0</b>	0,22	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
RS3	0,01	<b>0</b>	0,41	1	<b>0</b>	<b>0,02</b>	<b>0</b>
RS6	0,14	0,08	0,14	0,45	0,14	1	0,31

Le test de de Jonckheere-Terpstra (JT) fournit des risques plus faibles que le test de Kruskal-Wallis (KW) car il est unilatéral et tient compte de l'ordre des dilutions. Le test a postérieur est celui de Conover et Iman (CI). Le seuil de signification pour CI retenu ici est un risque de 2% : en effet le test est bilatéral et le seuil usuel de 5% doit être doublé car la situation de test par rapport au témoin est unilatérale ; de plus si l'on souhaite conserver un risque maximal de 5% pour chaque éluent il convient de diviser ce seuil par le nombre de tests simultanés (5). Dans ce contexte le résultat AUS7-M50 reste douteux même s'il est individuellement significatif. Le résultat concernant BS2 pour la dilution 6,25% est sans doute accidentel. La toxicité est significative dès 12,5% pour RS2 et 25% pour RS3. D'après ce test cela en fait les deux éluats les plus toxiques.

II.4.1.2 Comparaison des éluats :

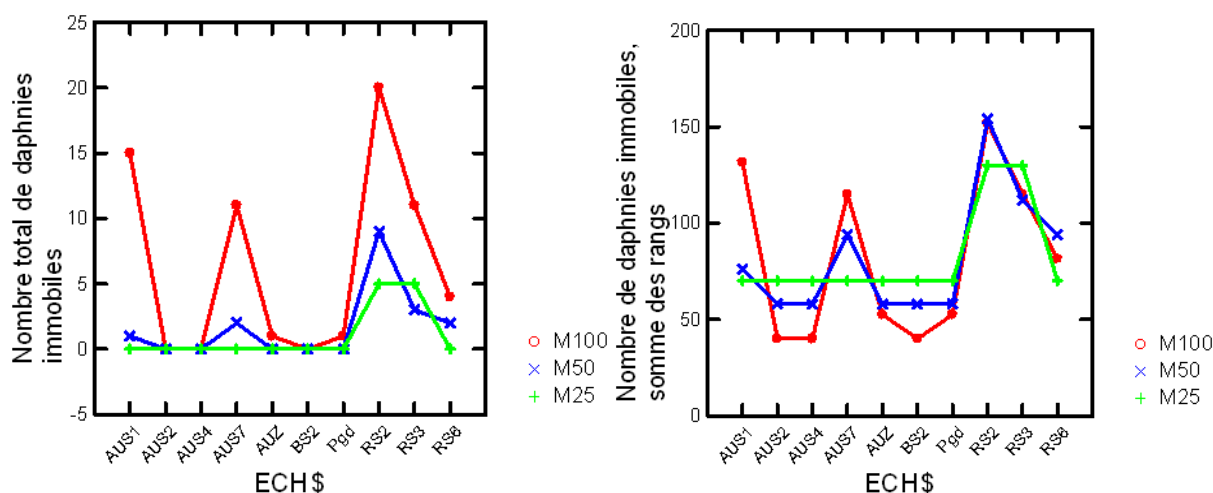


Figure 70 : a/ nombre total de daphnies immobilies ; b/ transformation en rangs

Le test KW permet de savoir si l'on observe des différences de toxicité entre éluats. D'après le Tableau 37 et la Figure 70 la concentration maximale M100 semble la plus appropriée pour cette comparaison. Il est complété par un test a posteriori de comparaison par paire. Pour 10 éluats on compte 45 tests par paire ce qui rend les résultats difficiles à exploiter. Ils sont donc présentés indépendamment pour Auzelles et Pontgibaud.

• **Auzelles**

Le test est réalisé pour la concentration la plus toxique M100 et les résultats sont reportés ci-après.

variable dépendante		M100
variable de regroupement		ECH\$
Groupe	nombre	Somme des rangs
AUS1	4	70,000
AUS2	4	24,000
AUS4	4	24,000
AUS7	4	61,500
AUS6	4	30,500

La valeur du test statistique Kruskal-Wallis obtenue est égale à 16,7, le risque associé est de 0,2%. Donc il existe au moins un groupe qui diffère significativement des autres. Les tests a posteriori de Conover-Iman (CI) et de Dwass-Steel-Christlow-Fligner (DSCF) permettent d'identifier les groupes qui diffèrent entre eux (Tableau 38). Le second tient compte du nombre de tests simultanés du tableau et fournit le risque d'une erreur pour le tableau entier.

Tableau 38 : Comparaison des tests a posteriori de Conover-Iman (CI) et de Dwass-Steel-Chritchlow-Fligner (DSCF) pour les échantillons d'Auzelles

Groupe(i)	Groupe(j)	test CI (risque individuel)	Test DSCF (risque global)
AUS1	AUS2	<b>0,00</b>	0,10
AUS1	AUS4	<b>0,00</b>	0,10
AUS1	AUS7	0,17	0,76
AUS1	AUS6	<b>0,00</b>	0,12
AUS2	AUS4	1,00	.
AUS2	AUS7	<b>0,00</b>	0,10
AUS2	AUS6	0,29	0,86
AUS4	AUS7	<b>0,00</b>	0,10
AUS4	AUS6	0,29	0,86
AUS7	AUS6	<b>0,00</b>	<b>0,16</b>

Individuellement plusieurs éluats diffèrent entre eux de manière significative. Le risque global d'une erreur parmi les 10 tests reste modéré : 16% .

- **Pontgibaud**

Le test est réalisé pour la concentration la plus toxique M100 et les résultats sont reportés ci-après.

variable dépendante		<b>M100</b>
variable de regroupement		ECHS
Groupe	Nombre	Somme des rangs
<b>BS2</b>	4	18,000
<b>Pgd</b>	4	24,000
<b>RS2</b>	4	74,000
<b>RS3</b>	4	55,500
<b>RS6</b>	4	38,500

La valeur du test statistique Kruskal-Wallis obtenue est égale à 16,4, la probabilité associée est là aussi de 0,2%. Donc il existe au moins un groupe qui diffère des autres. Comme pour Auzelles on réalise le test a postérieur de CI et DSCF dont les résultats sont présentés ci-après (Tableau 39)

Pour ce Tableau 39 on ne peut pas accepter l'ensemble des résultats individuels sans que le risque global ne soit trop élevé. Si l'on exclue les tests surlignés le risque global est limité à 16%. Trois tests significatifs individuellement sont donc rejetés.

Tableau 39 : Comparaison des tests a posteriori de Conover-Iman (CI) et de Dwass-Steel-Chritchlow-Fligner (DSCF) pour les échantillons du district de Pontgibaud

Groupe(i)	Groupe(j)	Test CI (risque individuel)	Test DSCF (risque global)
BS2	Pgd	0,38	0,86
BS2	RS2	0,00	0,06
BS2	RS3	0,00	0,10
BS2	RS6	0,01	0,27
Pgd	RS2	0,00	0,08
Pgd	RS3	0,00	0,16
Pgd	RS6	0,05	0,61
RS2	RS3	0,01	0,10
RS2	RS6	0,00	0,10
RS3	RS6	0,02	0,38

#### II.4.2 ANOVA réalisée sur les rangs et classes de toxicité

L'Analyse de Variance réalisée sur les rangs des valeurs est réputée plus sensible que le KW précédent tout en restant suffisamment robuste. On voit sur la Figure 70 que la transformation en rangs homogénéise bien la variabilité. Ce test est réalisé comme précédemment sur les données de mortalité pour que les rangs élevés correspondent aux éluats les plus toxiques (Tableau 40).

Tableau 40 : Résultats de l'analyse de variance de la concentration M100.

Variable		M100			
N		40			
R		0,94			
R carré		0,88			
Analysis of Variance					
Source	Type III SS	df	Variance	F-Ratio	p-Value
ECH\$	4 140,25	9	460,03	23,72	0,00
Error	581,75	30	19,39		

Les différences entre groupes sont hautement significatives comme attendu mais l'objectif est ici de réaliser un test a posteriori de Duncan dont le but est d'identifier des groupes d'éluats selon leur toxicité (Tableau 41). Il permet une présentation plus synthétique que les tests par paire.

Ce test différencie quatre groupes d'éluats des moins toxiques au plus toxiques. On retrouve des résultats cohérents avec les précédents.

Tableau 41 : Résultats du test a posteriori de Duncan

Duncan Test			
Sub-Group	ECH\$	Group Mean	Group Size
1	AUS2	10,00	4,00
	AUS4	10,00	4,00
	BS2	10,00	4,00
2	Pgd	13,12	4,00
	AUS6	13,12	4,00
	RS6	20,37	4,00
3	RS3	28,75	4,00
	AUS7	28,75	4,00
4	AUS1	32,88	4,00
	RS2	38,00	4,00

### II.4.3 Algues

#### Comparaison des dilutions

Elle se déroule de manière identique aux daphnies. On obtient le Tableau 42 :

Tableau 42 : comparaison de la toxicité entre dilutions (algues)

Eluat	Risque d'erreur						
	KW	JT	CI : test a postérieur / témoin				
			M_06	M_12	M_25	M_50	M_100
AUS1	<b>0,00</b>	0,33	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
AUS2	<b>0,00</b>	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
AUS4	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,20	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
AUS7	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,00</b>
AUS6	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,06	0,08	0,00
BS2	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24
PGD	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RS2	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,00	0,00	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
RS3	<b>0,00</b>	0,18	0,02	0,00	0,06	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
RS6	<b>0,00</b>	0,34	0,00	0,00	0,00	0,63	<b>0,00</b>

La présence d'une stimulation intermédiaire pour la plupart des éluats rend la lecture des résultats plus difficile. Ainsi le test bilatéral de KW n'en tient pas compte tandis que le test de décroissance JT n'est significatif qu'en cas d'hormèse faible ou absente. Dans les tests de CI qui suivent le KW il faut vérifier la situation unilatérale : on ne prend en compte que les valeurs fluo(x) < fluo(témoin). Les résultats significatifs sont indiqués en gras. Si l'on retrouve bien RS2 et RS3 parmi les plus toxiques, les résultats diffèrent sensiblement des daphnies pour AUS4 tout particulièrement. Cela s'explique par l'absence de phénomène d'hormèse pour cet éluat.

## **III. Modélisation**

A côté de chaque modélisation sont représentés les valeurs moyennes de chaque dilution ainsi que les tests (individuels) de comparaison des dilutions par rapport au témoin (Conover et Iman). Sur les graphiques présentés les barres correspondent à +/- 1 écart-type. C'est à titre purement indicatif car la variance dépend de la valeur pour ce type de variable et que c'est un paramètre inutilisé dans le cadre de tests non-paramétriques.

### **III.1 Daphnies**

Le taux d'immobilisation des daphnies (20 daphnies par concentration) est porté en fonction de logarithme de la concentration. Le logiciel macro REGTOX calcule en optimisant les CL10, CL20 et CL50. Le taux de croissance des algues est porté en fonction de logarithme de la concentration par le modèle « hormèse ».

#### **III.1.1 District d'Auzelles**

Pour AUS1, une diminution du pourcentage de daphnies mobiles en fonction des concentrations en éluat croissantes est observée au-delà de 50 % (Test sur les rangs de Conover et Iman,  $p < 0,01$ ) (Figure 71). La courbe concentration-réponse donne une valeur de CL50 de 82,8, une CL20 (équivalent LOEC) de 65,3 et une CL10 (équivalent NOEC) de 56,8 (Figure 72).



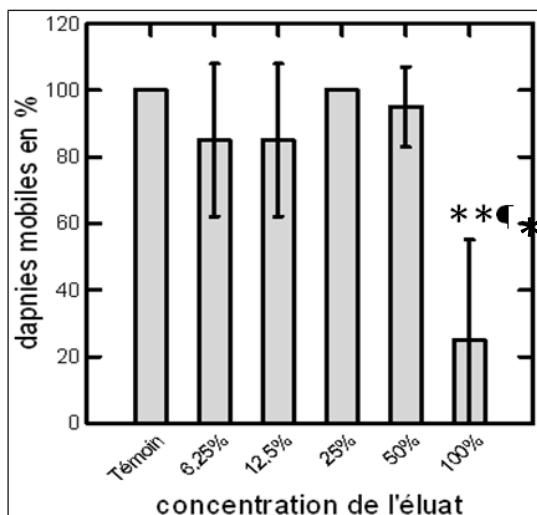


Figure 71 : Pourcentage de daphnies mobiles en fonction de la concentration en éluat AUS1 (Test sur les rangs de Conover et Iman,  $p < 0,05$  : \*;  $p < 0,01$  : \*\*)

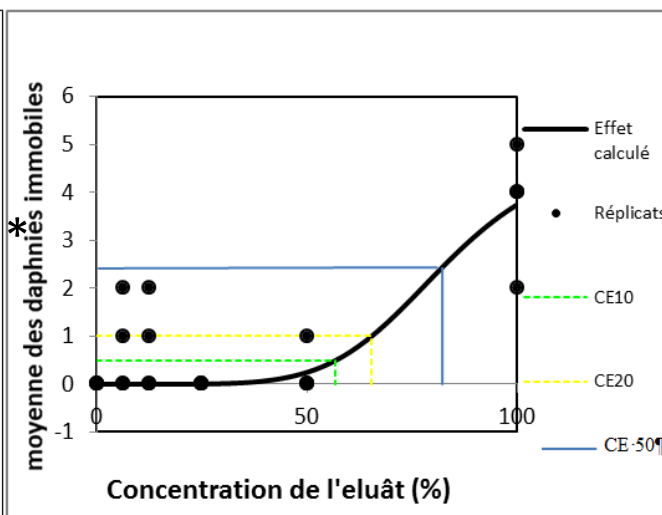


Figure 72 : Courbe concentration – réponse de l'éluat du sédiment de surface AUS1 situé à proximité des déchets miniers.

Comme pour AUS1, le pourcentage de daphnies mobiles exposées à l'éluat AUS7 diminue significativement par rapport au témoin à une concentration en solution initiale au-delà de 50 % (Figure 73). La courbe concentration-réponse donne une valeur de CL50 de 94,4, une CL20 (équivalent LOEC) de 63,45 et une CL10 (équivalent NOEC) de 50,3 (Figure 74).

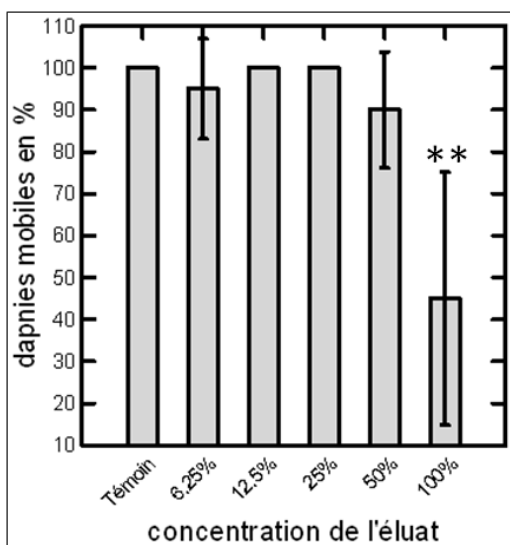


Figure 73 : Pourcentage de daphnies mobiles en fonction de la concentration en éluat AUS7 (Test sur les rangs de Conover et Iman,  $p < 0,05$  : \* ;  $p < 0,01$  : \*\*)

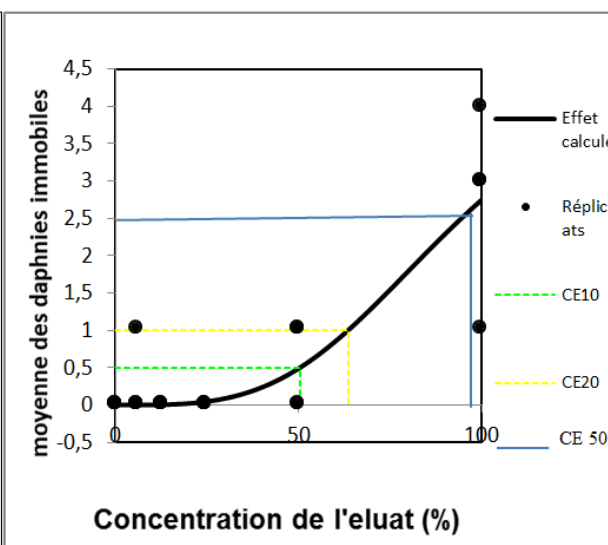


Figure 74 : Courbe concentration – réponse de l'éluat du sédiment de surface AUS7 situé à l'aval des déchets miniers.

Pour le district d'Auzelles, la CL 50 passe de 82,2 (63-94 à 90%) au niveau de AUS1 (sédiment à côté des stériles) à 94 (82-113 à 90%) au niveau d'AUS7 (sédiment à l'aval des déchets miniers). Cela est dû au fait que AUS1 est plus concentré en éléments métalliques donc sa CL 50 est plus faible.

### III.1.2 District de Pontgibaud

Pour RS2, on observe un effet d'immobilisation à partir d'une concentration au-delà de 12% (Figure 75). La courbe concentration-réponse donne une valeur de CL50 de 40,56 (28-43,8 à 90%), une CL20 (équivalent LOEC) de 17,5 et une CL10 (équivalent NOEC) de 10,7 (Figure 76).

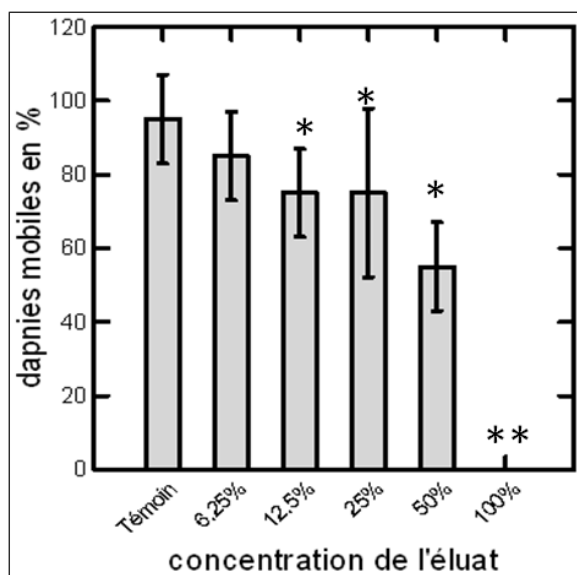


Figure 75 : Pourcentage de daphnies mobiles en fonction de la concentration en éluat RS2 (Test sur les rangs de Conover et Iman,  $p < 0,05$  : \* ;  $p < 0,01$  : \*\*).

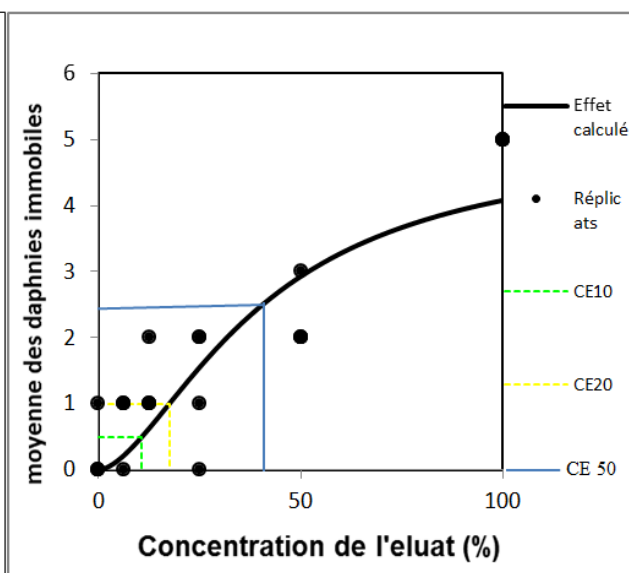


Figure 76 : Courbe concentration – réponse de l'éluat du sédiment de surface RS2 situé sur la Faye : affluent de la Veyssière.

Pour RS3, l'effet d'inhibition n'est observé qu'à partir d'une concentration de 25% (Figure 77). La courbe concentration-réponse donne une valeur de CL50 de 98,7 (69,5-171,7 à 90%), une CL20 (équivalent LOEC) de 38,30 et une CL10 (équivalent NOEC) de 22,02 (Figure 78).

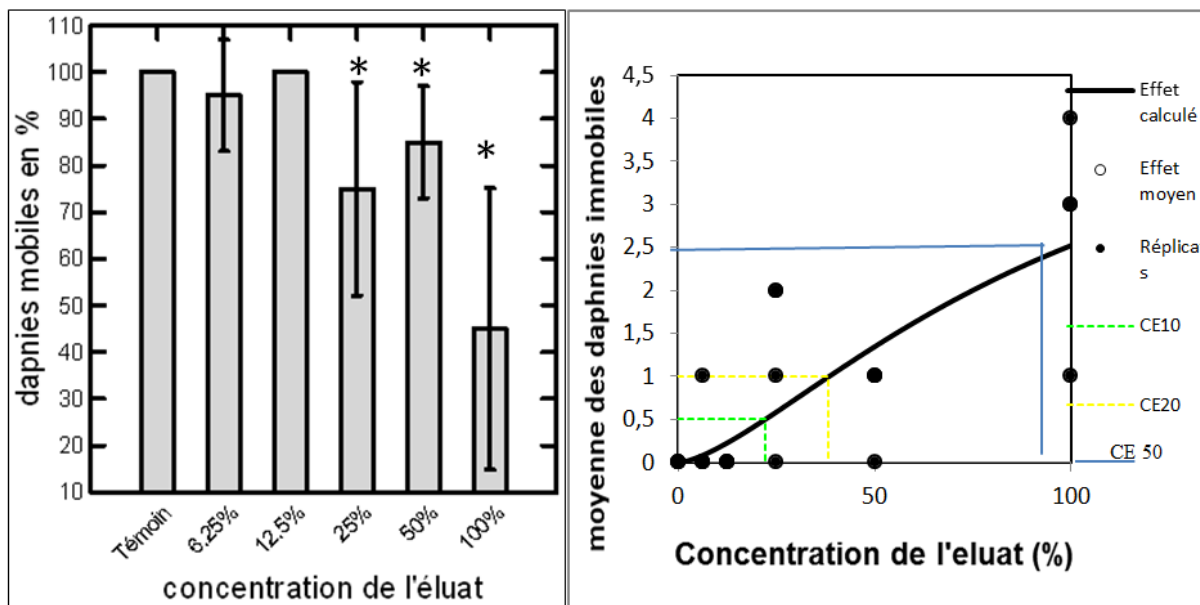


Figure 77 : Pourcentage de daphnies mobiles en fonction de la concentration en éluat RS3 (Test sur les rangs de Conover et Iman,  $p < 0,05$  : \* ;  $p < 0,01$  : \*\*).

Figure 78 : Courbe concentration – réponse de l'éluat du sédiment de surface RS3 situé sur la Veysière qui se jette dans la Sioule.

La concentration en Pb, par exemple, est égale à 2751,15  $\mu\text{g/L}$  pour RS2 et 243,15  $\mu\text{g/L}$  pour de RS3. RS2 est 11 fois plus contaminé en Pb que RS3. L'effet toxique est en conséquence avec pour RS2 une CL50 plus du double de celle de RS3.

### III.1.3 Comparaison entre les deux districts

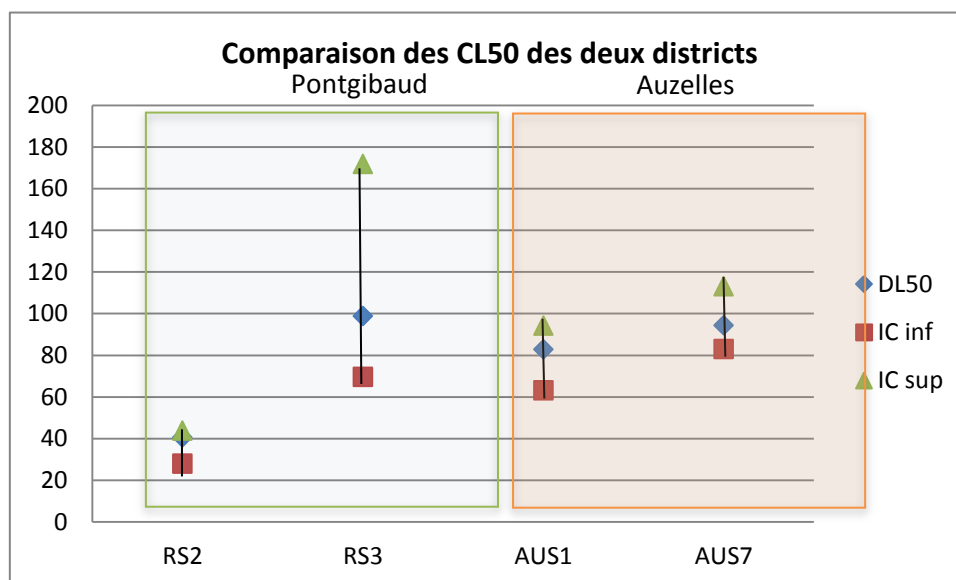


Figure 79 : Comparaison des CL50 des daphnies dans les deux districts

Seul quatre éluats sur 10 ont fourni des CL50 (Figure 79). On remarque que les différences sont aussi importantes à l'intérieur de chaque district qu'entre les deux districts. A Pontgibaud l'atténuation naturelle et l'effet de la dilution provoquent une diminution des effets toxiques entre RS2 (affluent de la Veyssière, Faye) et RS3 (Veyssière). Ces phénomènes ne s'observent pas ou peu à Auzelles.

## III.2 Algues

### III.2.1 District d'Auzelles :

Pour les concentrations inférieures à 25% de l'éluat initial de l'échantillon AUS1, on observe un phénomène de stimulation important. Cette croissance diminue ensuite à partir d'une valeur de NOEC égale à 36,5 (Figure 80). La valeur de CL50 est de 52,2 (47,2-57) (Figure 81 et Tableau 43).

Tableau 43 : Paramètres d'estimations du modèle avec hormèse pour les échantillons AUS1, 2 et 7 du district d'Auzelles.

Echantillon	Paramètres Estimations					Intervalle de confiance (95%)	
	Paramètres	Estimation	ASE	Paramètres/ASE	Intervalle de confiance (95%)		
					Inférieur	Supérieur	
AUS1	FRA0	101,142	5,221	19,373	90,411	111,874	
	A	0,075	0,020	3,733	0,034	0,117	
	CL50	52,196	2,443	21,366	47,175	57,218	
	NH	3,273	0,236	13,866	2,788	3,758	
	NOEC	36,503	2,543	14,354	31,276	41,731	
AUS2	FRA0	102,236	6,421	15,922	89,037	115,434	
	A	0,227	0,056	4,079	0,113	0,342	
	CL50	102,795	14,727	6,980	72,523	133,067	
	NH	2,753	0,433	6,362	1,863	3,642	
	NOEC	68,388	5,017	13,631	58,075	78,701	
AUS7	FRA0	100,374	6,566	15,286	86,877	113,871	
	A	0,141	0,014	9,985	0,112	0,170	
	CL50	92,545	7,924	11,680	76,258	108,832	
	NH	5,735	0,672	8,536	4,354	7,116	
	NOEC	79,279	5,188	15,283	68,616	89,942	

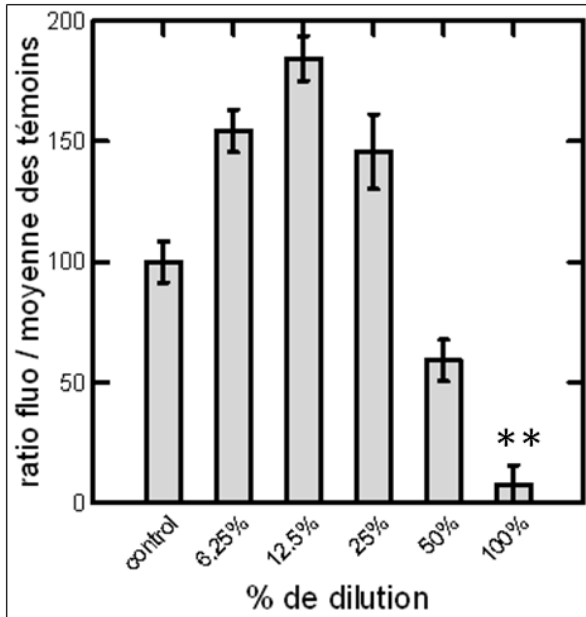


Figure 80 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat AUS1 (Test sur les rangs de Conover et Iman,  $p < 0,05$  : \* ;  $p < 0,01$  : \*\*).

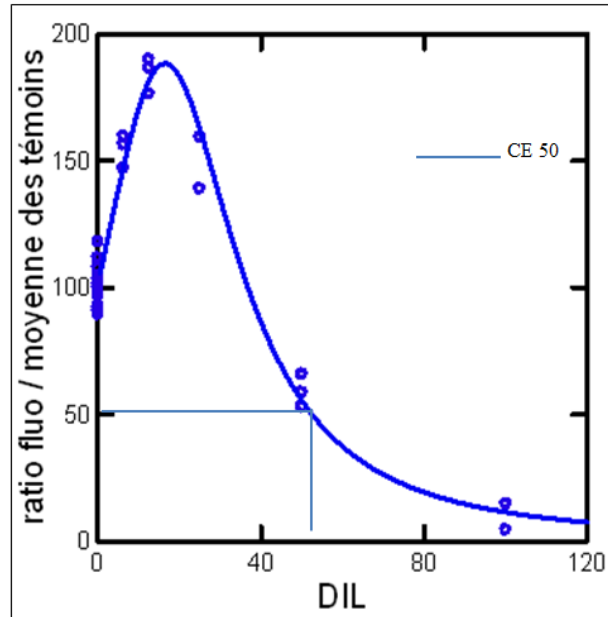


Figure 81 : Courbe concentration – réponse de l'éluat AUS1.

Pour AUS2, les différentes dilutions testées ont un effet stimulateur sur la croissance algale. Sauf avec l'éluat à 100%, il y a une baisse significative de la croissance des algues par rapport au témoin (Figure 82). La courbe concentration-réponse montre les valeurs de CL50 égal à 102,8 (72,5-133,07 à 95%) et de NOEC égal à 68,38 (58,1-78,7 à 95%) (Figure 83 et Tableau 43).

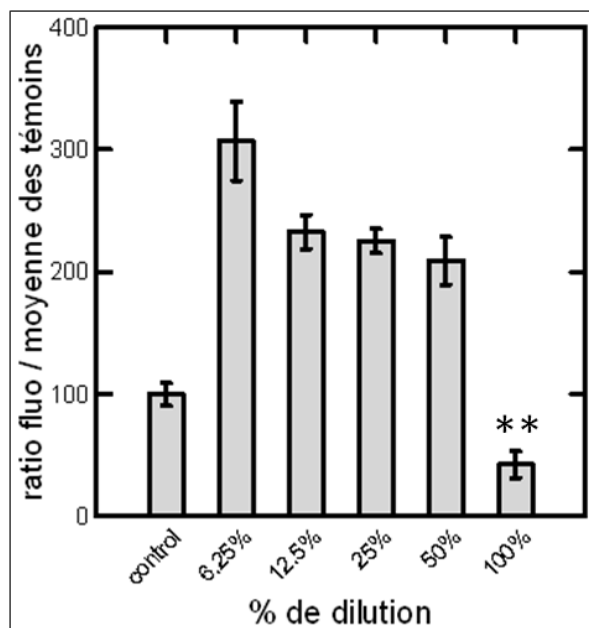


Figure 82 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat AUS2 (Test sur les rangs de Conover et Iman,  $p < 0,05$  : \* ;  $p < 0,01$  : \*\*).

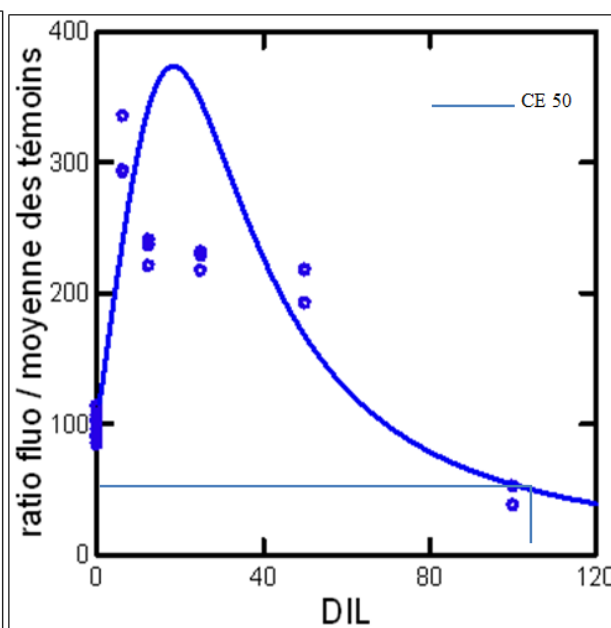


Figure 83 : Courbe concentration – réponse de l'éluat AUS2.

Pour cet éluat, on n'observe pas d'effet de stimulation. La croissance des algues diminue à partir d'un NOEC égal à 0. Au-delà d'une concentration de 50%, l'effet d'inhibition devient statistiquement très significatif (Figure 84). La courbe concentration-réponse montre les valeurs de CL50 égal à 35,35 (28,8-39,9) (Figure 85, Tableau 44).

Tableau 44 : Paramètres d'estimations du modèle simple (i.e., sans hormèse)

Paramètres	Estimation	ASE	Paramètres/ASE	Intervalle de confiance (95%)	
				Inférieur	Supérieur
<b>FRA0</b>	98,024	4,880	20,086	88,010	108,037
<b>NH</b>	3,162	0,273	11,574	2,602	3,723
<b>CL50</b>	34,350	2,690	12,767	28,830	39,870
<b>CL10</b>	17,15	2,29	7,48	12,44	21,85

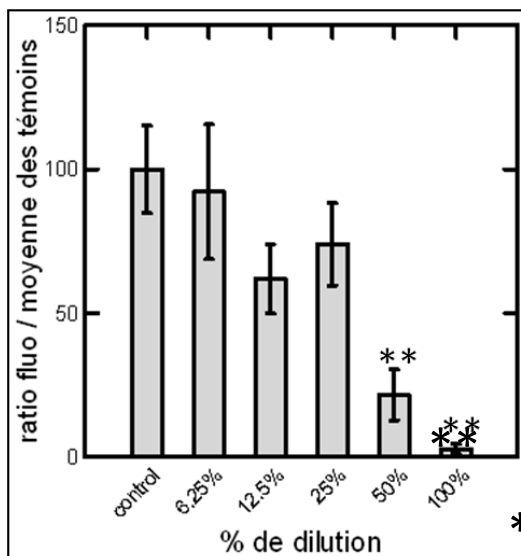


Figure 84 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat AUS4 (Test sur les rangs de Conover et Iman,  $p < 0,05$  : \* ;  $p < 0,01$  : \*\*).

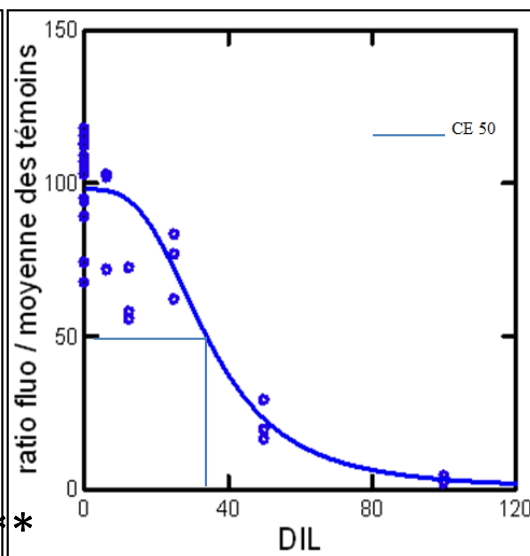


Figure 85 : Courbe concentration – réponse de l'éluat AUS4.

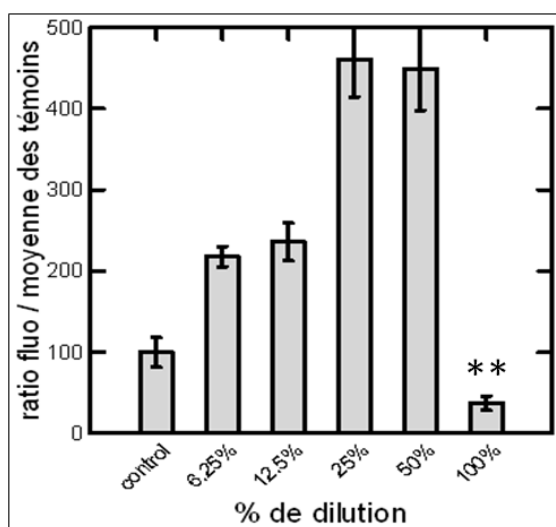


Figure 86 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat AUS7 (Test sur les rangs de Conover et Iman,  $p < 0,05$  : \* ;  $p < 0,01$  : \*\*).

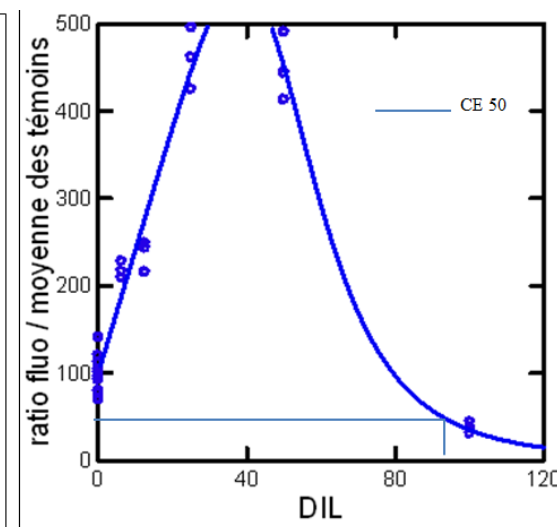


Figure 87 : Courbe concentration – réponse de l'éluat AUS7.

Les différentes dilutions testées ont un effet stimulateur très important sur la croissance algale. Sauf avec l'éluat à 100%, on observe une inhibition significative de la croissance des algues par rapport au témoin (Figure 86). La courbe concentration-réponse montre les valeurs



de CL50 égal à 102,8 (72,5-133,07) et de NOEC égal à 68,38 (58,1-78,7) (Figure 87 et Tableau 43).

### III.2.2 District de Pontgibaud

Pour RS6, l'amont du district d'Auzelles, on observe un phénomène de stimulation important pour toutes les solutions diluées. Cette croissance diminue à partir d'une valeur de NOEC égale à 49,3 (Figure 88). La valeur de CL50 est de 59,6 (56,4-62,7 à 95%)(Figure 89 et Tableau 45).

Tableau 45 : Paramètres d'estimations du modèle avec hormèse pour les échantillons RS6, 2 et 3 du district de Pontgibaud (site des Rosiers/Roure).

Paramètres Estimations						
Echantillon	Paramètres	Estimation	ASE	Paramètres/ASE	Intervalle de confiance (95%)	
					Inférieur	Supérieur
<b>RS6</b>	FRA0	105,470	5,244	20,113	94,691	116,248
	A	0,050	0,012	4,026	0,024	0,075
	CL50	59,569	1,536	38,770	56,411	62,728
	NH	5,495	0,266	20,619	4,947	6,043
	NOEC	49,311	1,738	28,371	45,738	52,884
<b>RS2</b>	FRA0	100,936	2,861	35,276	95,054	106,818
	A	0,062	0,015	4,217	0,032	0,092
	CL50	22,017	0,645	34,144	20,692	23,343
	NH	3,324	0,063	52,593	3,194	3,454
	NOEC	14,273	0,698	20,442	12,838	15,709
<b>RS3</b>	FRA0	102,422	5,942	17,235	90,207	114,637
	A	0,044	0,018	2,459	0,007	0,081
	CL50	49,409	3,096	15,961	43,045	55,772
	NH	3,095	0,256	12,090	2,569	3,622
	NOEC	32,172	3,280	9,810	25,431	38,914

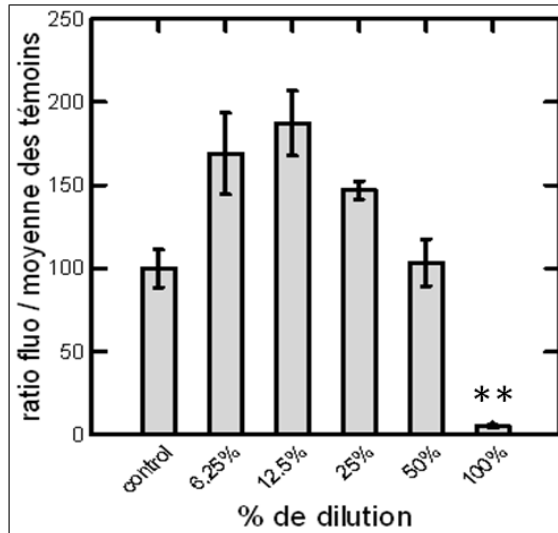


Figure 88 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat RS6 (Test sur les rangs de Conover et Iman,  $p < 0,05$  : \* ;  $p < 0,01$  : \*\*).

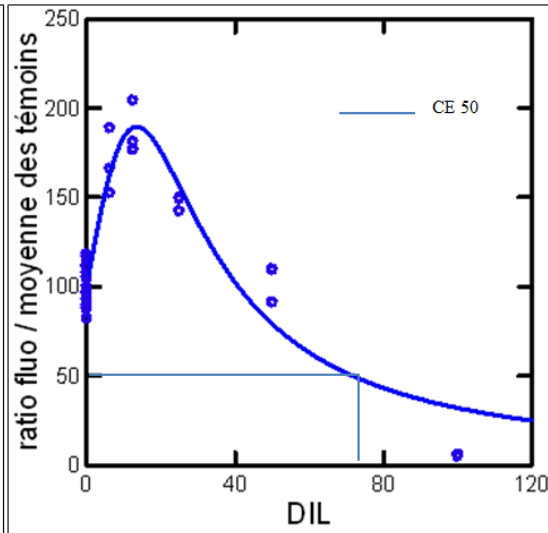


Figure 89 : Courbe concentration – réponse de l'éluat RS6.

RS2 A partir de la concentration supérieure à 12,5 %, la croissance des algues diminue rapidement. L'effet d'inhibition est observé à partir de 50 % de concentration en éluat (Figure 90). Le CL50 est de 22,02 (20,7-23,3 à 95%) et la NOEC est de 14,27 (12,84-15,7) (Figure 91 et Tableau 45)

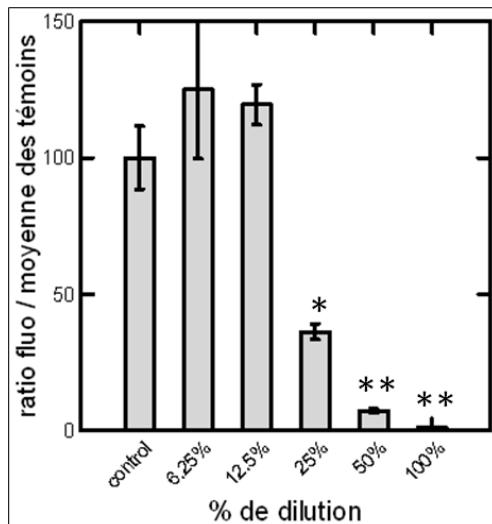


Figure 90 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat RS2 (Test sur les rangs de Conover et Iman,  $p < 0,05$  : \* ;  $p < 0,01$  : \*\*).

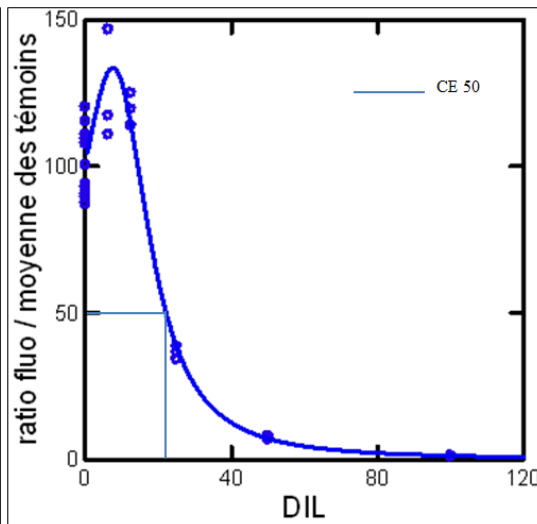


Figure 91 : Courbe concentration – réponse de l'éluat RS2.

RS3 Comme pour RS2, pour les concentrations inférieures à 25 % de l'éluat initial, on observe un phénomène de stimulation important. Cette croissance diminue ensuite à partir d'une valeur de NOEC égale à 49,4 (43-55,7 à 95%) (Figure 92). La valeur de CL50 est de 22,02 (25,4-38,9 à 95%) (Figure 93 et Tableau 45).

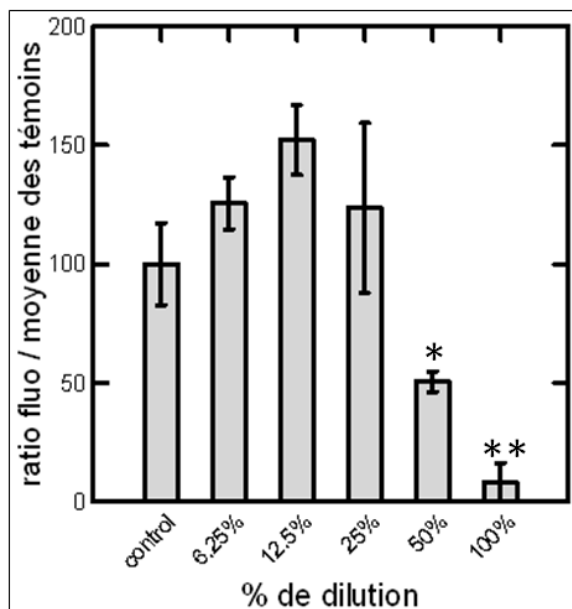


Figure 92 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat RS3 (Test sur les rangs de Conover et Iman,  $p < 0,05$  : \* ;  $p < 0,01$  : \*\*).

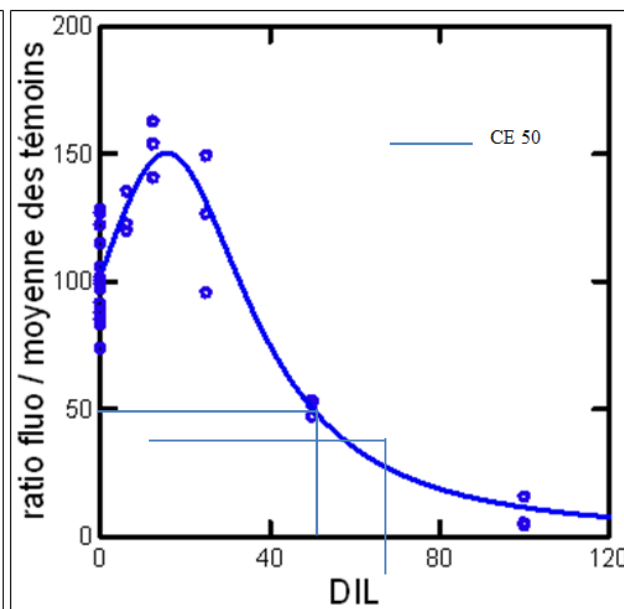


Figure 93 : Courbe concentration – réponse de l'éluat RS3.

### III.2.3 Comparaison entre les deux districts

D'après la Figure 94, on remarque que plus la toxicité est importante moins il y a de phénomène de stimulation dans les basses concentrations en éluat. Les CL50 obtenues dans les deux districts sont proches, les districts ne sont pas différenciables (Figure 95).

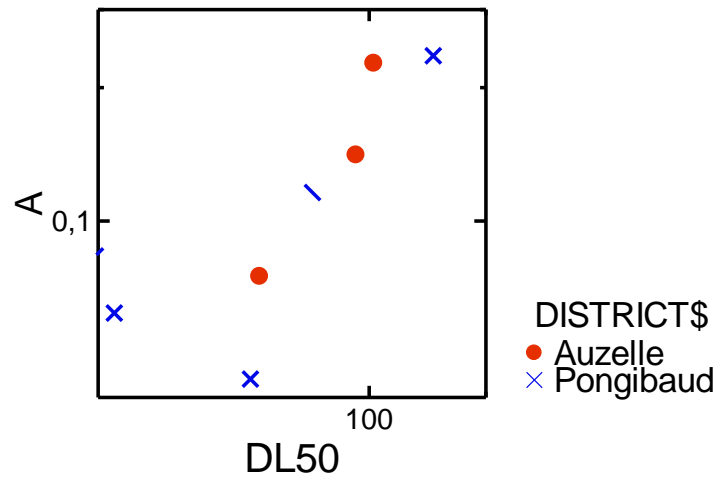


Figure 94 : Relation stimulation - CL50 dans les deux districts

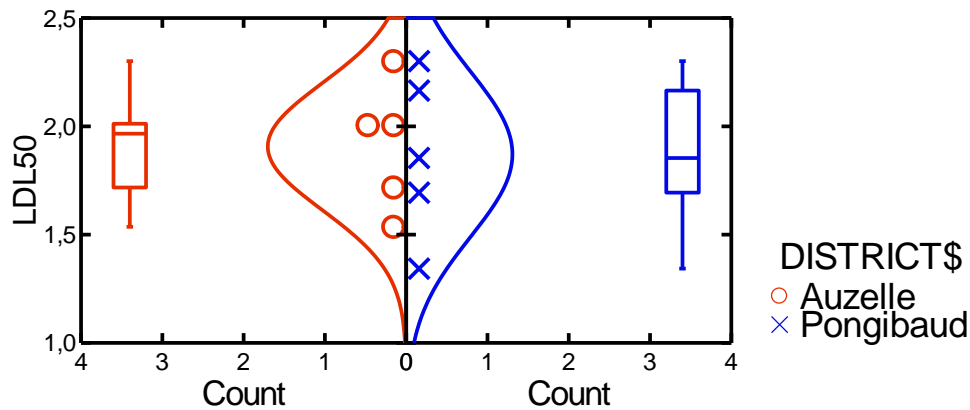


Figure 95 : Comparaison des CL50 (log) des micro-algues dans les deux districts

## IV. Relations paramètres \* éléments métalliques en log-log

### IV.1 Relations linéaires en Log-log

Seuls les éluats de sédiment de surface ont été traités afin de déterminer la relations entre les éléments métalliques et les CL50. L'éluat AUS4 a été écarté. La CL50 est fortement lié aux Pb, Zn et Cd (Figure 96). La régression est calculée en excluant AUS4 qui ne suit pas le même modèle (pas d'hormèse)

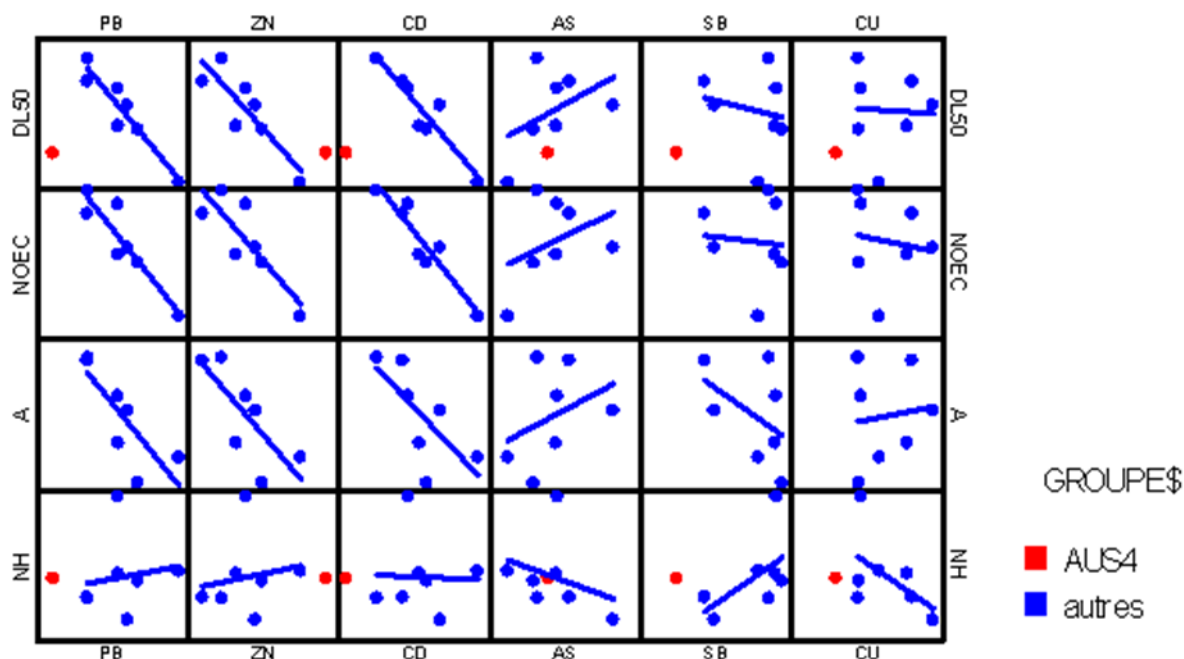


Figure 96: Relation linéaires en log-log

#### IV.2 Corrélations entre EM explicatives et Régression Ridge (RR)

Les corrélations entre les éléments métalliques sont trop fortes pour réaliser une régression multiple, comme par exemple la liaison Zn-Pb. Dans ce cas une régression Ridge est nécessaire. Compte tenu du faible nombre de mesures seuls quelques éléments sont choisis au préalable et la matrice de corrélation est calculée sur ces éléments (Figure 97).

La RR est une régression multiple biaisée par l'ajout d'une petite valeur lambda ou « Ridge factor » sur la diagonale de la matrice. On étudie la stabilité des coefficients en fonction de cette valeur. Le choix de la valeur à conserver est délicate : on la choisit la plus faible possible dans la zone stable. Dans le cas présent la valeur  $\lambda=0,13$  semble convenir (Tableau 46).

Scatterplot Matrix

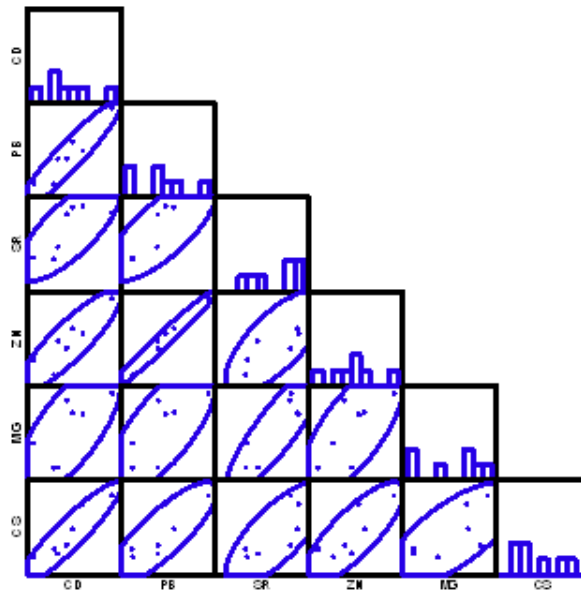


Figure 97 : Matrice de corrélations sur les éléments d'intérêt.

Tableau 46 : Coefficients Ridge standardisé ou non pour Cd, Zn, Sb et Pb.

Standardized Ridge Coefficients						
LAMBDA		CD	ZN	SB	PB	MG
0,010		-0,777	0,749	-0,267	-0,770	-0,140
0,050		-0,606	0,260	-0,166	-0,434	-0,179
0,090		-0,501	0,101	-0,118	-0,367	-0,193
0,130		-0,442	0,021	-0,093	-0,334	-0,200
0,170		-0,405	-0,027	-0,078	-0,314	-0,202
0,210		-0,378	-0,059	-0,068	-0,301	-0,203
0,250		-0,357	-0,082	-0,061	-0,290	-0,203
0,290		-0,342	-0,098	-0,055	-0,282	-0,202
0,330		-0,328	-0,110	-0,052	-0,275	-0,201
0,370		-0,317	-0,120	-0,049	-0,269	-0,200
Unstandardized Ridge Coefficients						
LAMBDA	CONSTANT	CD	ZN	SB	PB	MG
0,010	2,668	-0,178	0,175	-0,154	-0,112	-0,115
0,050	3,030	-0,139	0,061	-0,096	-0,063	-0,146
0,090	3,177	-0,115	0,024	-0,068	-0,053	-0,158
0,130	3,245	-0,102	0,005	-0,053	-0,049	-0,163
0,170	3,279	-0,093	-0,006	-0,045	-0,046	-0,166
0,210	3,296	-0,087	-0,014	-0,039	-0,044	-0,166
0,250	3,303	-0,082	-0,019	-0,035	-0,042	-0,166
0,290	3,304	-0,078	-0,023	-0,032	-0,041	-0,166
0,330	3,302	-0,075	-0,026	-0,030	-0,040	-0,165
0,370	3,297	-0,073	-0,028	-0,028	-0,039	-0,164

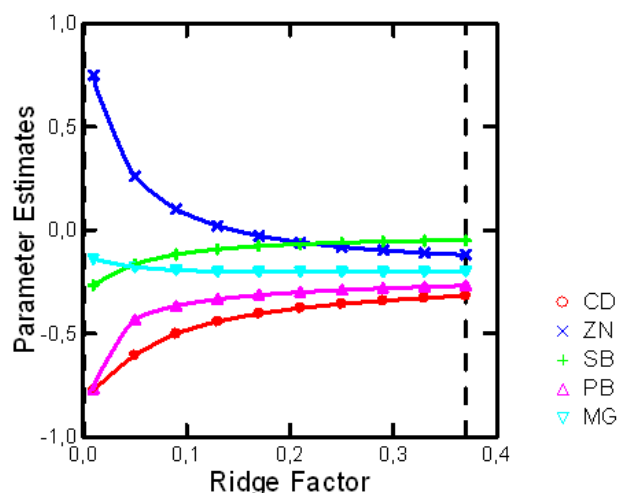


Figure 98 : représentation des paramètres estimés en fonction des coefficients de Ridge standardisé.

On s'attend à une relation négative de la CL50 avec les éléments toxiques. On constate que les coefficients standardisés les plus forts sont ceux de Cd et Pb (Figure 98 et Tableau 46). D'après les coefficients réels (non standardisés) le Cd semble plus toxique que le Pb.

### IV.3 PLS = Régression des Moindres Carrés Partiels

La PLS extrait un (ou plusieurs) axe factoriel explicatif parmi les log des concentrations en éléments métalliques qui expliquent au mieux le ou les paramètres choisis. Elle n'est pas limitée en nombre de variables et l'on peut introduire tous les EM simultanément.

#### IV.3.1 Première PLS : tous les EM

La PLS est globalement significative, c'est à dire que la relation  $\text{Log}(\text{CL50}) \times \text{axe factoriel 1}$  est significative. 40% de la variation totale des EM explique 87% de la variation de la CL50 (Tableau 47). Systat fournit les valeurs de régression et leurs écarts-types à partir desquels on peut calculer une valeur standardisée du coefficient de régression de chaque élément (T de Student) (Tableau 48, Figure 99). Celle-ci permet de comparer et classer les EM.

Tableau 47 : analyse de variance de la régression PLS

Analyse de variance pour LogCL50					
Source	SS	df	Moyenne carrée	F-Ratio	p-Value
<b>Regression</b>	0,377	1	0,377	33,824	<b>0,002</b>
<b>Error</b>	0,056	5	0,011		
Factors	Variation Explained for Predictor(s)			Variation Explained for Response(s)	
	Pourcentage	Pourcentage cumulé		Pourcentage	Pourcentage cumulé
<b>1</b>	40,430	40,430		87,121	87,121

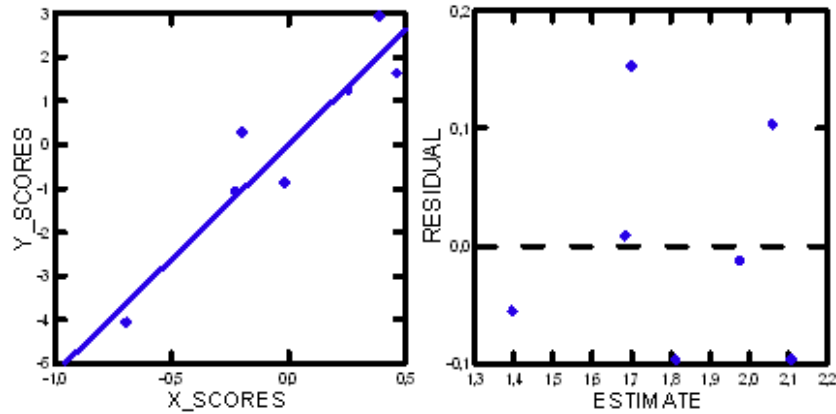


Tableau 48 : Calcul de la valeur standardisée du coefficient de régression de chaque élément T de Student

EM	Estimation	Erreur	T student
AL	0,005	0,011	0,45
AS	0,011	0,015	0,73
BA	-0,017	0,01	-1,70
CA	-0,068	0,045	-1,51
<b>CD</b>	<b>-0,024</b>	<b>0,004</b>	<b>- 6,00</b>
CU	-0,002	0,015	-0,13
FE	0,007	0,012	0,58
K	-0,014	0,026	-0,54
MG	-0,072	0,032	-2,25
MN	-0,034	0,023	-1,48
NA	0,028	0,026	1,08
NI	-0,021	0,017	-1,24
P	0,026	0,024	1,08
<b>PB</b>	<b>-0,015</b>	<b>0,003</b>	<b>-5,00</b>
SB	-0,013	0,017	-0,76
SI	0,014	0,046	0,30
SR	-0,052	0,017	-3,06
ZN	-0,022	0,009	-2,44



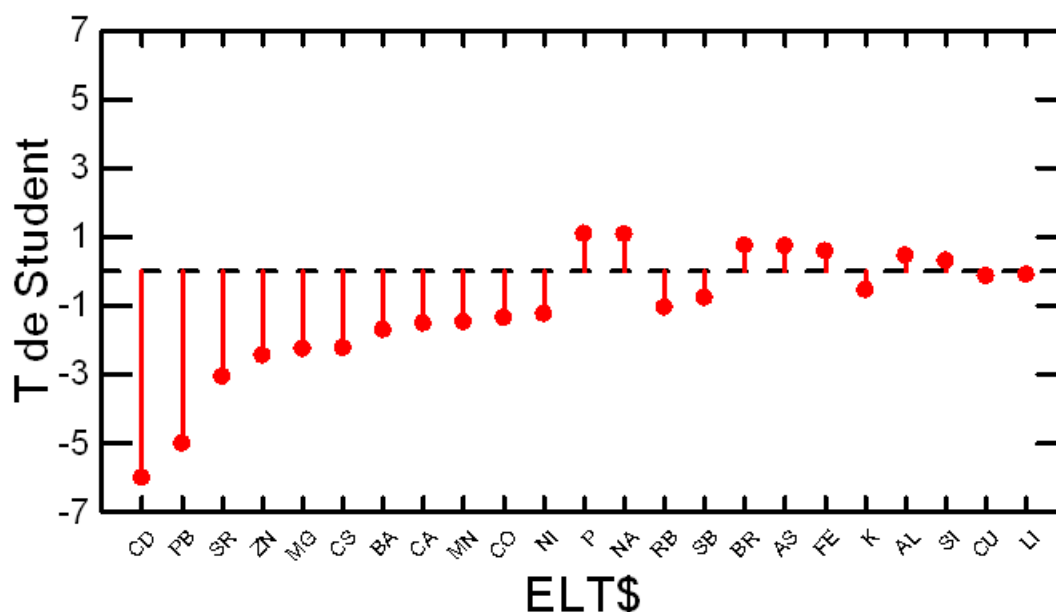


Figure 99 : Coefficients de régression standardisés.

On s'attend à une relation négative i.e. que la toxicité entraîne une diminution de la CL50.

On repère visuellement 3 classes d'EM :

- $T < -4$  : très influents, au niveau de laquelle on retrouve Cd et Pb.
- $T$  entre -2 et -3 environ : influents ou liés aux précédents (?), c'est le cas de Zn.
- $T > -1,5$  : peu influents ou négligeables, comme par exemple As.

#### IV.3.2 Seconde PLS avec les EM les plus influents

Cette seconde PLS permet d'affiner les résultats précédents (Tableau 49). On y retrouve des coefficients qui sont stables. 85% de la CL50 est expliquée par 85% des 6 EM sélectionnés.

Tableau 49 : analyse de variance de la seconde régression PLS

Analyse de variance pour LogCL50					
Source	SS	df	Moyenne carrée	F-Ratio	p-Value
Regression	0,369	1	0,369	28,783	0,003
Error	0,064	5	0,013		
Pourcentage des variations expliquées par des facteurs prédictifs et réponses					
Facteurs	prédictifs		réponses		
	Pourcentage	Pourcentage cumulé	Pourcentage	Pourcentage cumulé	
1	83,728	83,728	85,199	85,199	

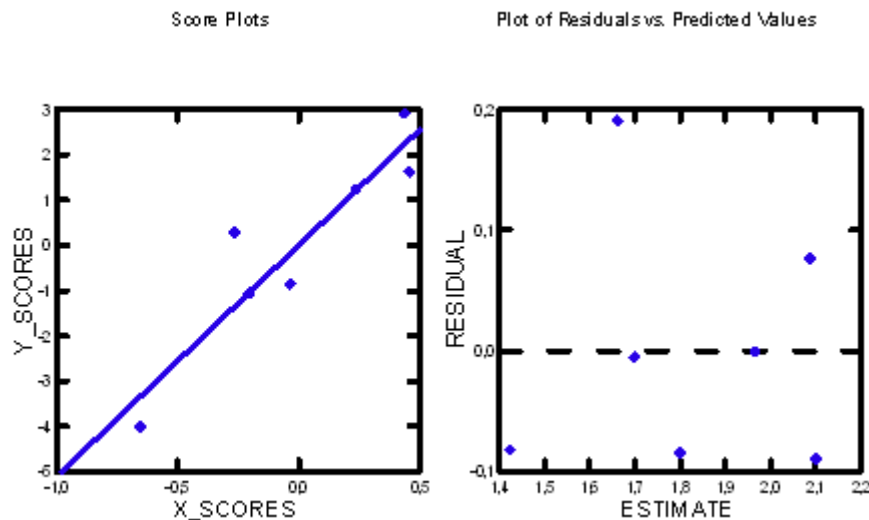


Tableau 50 : Calcul de la valeur standardisée du coefficient de régression de chaque élément  
T de Student

	ESTIMATE	Standard Error	T de Student
<b>CD</b>	-0,043	0,005	-8,60
<b>PB</b>	-0,027	0,004	-6,75
<b>SR</b>	-0,094	0,032	-2,94
<b>ZN</b>	-0,04	0,014	-2,86
<b>MG</b>	-0,129	0,047	-2,74

Pour l'estimation PLS aussi le Cd est plus toxique que le Pb (Tableau 50).

### IV.3.3 Modélisation finale

RR et PLS conduisent aux mêmes conclusions. La PLS étant plus robuste et plus sûre on prendra les coefficients PLS pour la modélisation finale (Tableau 51).

La modélisation finale donne la relation entre toxicité et concentration élémentaire de Cd et Pb ci-après.

Estimations des coefficients de régression		
	Estimations	Erreur
<b>Constant</b>	2,120	0,056
<b>CD</b>	-0,110	0,013
<b>PB</b>	-0,071	0,008

Tableau 51 : analyse de variance de la PLS

Analyse de variance pour LogCL50					
Source	SS	df	Moyennes carrés	F-Ratio	p-Value
Regression	0,391	1	0,391	46,355	0,001
Error	0,042	5	0,008		
Pourcentage des Variations expliquée par des facteurs prédictifs et réponses					
Facteurs	prédictifs		réponses		
	Pourcentage	Pourcentage cumulé	Pourcentage	Pourcentage cumulé	
<b>1</b>	96,863	96,863	90,264	90,264	

La relation est excellente, on en déduit la relation

$$\text{Log (CL50)} = 2.12 - 0.11 \log (\text{Cd}) - 0.071 \log (\text{Pb})$$

## V. Discussion

Une toxicité potentielle des sédiments sur les organismes aquatiques a été mise en évidence dans certains sites des deux districts étudiés. D'un point de vue écotoxicologique, les teneurs en Cd, Zn et Pb sont supérieures à la concentration seuil à partir de laquelle des effets biologiques sont prévisibles. Ces EM peuvent être relargués dans l'eau lors d'une remise en suspension des sédiments par crue ou dragage ce qui augmente le risque pour l'écosystème aquatique. Les résultats ont montré que Pb, Zn et Cd sont très mobilisables et que leur mobilité est fortement liée à leur spéciation et leur biodisponibilité.

Plusieurs auteurs recommandent que l'évaluation du risque écologique des sédiments comprennent non seulement l'analyse de la biodisponibilité des contaminants, mais aussi son profil toxicologique (Chapman et al 2002; . Tuikka et al. 2011).

En se basant sur les concentrations totales en EM, les éluats des deux districts étudiés ont une toxicité aiguë pour les deux espèces étudiés (*Pseudokircheneriella suscapitata* et *Daphnies magna*). Les concentrations en Pb et Zn des éluats étudiés sont dans les gammes trouvées dans les études précédentes évaluant l'impact des métaux sur des cladocères : 1,2 à 416 µg/L de Zn (Gillespie et al., 1999; Hyne et al., 2005; Mahar and Watzin, 2005; Shaw et al., 2006) et 19-42700 µg/L de Pb (Schubauer-Benigan et al., 1993; Jak et al., 1996).

L'effet cocktail a été étudié dans d'autres travaux. En effet, d'après Naomi (2009), des essais des combinaisons binaires de Cu + Zn (13,0 + 1,3 mg/L) et Cu + Pb (1,3 + 1,1 mg/L) et

des combinaisons ternaires de Cu + Zn + Pb (1,3 + 1,1 + 13,0 mg/L) ont un effet significatif sur la reproduction de *Ceriodaphnia dubia*.

Un effet de stimulation de la croissance algale était observé dans les essais réalisés pour presque toutes les éluats testées fortement dilués. Cela est peut être du à la présence de certains éléments chimiques considérés comme éléments nutritifs pour les algues.

Cette étude doit être complétée par des tests sur des solutions mono-élémentaire à fin de déterminer l'impact de chaque élément chimique à part.



# Discussion et Conclusion



Dans une première partie une synthèse des résultats des chapitres 3 à 5 sera présentée qui s'appuiera sur une comparaison entre les deux districts. La seconde partie proposera une intégration plus générale de ces résultats aux problèmes de contaminations liées aux activités minières à l'échelle d'un bassin versant.

## I. Synthèse et comparaison entre districts

Le bruit de fond géochimique des deux districts n'est anormal que pour As et Ag et anormal en Sb uniquement pour Pontgibaud ce qui se retrouve au niveau des paragenèses minéralogiques (Chap. 2 & 3). Pour tous les autres éléments les concentrations sont du même ordre de grandeur que la moyenne nationale au niveau des sédiments de surface de cours d'eau. Comme démontré par la minéralogie, les facteurs d'enrichissement calculés sur les sédiments prélevés sur le Miodet, la Sioule et ses affluents montrent une contribution directe ou indirecte du matériel des haldes de mine. Les facteurs d'enrichissement obtenus avec Al comme invariant montrent qu'à Auzelles ceux-ci sont malgré tout supérieurs (max.  $FE(Al) \sim 800$ ) à ceux obtenus pour le district de Pontgibaud et surtout au niveau du site des Rosiers/Roure (max  $FE(Al) \sim 610$ ). Ceux calculés par la somme de CePrLa donnent la même tendance même si pour Auzelles les valeurs sont parfois très inférieures à celles obtenues avec Al comme invariant. C'est approche que nous avons privilégiée car elle permet de moduler l'effet granulométrique dès lors que l'on travaille sur la fraction inférieure à  $63 \mu m$ . Sur la base de ces facteurs d'enrichissement un pourcentage de contribution des activités anthropiques a été calculé permettant d'estimer l'origine des EM et qui confirme l'importance des activités minières sur la contamination métallique des sédiments des rivières étudiées (Chap. 3).

Tous les résultats obtenus par les extractions séquentielles, les facteurs d'enrichissement et les divers indices de contamination exposés au chapitre 3 indiquent que parmi tous les EM étudiés, ceux qui impactent le plus les systèmes quel que soit le site considéré sont par ordre d'importance Pb, Ag et Sb. Les indices de géo-accumulation et QSm indiquent tous les deux un degré de contamination plus important à Auzelles qu'à Pontgibaud avec pour tous un impact certain sans phénomène d'atténuation perceptible vers l'aval des cours d'eau concernés.



Les variations des paramètres pH et conductivité mesurés lors des essais de lixiviation à un an pour les deux districts révèlent que des phénomènes rapides et des modifications profondes peuvent affecter le système eau-sédiment lors d'une simple perturbation du milieu. L'augmentation de la conductivité à pH 5,5 montre notamment une remobilisation des éléments constitutifs des sédiments sur le long cours. On constate également qu'aucune acidification du milieu n'est à craindre de par la déstabilisation des EM.

Les tests de lixiviations à plus courte durée (1 jour à 6 mois) réalisés à partir des eaux du Miodet ou de la Sioule sont comparables puisque les conditions de pH sont très proches. Si l'on compare le relargage des EM, pour les majeurs on constate qu'entre Fe et Mn, Mn est le plus mobile quel que soit le site. Pour les autres EM, les concentrations les plus élevées mesurées sont celles de Pb puis Zn. Le Pb illustre très bien le comportement d'un certain nombre d'EM comme Cd, Mn, ou Zn. Ainsi les concentrations en Pb obtenues dans les lixiviats pour les échantillons du district de Pontgibaud sont très supérieures ( $Pb_{max} = 20000 \mu\text{g/L}$  pH des eaux de rivière = 7,9) à celles obtenues dans les lixiviats des échantillons d'Auzelles ( $Pb_{max} = 3900 \mu\text{g/L}$  pH des eaux de rivière = 7,6) et les cinétiques de relargage sont également beaucoup plus rapides au niveau du district de Pontgibaud ( $Pb_{max}$  mesurées au bout de 24h de test) qu'à Auzelles ( $Pb_{max}$  mesurées au bout de 6 mois de test). Pourtant, d'une façon générale, on remobilise plus d'EM, par rapport aux teneurs totales, à partir des sédiments du Miodet qu'à partir de ceux de la Sioule. La mobilité de Pb au sein des échantillons d'Auzelles semble également beaucoup plus sensible aux conditions acides qu'à Pontgibaud,  $Pb_{max} = 177000 \mu\text{g/L}$  à Auzelles contre  $Pb = 67000 \mu\text{g/L}$  à Pontgibaud à pH 2.

Les concentrations les plus élevées en Ag, Cd, Cu, Pb et Zn sont mesurées dans les lixiviats des tests concernant les échantillons du district de Pontgibaud alors que celles en As et Sb sont plus élevées dans les lixiviats issus des tests sur les échantillons du district d'Auzelles. De plus en ce qui concerne As et Sb ils sont plus relargués pour des valeurs de pH légèrement acides (pH 5,5) que pour des valeurs de pH très acides (pH 2).

Les tests de conformité permettent d'appréhender la mobilité des EM et la norme NF BS 12457-3 à ratio fractionné est intéressante car intégrative des modifications du ratio S/L qui peut avoir lieu au sein des masses d'eau, entre périodes de basses et de hautes eaux par exemple. Si l'on compare les résultats de ces tests par rapport aux normes du SEQ-eau (2012) on remarque que les concentrations métalliques trouvées dans les éluats après 24h pour les deux sites étudiés sont supérieures aux valeurs de référence. Cependant l'expression

recommandée des résultats de ces tests doit être exprimée en mg/kg de matière sèche. Aussi si l'on compare les quantités relarguées ainsi exprimées par rapport aux valeurs des PNEC sédiments pour les EM d'intérêt on s'aperçoit que l'on est toujours sous les seuils de recommandation. Seuls les résultats concernant l'échantillon broyé au niveau des haldes (RS3) de Roure montre des concentrations de 203 mg/kg en Pb donc 4 fois plus importantes que les seuils PNEC ou que les seuils S1.

Afin d'évaluer si les tests de lixiviation pouvait donner une bonne représentation des processus *in situ*, nous avons comparé les concentrations en EM dans les eaux de surface aux concentrations obtenues au cours des divers essais réalisés sur les sédiments avec comme lixiviant les eaux de rivière (durée 1 jour à 6 mois). Cela permet d'avoir un ordre de grandeur des cinétiques de réaction et d'évaluer la contribution des sédiments à la contamination du Miodet et de la Sioule. Cette comparaison est faite pour les trois éléments pour lesquels les concentrations dans les eaux de rivière sont les plus élevées i.e., As, Pb et Zn.

Les eaux de surface des districts d'Auzelles et de Pontgibaud montrent des concentrations maximales en As similaires (~ 30 µg/L), celles en Pb sont supérieures à Auzelles par rapport au district de Pontgibaud (Pb = 99 µg/L contre Pb = 32 µg/L respectivement) et les concentrations en Zn sont supérieures dans le district de Pontgibaud par rapport à celui d'Auzelles (Zn = 315 µg/L contre Zn = 55 µg/L respectivement). Globalement ce sont les mêmes échantillons pour lesquels les concentrations maximales sont mesurées *in situ* et obtenues dans les lixiviats des essais de lixiviation ou des tests de conformité : AUS6 (amont, bruit de fond géochimique, PK 0) pour As et AUS1 (affluent au niveau des haldes PK 1,18) pour Pb et Zn, RS6 (affluent amont des haldes des Rosiers PK 0,48) pour As, RS2 et 3 (affluent et Veyssière au niveau des haldes des Rosiers/Roure PK 0,82) pour Pb, RS2,3 et PGTS1 (aval du site de Pontgibaud PK 8,2) pour Zn.

Cependant on remarque que les concentrations obtenues par les tests de conformité sont inférieures aux concentrations mesurées dans les cours d'eau *in situ* à une exception près qui concerne Pb pour lequel on obtient au cours du protocole NF EN 12457-3 des concentrations deux fois supérieures à celles mesurées *in situ*. Cela souligne la prudence qu'il faut lorsque l'on manipule et interprète les résultats de tels tests utilisés seuls.

Les tests de lixiviation ou les essais de conformité sont cependant intéressants pour mettre en évidence les échantillons pour lesquels les EM sont les plus mobiles à défaut de refléter les

concentrations mesurées sur site. Cela n'est d'ailleurs pas le but de tels protocoles puisque les concentrations obtenues *ex situ* concernent des systèmes fermés (pas d'échange, de dilution etc), leur but étant d'évaluer la qualité du milieu par rapport à des seuils réglementaires.

Enfin il est à noter qu'au cours des tests en laboratoire les concentrations exprimées en mg/kg de matière sèche affichaient toujours des valeurs inférieures aux seuils réglementaires, quels qu'ils soient, alors que les concentrations dans les lixiviats exprimées en µg/L présentaient le plus souvent des indices de dégradation du milieu.

Le comportement des sédiments à la lixiviation ne se comprend que si l'on considère et détermine leurs caractéristiques physiques et leur composition minéralogique. Ainsi les sédiments des cours d'eau parcourant les districts d'Auzelles et de Pontgibaud sont constitués de matériel majoritairement grossier (200 – 2000 µm) avec une part de matériel fin un peu plus importante pour certains sédiments du district de Pontgibaud. Les essais sur diverses granulométries ont fournis des informations afin d'estimer le devenir des EM au cours des processus d'érosion. Les tests ont confirmé que plus la fraction des sédiments était fine et plus le matériel était réactif permettant la désorption ou la dissolution des EM associés aux phases constitutives du sédiment.

Cette réactivité au relargage de tel ou tel élément s'explique parfaitement d'un point de vue minéralogique. Outre la paragenèse héritée, les principales phases porteuses identifiées sont celles riches en Ag, As et Pb avec pour l'essentiel des sulfates, oxydes de Fe et/ ou de Mn. L'anglésite et la plumobjarosite sont les principaux sulfates et l'on identifie aussi pour les deux districts de la plumboferrite et de la magnetoplumbite. La principale différence minéralogique entre les deux districts est que pour celui d'Auzelles les sédiments sont constitués pour partie de carbonates de Pb (cérusite) hérités du matériel des haldes. Si l'on se réfère à la solubilité de ces principales phases porteuses (Tableau 52) on remarque que l'anglésite, principale phase porteuse dans les deux districts, est l'une des principales sources potentielles de Pb alors que la cérusite présente une solubilité bien plus basse et que la plumbojarosite est aussi connue pour être stable (Loan et al., 2006 ; Hochell et al., 1999). Cette constatation explique donc en partie les concentrations obtenues au cours des tests de lixiviation.

Tableau 52 : Solubilité de quelques minéraux du Zn et du Pb (source: Base de données chess.tdb, Ecole des Mines de Paris, <http://chess.ensmp.fr>, Gaboreau et Vieillard, 2004 ; Forray et al. 2010)

Minéral Formule	-log(Ks)	Solubilité (mg L <sup>-1</sup> )
Galène PbS	-27,8	3,0 10 <sup>-9</sup>
Anglésite PbSO <sub>4</sub>	-7,9	35,9
Cérusite PbCO <sub>3</sub>	-13,5	4,5 10 <sup>-2</sup>
Plumbojarosite PbFe <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub>	-25,5 à -11,42	
Pyromorphite Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	-84,8	5,1 10 <sup>-4</sup>
Sphalérite ZnS	-24,4	6,3 10 <sup>-8</sup>
ZnSO <sub>4</sub>	3,6	2500
Smithsonite ZnCO <sub>3</sub>	-9,9	1,45

Enfin les tests sur les Daphnies et micro-algues à partir des éluats des sédiments de surface montrent une toxicité de Cd et Pb sur la macro faune benthique, les micro-algues étant plus sensibles et pour des dilutions plus importantes.

## II. Re-contextualisation à l'échelle d'un bassin versant concerné par d'anciennes activités minières

Sur le terrain, la surveillance des districts miniers passe par la mesure des concentrations dissoutes en EM mesurées en aval des sites ; les échantillons d'eau sont recueillis aux exhaures, les concentrations sont interprétées et leurs risques hiérarchisés en fonction des conditions qui permettent ou non leur mise en solution. Les extractions (séquentielles, sélectives etc.) en laboratoire sur les phases solides sont utilisées ensuite pour compléter cette connaissance et afin de prévoir ce que pourrait être la contamination des eaux lorsque les conditions du milieu changent. Cependant, des prévisions à plus long terme ne peuvent se faire que si l'on introduit en outre une étude de l'évolution de la minéralogie à partir des transformations observées sur les haldes et dans les sols avoisinants. Travailler sur les sédiments, c'est être encore plus intégratif à l'échelle des processus du milieu puisque les résidus miniers et les parties supérieures des sols situés à proximité des sites sont les principaux fournisseurs de sédiments par le biais de l'érosion physique. Les particules enlevées à leurs substrats respectifs transportent ensuite les EM puis les déposent, les plaçant ainsi dans des conditions physico-chimiques différentes de celles auxquelles elles étaient soumises auparavant et les rendant ainsi susceptibles d'être déstabilisées et de relarguer les EM qu'elles pouvaient véhiculer. Comme la spéciation des EM par rapport aux particules

transportées ou aux sédiments eux-mêmes peut être assez diverse (adsorption, inclusions dans des oxydes de fer, cristallisation,) la gamme des conditions qui pourraient favoriser leur déstabilisation peut être assez large. Dans la discussion qui suit, nous examinerons donc les contextes environnementaux des sites étudiés puis les impacts potentiels de ces contextes et de leurs évolutions en fonction de l'origine et de la nature des particules (surtout des phases porteuses) et de celle des EM concernés avant d'évaluer les impacts à moyen et long terme et les possibilités de procéder à des remédiations plus complètes et durables.

### II.1 Incidence des déchets miniers sur le compartiment sédimentaire

Le bassin versant du district d'Auzelles et celui des sites du district de Pontgibaud sont situés dans des zones à dominante de socle acide, de composition exclusivement granito-gneissique à Auzelles, très majoritairement granito-gneissique mais avec des coulées volcaniques basaltiques tertiaires et quaternaires à Pontgibaud dont la richesse en Ca, Mg et Fe se marquent discrètement dans la minéralogie. Du côté des éléments métalliques, le bruit de fond des anomalies géochimiques déterminé à partir des sédiments locaux, hors influence minière, reste dans la moyenne nationale. Par contre dans les résidus miniers d'exploitation (et/ou de traitement) eux-mêmes, les concentrations qui peuvent être beaucoup plus élevées, varient dans de grandes proportions puisque les capacités de récupération des éléments recherchés (Pb et Ag) ont évolué au cours du temps (*e.g.*, jusqu'à 66000 et 88000 mg/kg Pb sur un des sites des Malines, Losfeld et al., 2014). De ce point de vue, l'érosion des déchets miniers a une incidence sur le compartiment sédimentaire comme le montrent les niveaux élevés des FE et les indices  $I_{geo}$  indiquant un degré de contamination parfois sévère (Chap. 3) d'autant plus perceptibles que les zones d'accumulation actuelles sont temporaires puisque susceptibles de remobilisations lors d'événements climatiques inhabituels. Ces remobilisations conduisent ici à une certaine « dilution » vers l'aval dans le cadre plus général d'une dispersion. Les facteurs d'enrichissement maximaux sont obtenus pour les échantillons à proximité des haldes ( $FE_{max} Pb AUZ = 348$   $FE_{max} Pb PGT = 548$ ) et diminue à l'aval ( $FE_{aval} Pb AUZ = 58$ ,  $FE_{aval} Pb PGT = 56$ ) même s'ils indiquent toujours une contamination extrêmement sévère pour cet élément. De plus la présence dans ces régions de moyenne montagne de nombreux barrages hydro-électriques peut conduire à une re-concentration et dès lors à une gestion plus difficile du matériel sédimentaire.

## II.2 Les quatre sites étudiés sont représentatifs des déchets miniers « orphelins »

L'abandon *in situ* des déchets miniers par les exploitants sans aucun aménagement ni suivi qui était la règle jusqu'aux lois sur l'environnement des années 1975 a donné naissance à ce que l'on appelle les « sites orphelins » puisque leur gestion et leur remédiation éventuelle est transférée par défaut à l'Etat qui en devient responsable. Toutes ces halles, nombreuses dans le Massif central, ont des caractéristiques communes qui concernent les quatre sites étudiés dans ce travail. D'abord les quantités de résidus que l'on peut diviser en plusieurs catégories sont importantes (100 000 tonnes à Auzelles et près de 400 000 t cumulés pour les trois sites du district de Pontgibaud). Ensuite les teneurs en EM sont fortes (*e.g.*, 1% < Pb < 6%). Les conditions de l'abandon sont toujours les mêmes : les process de traitement du minerai à l'époque de ces travaux miniers c'est-à-dire au début de l'ère industrielle avaient comme caractéristiques de présenter des moyens de récupération déjà fortement invasifs par rapport à l'époque artisanale qui précédait (broyage du minerai jusqu'à des granulométries inférieures à une centaine de micromètres pour favoriser l'efficacité de la flottation) mais aussi des procédés métallurgiques pas toujours très performants puisque les quantités d'éléments valorisables non récupérées et donc abandonnées sur les sites se chiffrent en milliers ou dizaines de milliers de mg/kg. De plus, il n'était pas toujours possible ou intéressant de valoriser les éléments accompagnateurs du minerai principal par exemple Zn ou Sb avec Pb ou encore Pb avec Ag. De plus ces déchets miniers sont présents sur les sites depuis plus d'un siècle, ce qui compte tenu de la vitesse constatée et significative de l'altération chimique de ces matériaux en zone tempérée (*e.g.*, Néel et al., 2003) a laissé le temps d'une déstabilisation plus ou moins poussée des porteurs primaires en grande majorité sulfurés. Enfin l'absence ou le caractère très clairsemé de la végétation qui est dû à une toxicité élevée du contenu des halles, à une fréquentation intempestive de certains sites (le site de Roure dans le district de Pontgibaud est une zone privilégiée pour le moto cross) et à des questions de géotechnique (Barbecot ou à un moindre degré Auzelles) augmente l'instabilité des déblais. Toutes ces caractéristiques ont pour conséquences un potentiel polluant disproportionné par rapport aux volumes de métaux récupérés.

## II.3 Dans les quatre sites les environnements naturels sont différents

Les quatre sites étudiés concernent les hauts bassins versants de zones typiques de la « moyenne montagne » (dont les altitudes pour les tronçons considérés des cours d'eau sont

de l'ordre de 700 – 600 m et celles des bassins versants atteignent dans leurs parties hautes 900 – 1000 m). Dans ces tronçons, les perturbations anthropiques les plus marquées sont les activités minières et la production d'énergie électrique d'origine hydraulique. De plus, l'érosion mécanique qui comprend à la fois les particules entraînées par le ruissellement et des processus gravitaires dans des matériaux trop riches en eau d'imbibition (solifluxion, glissements en masse), y est active malgré la stabilisation qu'apporte le boisement quasi systématique des versants.

Dans ce cadre, les lits des rivières ont cependant recueilli par endroits des quantités variables de sédiments : l'alluvionnement de la Sioule et de certains de ses affluents est marqué à Roure et à Pontgibaud comme en témoigne la largeur des vallées mais beaucoup plus discret à Barbecot et à Auzelles où les particules enlevées par l'érosion sont transférées de façon régulière vers l'aval et bloqués à l'aval par les retenues hydro électriques. Ces processus n'excluent cependant pas la présence de zones d'alluvionnement de petite taille (quelques centaines ou milliers de mètres carrés) dans les parties concaves des méandres des rivières. A l'exception de Pontgibaud réhabilité début 2014, il n'existe pas de barrière physique entre les haldes et les cours d'eau pour tous les sites étudiés. Enfin, les barrages hydro-électriques susceptibles de recueillir les particules (re-)mobilisées sont situés à environ une dizaine de km à l'aval dans les deux cas : 25 km pour le barrage de Fades-Besserve - district de Pontgibaud, 15 km pour le barrage de Sauviat - district d'Auzelles. Les sédiments de ces deux barrages ont été étudiés dans le cadre du programme MetMin et montre un impact de ces anciennes activités minières avec des FE en Pb notamment indiquant une contamination parfois sévère (*Com. Pers. données Courtin-Nomade*).

Ces deux types d'environnement ont des conséquences contrastées sur le devenir des haldes et des porteurs d'EM. Dans le cas de Barbecot et Auzelles, l'érosion mécanique est forte –une mobilisation éolienne peut même être envisagée à Barbecot- ce qui signifie que les haldes sont des fournisseurs importants de sédiments comme on le voit par la minéralogie des sédiments (Chap. 3) ; à Roure et Pontgibaud, les quantités de sédiments mobilisables sont normalement moins importantes et les replats des lits des rivières plus rapidement colonisés par une végétation stabilisatrice (il s'agit de terres agricoles occupées par des prés ou des prairies de fauche) stoppent une grande partie de la charge solide des cours d'eau. La remobilisation n'est possible que si le climat (événements climatiques inhabituels de longue durée) ou l'occupation des sols changent dans des proportions significatives. On montre



cependant que pour Roure une contribution non négligeable des stériles vers le compartiment sédimentaire pour les zones à proximité immédiate, les cours d'eau (Veysière et affluents) traversant directement les haldes.

#### **II.4 Degrés d'évolution, voies d'évolution, atténuation**

On vient de souligner que les caractéristiques environnementales et physico-chimiques des quatre sites présentent des différences notables et que malgré des niveaux de contamination et des quantités de polluants comparables, les observations qui ont été faites montrent de nombreuses spécificités.

Par exemple les paragenèses des minéralisations primaires des sites étudiés sont assez proches même si celles du district de Pontgibaud étant cependant plus riches en composés antimonières, celle d'Auzelles montrant l'importance de carbonates associés. Cela a une répercussion directe sur les FE obtenus dans les sédiments et les concentrations mesurées dans les lixiviats. Ces résultats montrent que les contextes définis plus haut et les particularismes ont une incidence sur le degré d'évolution : certaines haldes sont plus évoluées notamment d'un point de vue minéralogique (phases secondaires plus stables par exemple), c'est à dire plus équilibrées avec des conditions fortement oxydantes que d'autres, mais aussi que la succession des réactions d'altération et de dispersion des EM est fonction de ces paramètres de milieu.

On note cependant que pour les deux districts, les cours d'eau étudiés portent tous les deux l'empreinte des anciennes activités minières. Les divers indices calculés (Igeo et QSm) indiquent un degré de contamination plus important à Auzelles qu'à Pontgibaud mais que quel que soit le district ou le site un impact certain sans phénomène d'atténuation perceptible vers l'aval des cours d'eau concernés est constaté.



## **II.5 Echanges potentiels entre les contaminants au niveau des sédiments et des eaux souterraines et de surface**

Nous avons montré les impacts des haldes sur leur environnement proche. Un point important est celui de l'impact potentiel sur les eaux souterraines, même si sur aucun des sites il n'y a de problématique liée à l'alimentation en eau potable des villages ou des habitations proches. En effet, dans ce genre de contexte de socle, les nappes d'eau souterraines sont de faibles à moyennes dimensions mais elles présentent des caractéristiques qui peuvent être variées en particulier en ce qui concerne l'importance quantitative de leurs communications avec les eaux de surface et la répartition temporelle de ces échanges. Nous avons également vu pour les deux districts que les eaux souterraines pouvaient alimenter en EM les cours d'eau d'une façon différente de celle directement par ruissellement sur les stériles, cela étant lié à la circulation des eaux donc au type d'aquifère au sein de ces districts. D'une façon générale les pas de temps mais aussi les modalités des échanges potentiels (continus ou discontinus) entre les nappes et les eaux de surface sont différents d'un site à un autre et que seul un monitoring sur un ou deux cycles hydrologiques en aval de chaque site et un traitement chimique de toutes les données (*e.g.*, évolution temporelle des diagrammes de Piper) seraient en mesure de préciser les contributions de chacun des types d'aquifères et, dans un but plus immédiat et pratique, de repérer puis prévoir les pics de pollution dont on sait qu'ils sont brutaux et importants (*e.g.*, Grosbois et al., 2009).

Un autre aspect de ces échanges est celui de la reprise sédimentaire qui a posé en d'autres lieux des problèmes inattendus y compris sur la chaîne alimentaire très en aval du fait du relargage en phase dissoute de certains EM dont on pensait qu'ils étaient définitivement piégés. Un exemple sur un cours d'eau encore plus important que la Sioule est celui de la remise en suspension et du re-dépôt des sédiments du Lot lors d'épisodes de crue pas toujours très exceptionnels (Audry et al., 2006).

## II.6 Le comportement particulier des différents éléments en traces

La connaissance du comportement des principaux EM provenant de l'activité minière ou de son environnement est importante dans le cadre d'une hiérarchisation des risques. Cependant même s'il existe des corrélations, les EM ne peuvent pas être traités de manière globale chacun d'eux ayant dans des conditions environnementales données et en fonction de leur spéciation solide un comportement spécifique.

Ainsi on a montré que quel que soit le site As avait un comportement différent des autres EM en présence y compris de Sb.

### - Le comportement de As, Fe

L'arsenic est un élément rare dans la croûte terrestre puisque sa concentration dans les sols est inférieure à 10 mg/kg (Kataba-Pendias, 2001). Il provient donc exclusivement des minéralisations et de leur environnement : anomalies géochimiques, haldes et galeries ou exhaustes de mines où il est associé à des minéraux ferrifères aussi bien dans les minéralisations primaires (arsénopyrite) que dans des (hydr)oxydes secondaires formés par suite de l'altération climatique (Savage et al., 2000). La présence de As dans les sédiments étudiés est principalement d'origine géogénique (Chap. 3). Le fer est présent dans de nombreux sulfures liés à la minéralisation (arsénopyrite et pyrite) mais il provient aussi dans une moindre mesure de l'altération des porteurs silicatés des roches-mères (biotite, amphibole...). Dans un contexte d'altération il est considéré comme peu mobile dans les sols où il précipite sous forme de goethite et d'hématite (...). Les tests de lixiviation montrent tous cette faible mobilité (Chap. 4). En contexte minier il est souvent relargué lors de l'altération des sulfures et piégé sous diverses formes (sulfates, oxydes) selon les conditions physico-chimiques (Courtin – Nomade et al., 2010). Cependant la pyrite peut être préservée lorsque elle est transportée sous forme de MES ou déposée dans les sédiments des rivières (Grosbois et al., 2011). Dans cette étude, aucun sulfure détritique n'a été identifié dans les sédiments mais on a identifié au niveau du district de Pontgibaud la présence de pyrites authigènes. La mobilité de As est importante en terrains acides, ce qui est ici le cas de tous les sites. Son adsorption est observée sur des (hydr)oxydes de fer qui sont (méta)stables sur les particules sédimentaires (Grosbois et al., 2011) et qui peuvent donc par la suite relarguer préférentiellement As.

- La question du plomb et Zn.

Ces deux éléments sont associés dans de nombreuses minéralisations, mais leur intérêt économique est assez différent et nombreux sont les gisements de Pb-Zn dans lesquels le zinc n'a pas été récupéré. Trois sites ont été étudiés dans le district de Pontgibaud, mais il y en a eu beaucoup d'autres dont un certain nombre sont situés en amont de Roure.

- La question de l'argent

Dans la minéralisation primaire, cet élément qui constitue avec quelques autres éléments rares (In...) une plus-value déterminante pour les gisements plombifères, est présent sous forme de sulfures (pyrargyrite, proustite ...) associés à la galène. Comme il est exploité à des teneurs faibles, le devenir de cet élément est moins bien documenté que celui des précédents puisqu'il est plus rare dans le milieu naturel et du fait de sa valorisation potentielle dans les résidus miniers. Les tests de lixiviation laissent penser que cet élément est peu mobile mais aucune valeur de PNEC n'est disponible permettant de dire que ces concentrations faibles sont négligeables d'un point de vue impact sur l'environnement.

### **II.7 Impacts sur la biosphère**

L'étude des impacts des résidus miniers sur la biosphère peut revêtir des formes extrêmement différentes, aussi nombreuses que le sont les voies d'exposition, directes ou indirectes, aux contaminants : biodiversité en général (e.g., Kapusta et al. 2011 ;(Wei et al. 2015), impacts sur la flore (Conesa et Schulin, 2010) et/ou la faune sauvages, macrofaune et microfaune, possibilités de réimplantation ou de recolonisation à des fins de remédiation, impacts sur l'utilisation agricole (Boussen et al., 2012) etc. De plus, la nature des compartiments affectés (eaux de surface, souterraines, sédiments, sols...) est un coefficient multiplicateur puisque les rapports de chacun d'eux avec telle ou telle partie du biota sont spécifiques : eaux de surface sur macrofaune, sédiments sur macro invertébrés par exemple, mais les méthodes qui mènent à leur évaluation sont très variées (e.g., Camizuli et al., 2014, Al Pheng et al., 2004).

La recolonisation par la végétation est lente car les caractéristiques physico-chimiques des haldes ne sont pas adéquates pour de très nombreuses espèces végétales et empêche aussi la complémentarité que procure la biodiversité (Wanat, 2011). De plus à Auzelles et Barbecot

les conditions géotechniques favorisent les glissements de matériaux. Certaines utilisations anthropiques (parcours de moto cross à Roure) inhibent les lents processus de formation des sols et, partant, d'implantation d'une végétation stabilisatrice.

Dans la problématique d'un contexte sédimentaire et continental et de bassins versants amont qui nous préoccupe ici, et en fonction des impacts importants sur la biosphère qui ont donné lieu en 2010 à un arrêté préfectoral concernant l'utilisation de la population piscicole pour le moins inhabituel, nous avons choisi de mettre l'accent sur deux espèces animale et végétale qui se situent au début de la chaîne alimentaire.

Les essais écotoxicologiques sur des Daphnies et des micro-algues (*Pseudokircheneriella subcapitata*) ont été privilégiés. Les résultats donnent un certain nombre d'indications, mais leur extrapolation à d'autres organismes est hasardeuse même s'ils indiquent que la présence simultanée d'un certain nombre d'EM (effet cocktail) est impactant sur la macro-faune benthique.

## II.8 Couplage méthodologique

Le but de ce travail était avant tout la compréhension des mécanismes de contamination des sédiments à partir de l'évolution de résidus miniers en majorité plombifères. Pour cela il importait d'utiliser en parallèle un certain nombre de méthodes et de resituer leurs résultats les uns par rapport aux autres. Dans le contexte assez sensible d'un arrêté préfectoral concernant le ruisseau du Miodet (Auzelles) soulignant les dangers pour la biosphère, la connaissance des concentrations brutes des eaux superficielles en un certain nombre d'éléments métalliques et leur évolution géographique vers l'aval des cours d'eau considérés permettait d'évaluer la hauteur des risques et l'étendue des zones impactées ou impactables et donc de quantifier le gradient de l'atténuation naturelle mais restait parfaitement insuffisante.

L'échantillonnage aussi bien des eaux que des phases solides sur chacun des quatre sites a été dimensionné au mieux pour prendre en compte tous les aspects mentionnés ci-dessus. Les expériences *ex situ* ont permis de comprendre les concentrations mesurées *in situ* et de remonter aux origines de la contamination. Notamment les extractions séquentielles couplées à la minéralogie des phases porteuses ont permis de comprendre le comportement des EM et l'évolution de la contamination des sédiments de l'amont vers l'aval.

Malgré la diversité et la complémentarité des méthodes utilisées pour aborder la question sédimentaire dans l'environnement des sites étudiés et même si la connaissance de la minéralogie a permis de poser les bases d'une prévision à plus long terme des risques liés à ces sites, le suivi chimique sur une année hydrologique de l'ensemble des exhaures et des cours d'eau est une nécessité.

Origines des EM → altération climatique et érosion → eaux (vecteurs du transfert) → milieux

### II.9 Evaluation des risques et remédiation

La question de la remédiation des sites pollués en eux-mêmes a été très largement traitée dans des articles scientifiques ou dans des rapports de service public (e.g., rapports du BRGM). Les moyens de réhabilitation les plus fréquemment évoqués sont les modifications des conditions physiques (barrages à visées géotechniques, imperméabilisation pour isoler les sites de l'influence des événements météorologiques), chimiques (modification des pH diminuant les risques de mise en solution des EM etc.), ou l'implantation de végétaux à des fins de stabilisation ou de bio-accumulation des principaux polluants. La programmation des travaux de remédiation devrait passer par une analyse précise des aléas et de leurs conséquences en termes de risques. Est-il possible de classer les sites et les risques qu'ils présentent en fonction du caractère plus ou moins complet des transformations observées ? Ces réflexions sont en cours (Courtin-Nomade et al., en préparation).

Evoquer plus en détails toutes ces méthodes sortirait du cadre de ce travail mais le point majeur est sans doute la limitation des processus d'érosion physique puisque nous avons vu que les autres aspects (chimiques et biotiques) y étaient liés. Nous ne souhaitons pas répéter ici des « banalités » (qui ne sont d'ailleurs pas tout à fait banales puisque le site de Barbecot par exemple n'a pas été mis en sécurité d'un point de vue géotechnique et que celui de Roure fait toujours l'objet d'une utilisation inadéquate en termes de santé publique) mais plutôt de lister les contextes dans lesquels se produit cette érosion et de faire des propositions pour chacune d'elles en en coordonnant les différents aspects : géotechniques, hydrogéologiques, sédimentaires, agricoles...

- *Empêcher la reprise sédimentaire* lors des crues afin d'éviter notamment l'arrivée dans les réservoirs hydroélectriques de sédiments enrichis en EM et sous une forme susceptible de se modifier sous l'effet de leur remise en suspension dans des conditions d'oxygénation différentes de celles où ils étaient soumis. Cette opération passe par la végétalisation et l'entretien des petites zones alluviales enrichies en EM situées en aval des sites et qui souffrent aujourd'hui de déprise agricole du fait de leur exiguïté et des difficultés d'accès qu'elles présentent.

- *Régulariser le débit des cours d'eau et limiter l'érosion des berges*. Sans parler des grands barrages du XX<sup>ème</sup> siècle, la création au cours des siècles de seuils sur de nombreux cours d'eau à des fins diverses (débardage, halieutique ...) a modifié dans de grandes proportions leur état d'équilibre avec leur substrat

- *Surveillance accrue des opérations d'entretien des barrages* pour lesquelles on se borne d'ordinaire à limiter la charge en matières en suspension ; la modification des conditions physico-chimiques lors d'opérations de maintenance ou d'entretien favorise les échanges eau-sédiments et donc les mises en solution des EM à l'aval des ouvrages.

Dans le cadre de l'évaluation des risques et de la remédiation, l'apport en contaminants du fond géochimique naturel est généralement négligé. De manière plus ou moins explicite on pense en termes de responsabilité de l'industrie minière et non d'impact sur le biota et la chaîne alimentaire qui ne fait pas de différence entre ce qui est « naturel » et ce qui présente une origine anthropique plus ou moins directe (voir Courtin-Nomade et al., en préparation). Il y a donc lieu de prendre en compte l'érosion qui affecte les zones dans lesquelles existent des anomalies géochimiques.



# BIBLIOGRAPHIE





<http://basias.brgm.fr/>

<http://www.ineris.fr>

<http://maxime.imbaud.free.fr>

<http://www.observatoire-eau-bretagne.fr/Ressources-et-documentation/Documents-de-planification/Systeme-d-evaluation-de-la-qualite-de-l-eau-des-cours-d-eau-SEQ-Eau>. La grille d'évaluation SEQ-Eau (version 2).

<http://www.sigminesfrance.brgm.fr>, May 2015.

Adeogun, A.O. (2012) Spatial and Temporal Variations in Water and Sediment Quality of Ona River , Ibadan , Southwest Nigeria, 74, 186–204.

Aelion, C. M., and Davis, H. T. (2007). Use of a general toxicity test to predict heavy metal concentrations in residential soils. *Chemosphere*, 67(5), 1043–1049.

Alloway, B.J. (1995) Heavy metals in soils, 368 p. Springer Science & Business Media.

Alloway, B.J., and Ayres, D.C. (1997) Chemical Principles of Environmental Pollution, 2nd editio., 395 p. Chapman & Hall.

Amiard, J. (2011) Les risques chimiques environnementaux: méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes, 782 p. Tec & Doc Lavoisier.

Audry, S., Blanc, G., and Schäfer, J. (2006) Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Science of the Total Environment*, 363, 216–236.

Baize, D. (1997) Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France), INRA Editi., 408 p. Paris.

Bat, L., and Raffaelli, D. (1998) Sediment toxicity testing: A bioassay approach using the amphipod *Corophium volutator* and the polychaete *Arenicola marina*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 226, 217–239.

Batista, M., Oliveira, D. de, and Abreu, M. (2013) Sources, background and enrichment of lead and other elements: Lower Guadiana River. *Geoderma*, 193–194, 265–274.

Belabed, B.-E., Laffray, X., Dhib, A., Fertouna-Belakhal, M., Turki, S., and Aleya, L. (2013) Factors contributing to heavy metal accumulation in sediments and in the intertidal mussel *Perna perna* in the Gulf of Annaba (Algeria). *Marine pollution bulletin*, 74, 477–89.

Ben Bouih, H., Nassali, H., Leblans, M., and Srhiri, A. (2005) Contamination en métaux traces des sédiments du lac Fouarat (Maroc ). *Afrique Science*, 01, 109–125.

Berner, R. (1980) Early diagenesis: A theoretical approach, 256 p. Princeton University Press.

- Besser, J.M., Ingersoll, C.G., and Giesty, J.P. (1996) Effects of spatial and temporal variation of acid-volatile sulfide on the bioavailability of copper and zinc in freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 286–293.
- Besser, J.M., Brumbaugh, W.G., and Ingersoll, C.G. (2014) Characterizing toxicity of metal-contaminated sediments from mining areas. *Applied Geochemistry*, 1–12.
- Besten, P. Den, and Deckere, E. De (2003) Biological effects-based sediment quality in ecological risk assessment for European waters. *Journal of Soils and Sediments*, 3, 144–162.
- Bigham, J., Algur, Ö., Jones, F., and Tuovinen, O. (2013) Solid-phase controls on lead partitioning in laboratory bioleaching solutions. *Hydrometallurgy*, 27–30.
- Billon, G. (2001) *Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie*. Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Blanchard, C. (2000) *Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués*. INSA Lyon.
- Blowes, D.W., Jambor, J.L., Hanton-Fong, C.J., Lortie, L., and Gould, W.D. (1998) Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Quebec. *Applied Geochemistry*, 13, 687–705.
- Bonnet, C. (2000) *Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés*. UFR Sciences Fondamentales et Appliquées, Université de Metz.
- Bouladon, J., Périchaud, J.J., Picot, P. and Sainfeld P. (1964) Le faisceau filonien de Pontgibaud (Puy-de-Dôme) - Extrait du Bulletin du BRGM n°1.
- Bramha, S.N., Mohanty, A.K., Satpathy, K.K., Kanagasabapathy, K. V., Panigrahi, S., Samantara, M.K., and Prasad, M.V.R. (2014) Heavy metal content in the beach sediment with respect to contamination levels and sediment quality guidelines: a study at Kalpakkam coast, southeast coast of India. *Environmental Earth Sciences*, 72, 4463–4472.
- Bridges, T.S., Wright, R.B., Gray, B.R., Gibson, A.B., and Dillon, T.M. (1996) Chronic toxicity of Great Lakes sediments to *Daphnia magna*: elutriate effects on survival, reproduction and population growth. *Ecotoxicology*, 5, 83–102.
- Bril, H., and Floc'h, J. (2001) Le devenir des métaux provenant des anciennes mines; l'exemple du Massif central français. *Géologies*, 130-131, 233–241.
- Calamari, D., and Naeve, H. (1994) Review of pollution in the African aquatic environment. In CIFA Technical Paper No.25, FAO p. 118. Rome.

- Callender, E. (2003) Heavy metals in the environment-historical trends. In B. Sherwood Lollar, H.D. Holland, and K.K. Turekian, Eds., *Treatise on geochemistry* Vol. 9, pp. 67–105.
- Canna-Michaelidou, S., Nicolaoou, A.S., Neopfytou, E., and Christodoulidou, M. (2000) The use of a battery of microbiotests as a tool for integrated pollution control: evaluation and perspectives in Cyprus. In G. Persoone, J. Colin, and W. De Coen, Eds., *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring* pp. 39–48. Springer US.
- Chapman, D. (1996) *Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments, and water in environmental monitoring - Second Edition*, UNESCO/WHO. (D. Chapman, Ed.).
- Chapman, P.M., and Long, E.R. (1983) The use of bioassays as part of a comprehensive approach to marine pollution assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 14, 81–84.
- Charlet, L., and Polya, D. (2006) Arsenic in shallow, reducing groundwaters in southern Asia: an environmental health disaster. *Elements*, 91–96.
- Chilvers, D., and Peterson, P. (1987) Global cycling of arsenic. In T.C. Hutchinson and K. Meema, Eds., *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment* pp. 279–301. John Wiley & Sons Ltd.
- Cooper, N.L., Bidwell, J.R., and Kumar, A. (2009) Toxicity of copper, lead, and zinc mixtures to *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia carinata*. *Ecotoxicology and environmental safety*, 72, 1523–8.
- Cornu, S., and Clozel, B. (2000) Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. *Etude et Gestion des Sols*, 7, 179–189.
- Cotran, R.S., Kumar, V., and Robbins, S.L. (1990) *Patologia ambiental, Patologia Estructural y Funciona*, 499-546 p. (Madrid : Interamericana-Mc Graw-Hill, Ed.).
- Courtin-Nomade, A. (2001) Mobilité de l'arsenic, liaisons arsenic-fer et spéciation de l'arsenic dans les haldes d'anciennes mines du Massif Central français. Université de Limoges.
- Courtin-Nomade, A., Rakotoarisoa, O., Bril, H., Grybos, M., Forestier, L., Foucher, F., and Kunz, M. (2012) Weathering of Sb-rich mining and smelting residues: Insight in solid speciation and soil bacteria toxicity. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 72, 29–39.
- De Zwart, D., and Slooff, W. (1983) The Microtox as an alternative assay in the acute toxicity assessment of water pollutants. *Aquatic Toxicology*, 4, 129–138.
- Delmas-Gadras, C. (2000) Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. Université de Pau et des Pays de l'Adour.

- Devallois, V. (2009) Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux. Université de Provence.
- Dinelli, E., Cortecchi, G., Lucchini, F., and Zantedeschi, E. (2005) Sources of major and trace elements in the stream sediments of the Arno river catchment (northern Tuscany, Italy). *Geochemical Journal*, 39, 531–545.
- Dzombak, D. (1990) Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide, John Wiley., 393 p. A Wiley-Interscience Publication.
- Eggleton, J., and Thomas, K. (2004) A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment international*, 973–980.
- Fleischer, M. (1966) index of new mineral names, discredited mineral and changes of mineralogical nomenclature. *American Mineralogist*, 51, 1247–1357.
- Forray, F.L., Smith, a. M.L., Drouet, C., Navrotsky, a., Wright, K., Hudson-Edwards, K. a., and Dubbin, W.E. (2010) Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 215–224.
- Forstner, U., and Wittmann, G. (1979) Metal pollution in the aquatic environment, Springer-V., 486 p. Berlin Heidelberg New York Tokyo.
- Frau, F., Ardaù, C., and Fanfani, L. (2009) Environmental geochemistry and mineralogy of lead at the old mine area of Baccu Locci (south-east Sardinia, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 105–115.
- Fu, J., Zhao, C., Luo, Y., Liu, C., Kyzas, G.Z., Luo, Y., Zhao, D., An, S., and Zhu, H. (2014) Heavy metals in surface sediments of the Jialu River, China: their relations to environmental factors. *Journal of hazardous materials*, 270, 102–9.
- Fukue, M., Yanai, M., Sato, Y., Fujikawa, T., Furukawa, Y., and Tani, S. (2006) Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments. *Journal of hazardous materials*, 136, 111–9.
- Gaillardet, J., Viers, J., and Dupré, B. (2003) Trace elements in river waters. *Treatise on geochemistry*, 225–272.
- Garnier, R. (2005) Toxicité du plomb et de ses dérivés. *EMC-Toxicologie-pathologie*, 2, 67–88.
- Gautier, J. (2005) Caractérisation géochimique et minéralogique de ferrihydrites en contexte minier (district aurifère de Saint-Yrieix-La-Perche). Université de Limoges.
- Geranian, H., Mokhtari, A., and Cohen, D. (2013) A comparison of fractal methods and probability plots in identifying and mapping soil metal contamination near an active mining area, Iran. *Science of The Total Environment*, 845–854.

- Gilbin, R. (2001) Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité. Université de Genève.
- Giusto, A., Salibián, A., and Ferrari, L. (2014) Biomonitoring toxicity of natural sediments using juvenile *Hyalella curvispina* (Amphipoda) as test species: Evaluation of early effect endpoints. *Ecotoxicology*, 23, 293–303.
- Goyer, R. a. (1990) Lead toxicity: From overt to subclinical to subtle health effects. *Environmental Health Perspectives*, 86, 177–181.
- Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I., and Moatar, F. (2012) Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900-2009) in the Loire River sediments (France). *Science of the Total Environment*, 435-436, 290–305.
- Gulz, P.A. (2002) Arsenic uptake of Common Crop plants from Contaminated Soils and interaction with phosphate. Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Hall, A.H. (2002) Chronic arsenic poisoning. *Toxicology letters*, 128, 69–72.
- Hawkes, H., and Webb, J. (1962) *Geochemistry in mineral exploration*, New York. Harper.
- Horowitz, A. (1985) *A primer on trace metal-sediment chemistry*, 72 p. (U.S.G.P. Office, Ed.).
- Horowitz, A.J. (2008) Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element and nutrient fluxes. *The Science of the total environment*, 400, 315–43.
- Hyne, R.V., Pablo, F., Julli, M. and Markich, S.J. (2005) Influence of water chemistry on the acute toxicity of copper and zinc to the cladoceran *Ceriodaphnia cf dubia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 1667-1675.
- Ingersoll, C.G., MacDonald, D.D., Brumbaugh, W.G., Johnson, B.T., Kemble, N.E., Kunz, J.L., May, T.W., Wang, N., Smith, J.R., Sparks, D.W., and others (2002) Toxicity assessment of sediments from the Grand Calumet River and Indiana Harbor Canal in Northwestern Indiana, USA. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 43, 156–67.
- Jacobs, P.H., and Waite, T.D. (2004) The role of aqueous iron(II) and manganese(II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite. *Chemosphere*, 54, 313–24.
- Jak, R.G., Maas, J.L. and Scholten, M.C.Th. (1996) Evaluation of laboratory derived toxic effect concentrations of a mixture of metals by testing fresh water plankton communities in enclosures. *Water Research*, 30, 1215-1227.
- Jambor, J.L. (2003) Mine-waste mineralogy and mineralogical perspectives of acid-base accounting. *Short Course Series*, 31, 117–145.

- Jamieson, H.E., Robinson, C., Alpers, C.N., Nordstrom, D.K., Poustovetov, A., and Lowers, H. a. (2005) The composition of coexisting jarosite-group minerals and water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Canadian Mineralogist*, 43, 1225–1242.
- Jouanneau, J., and Boutier, B. (1990) Cadmium in the Gironde fluvioestuarine system: behaviour and flow. *Science of the Total Environment*, 97/98, 465–479.
- Kabata-Pendias, A. (1992) Trace elements in soils and plants, 2nd ed., 413 p. CRC press, London.
- Kapusta, P., Szarek-Łukaszewska, G., and Stefanowicz, A.M. (2011) Direct and indirect effects of metal contamination on soil biota in a Zn-Pb post-mining and smelting area (S Poland). *Environmental Pollution*, 159, 1516–1522.
- Kribi, S. (2005) Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage Introduction générale. INSA Lyon.
- Lacaze, J.C., Chesterikoff, A., and Garban, B. (1989) Bioévaluation de la pollution des sédiments de la Seine (région parisienne) par l'emploi d'un bioessai basé sur la croissance à court terme de la micro-algue *Selenastrum capricornutum* Printz. *Revue des sciences de l'eau*, 2, 405–427.
- Lansiaert, M., and Sauter, M. (1983) Constat d'impact de la mine d'or de Chéni (Hte Vienne). BRGM Report 83 SGN 721 Env.
- Laperche, V., Bodéan, F., Dictor, M.C., and Baranger, P. (2003) Guide méthodologique de l'arsenic appliqué à la gestion des sites et sols pollués, 93 p., BRGM Orléans.
- Laperche, V., Dictor, M.C., Clozel-Leloup, B. and Baranger, P. (2004) Guide méthodologique de l'arsenic appliqué à la gestion des sites et sols pollués, 138 p., BRGM Orléans.
- Lions, J. (2004) Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Losfeld, G., Saunier, J.-B. and Grison, C. (2014) Minor and trace-elements in apiary products from a historical mining district (Les Malines, France). *Food Chemistry*, 146, 455–459.
- Loustau-Cazalet, M. (2012) Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques – Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. INSA Lyon.
- Luoma, S.N., and Rainbow, P.S. (2011) Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management, Cambridge., 573 p.
- Mahar, A.M. and Watzin, M.C. (2005) Effects of metal and organophosphate mixtures on *Ceriodaphnia dubia* survival and reproduction. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 1579-1586.
- Mandal, B., and Suzuki, K. (2002) Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 201–235.



- Mazumder, D.N., Haque, R., Ghosh, N., De, B.K., Santra, a, Chakraborti, D., and Smith, a H. (2000) Arsenic in drinking water and the prevalence of respiratory effects in West Bengal, India. *International journal of epidemiology*, 29, 1047–52.
- McGregor, R., and Blowes, D. (2002) The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulfide-bearing mine tailings. *Journal of geochemical exploration*, 195–207.
- Molénat, N. (2000) L'arsenic, polluant de l'environnement: origines, distribution, biotransformations. *L'actualité chimique*, 12–23.
- Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., and Jambor, J.L. (2005) Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied Geochemistry*, 20, 639–659.
- Morin, G., Ostergren, J.D., Juillot, F., Ildefonse, P., Calas, G., and Brown, G.E. (1999) XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption processes. *American Mineralogist*, 84, 420–434.
- Néel, C., Bril, H., Courtin-Nomade, A. and Dutreuil, J.P. (2003) Factors affecting natural development of soil in 35-year-old sulphide-rich mine tailings. *Geoderma*, 111, 1-20.
- Nejeschlebová, L., Sracek, O., Mihaljevič, M., Ettler, V., Kříbek, B., Knésl, I., Vaněk, a., Penížek, V., Dolníček, Z., and Mapani, B. (2015) Geochemistry and potential environmental impact of the mine tailings at Rosh Pinah, southern Namibia. *Journal of African Earth Sciences*, 105, 17–28.
- Netto, E., Madeira, R. a, Silveira, F.Z., Fiori, M. a, Angioleto, E., Pich, C.T., and Geremias, R. (2013) Evaluation of the toxic and genotoxic potential of acid mine drainage using physicochemical parameters and bioassays. *Environmental toxicology and pharmacology*, 35, 511–6.
- NF EN 12457 (2002). Caractérisation des déchets. Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues. Partie 2 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10L/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité).
- NF EN 12457 (2002). Caractérisation des déchets. Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues. Partie 3 : essai en bûchée double avec un rapport liquide-solide de 2L/kg et 8L/kg pour des matériaux à forte teneur en solides et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité).
- Nordstrom, D.K. (1982) The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 681–692.
- Nordstrom, D.K., and Alpers, C.N. (1999) Geochemistry of acid mine waters. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, 6, 133–160.
- Nriagu, (1974) Lead orthophosphates-IV: formation and stability in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 887–898.



- O'Donnel, J.R., Kaplan, B.M., Allen, H.E., Cardwell, R.D., Purdy, R., and Bahner, R.C. (1985) Bioavailability of trace metals in natural waters. In *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment Seventh Symposium Vol. STP 854*, pp. 485–501.
- OECD/OCDE (2004) Lignes directrices de l'ocde pour les essais de produits chimiques-lixiviation sur des colonnes de sol, 1-15 p.
- Ohno, K., Yanase, T., Matsuo, Y., Kimura, T., Rahman, M.H., Magara, Y., and Matsui, Y. (2007) Arsenic intake via water and food by a population living in an arsenic-affected area of Bangladesh. *The Science of the total environment*, 381, 68–76.
- Palma, P., Ledo, L., Soares, S., Barbosa, I.R., and Alvarenga, P. (2014) Integrated environmental assessment of freshwater sediments: A chemical and ecotoxicological approach at the Alqueva reservoir. *Environmental Geochemistry and Health*, 36, 209–223.
- Pérez-Cid, B., Lavilla, I. and Bendicho, C. (1998) Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Analytica Chimica Acta*, 360, 35-41.
- Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H., and Mosier, E.L. (1999) Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types, 373–432 p. Vol. 6.
- Power, E., and Chapman, P. (1992) Contaminated sediment toxicity assessment pp. 1–18. CRC press, Florida.
- Ramaroson, J. (2008) Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés. Etudes des propriétés Physico-chimiques. INSA Lyon.
- Rapport DDAF63 (2009). Arrêté préfectoral n° 4255bis/2009 portant interdiction de la pêche de poissons dans la rivière Dore en vue de la consommation.
- Reimann, C., and Garrett, R.G. (2005) Geochemical background - Concept and reality. *Science of the Total Environment*, 350, 12–27.
- Rimstidt, J.D., Balog, A., and Webb, J. (1998) Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1851–1863.
- Routhier, P. (1963) Les gisements métallifères : géologie et principes de recherche Vol.1, 1282 p. Masson.
- Roy, A., Queirolo, E., Peregalli, F., Mañay, N., Martínez, G., and Kordas, K. (2015) Association of blood lead levels with urinary F2-8 $\alpha$  isoprostane and 8-hydroxy-2-deoxyguanosine concentrations in first-grade Uruguayan children. *Environmental Research*, 140, 127–135.

- Sakan, S., Dević, G., Relić, D., Anđelković, I., Sakan, N. and Dorđević, D. (2014) Risk assessment of trace element contamination in river sediments in Serbia using pollution indices and statistical methods: a pilot study, *Environmental Earth Sciences*, in press.
- Salomons, W., and Förstner, U. (1984) *Metals in the Hydrocycle.*, 368 p. Springer Verlag.
- Schubauer-Berigan, M.K., Dierkes, J.R., Monson, P.D. and Ankley, G.T (1993) pH-Dependent toxicity of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn to *Ceriodaphnia dubia*, *Pimephales promelas*, *Hyalella azteca* and *Lumbriculus variegatus*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 1261-1266.
- Serafim, A., Company, R., Lopes, B., Pereira, C., Cravo, A., Fonseca, V.F., França, S., Bebianno, M.J., and Cabral, H.N. (2013) Evaluation of sediment toxicity in different Portuguese estuaries: Ecological impact of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, 30–41.
- Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M., and Matejka, G. (1994) Heavy metal adsorption (Cu, Zn, Cd and Pb) by superficial stream sediments: effects of pH, temperature and sediment composition. *Revue des sciences de l'eau*, 7, 343.
- Sigg, L.S., Behra, W., and Stumm, W. (2000) *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, 3ème édition, 567 p. dunod.
- Simpson, S., Batley, G., Chariton, A., Stauber, J.L., King, C.K., Chapman, J.C., Hyne, R.V., Gale, S.A., Roach, A.C., and Maher, W.A. (2005) *Handbook for sediment quality assessment*, 126 p. (CSIRO, Ed.). Bangor, NSW.
- Smedley, P.L., and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517–568.
- Song, Y., Choi, M.S., Lee, J.Y., and Jang, D.J. (2014) Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. *The Science of the total environment*, 482-483, 80–91.
- Sposito, G. (2008) *The chemistry of soils*, 2nd editio., 344 p. Oxford University Press.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Blsson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- Tuikka, A.I., Schmitt, C., Höss, S., Bandow, N., von der Ohe, P.C., de Zwart, D., de Deckere, E., Streck, G., Mothes, S., van Hattum, B., Kocan, A., Brix, R., Brack, W., Barceló, D., Sormunen, A.J., Kukkonen, J.V.K (2011) Toxicity assessment of sediments from three European river basins using a sediment contact test battery. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 123-131.
- Van Beelen, P. (2003) A review on the application of microbial toxicity tests for deriving sediment quality guidelines. *Chemosphere*, 53, 795–808.

Voies Navigables de France (2004) Les volumes à extraire pour entretenir et moderniser le réseau - Les sédiments de curage, les matériaux de reaclibrage, la réglementation des matériaux de curage. Schéma directeur régional des terrains de dépôt, 26 p.

Webb, J. (1963) Enzyme and metabolic inhibitors, 1060 p. New York Academic Press.

Wei, C., Ge, Z., Chu, W., and Feng, R. (2015) Speciation of antimony and arsenic in the soils and plants in an old antimony mine. *Environmental and Experimental Botany*, 109, 31–39.

Zhu, X.W., Liu, S.S., Qin, L.T., Chen, F., Liu, H.L. (2013) Modeling non-monotonic dose–response relationships: Model evaluation and hormetic quantities exploration. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 89, 130–136.

# ANNEXES

Les annexes 1 à 3 présentent la méthodologie détaillée mise en œuvre dans le cadre des tests écotoxicologiques présentés au chapitre 5 (d'après NGO DAO, 2013).



# Annexe 1 : Milieu M4

## Préparation du milieu M4

### 1) oligo-éléments

Préparer une solution mère de chacun des oligo-éléments cités ci-dessous dans de l'eau MilliQ.

1- H3BO3	57 190 mg/L
2- MnCl2.4H2O	7 210 mg/L
3- LiCl	6 120 mg/L
4- RbCl	1 420 mg/L
ou RbNO3	1 730 mg/L
5- SiCl2.6H2O	3 040 mg/L
6- NaBr	320 mg/L
7- Na2MoO4.2H2O	1 260 mg/L
8- CuCl2.2H2O	335 mg/L
9- ZnCl2	260 mg/L
10- CoCl2.6H2O	200 mg/L
11- KI	65 mg/L
12- Na2SeO3	43,8 mg/L
ou NaHSeO3	38,2 mg/L
ou Na2SeO3.5H2O	66,6 mg/L
13- NH4VO3	11,5 mg/L
14- Na2EDTA.2H2O	5 000 mg/L
15- FeSO4.7H2O	1 991 mg/L

Des volumes égaux des solutions 14 et 15 sont mélangés. Cette solution mère de FeEDTA est immédiatement autoclavée.

Préparer une solution complète d'oligo-éléments en mélangeant 2 mL de chacune des 13 premières solutions mères et 40 mL de solution de FeEDTA.

Ajuster à 2 L en utilisant de l'eau distillée

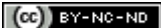
### 2) Macro-nutriments

Préparer une solution mère de chacun des macro-nutriments cités ci-dessous dans de l'eau milliQ.

1-CaCl2.2H2O	293,8 g/L
2-MgSo4.7H2O	246,6 g/L
3-KCl	58 g/L
4-NaHCO3	64,8 g/L
5-NaSiO3.9H2O	50 g/L
ou Na2SeO3.5H2O	37,3 g/L
6-NaNO3	2,74 g/L
7-KH2PO4	1,43 g/L
8-K2HPO4	1,84 g/L

### 3) Vitamines

L'INERIS ne met plus de vitamines dans son milieu M4.



## Annexe 2 : Milieu LC

### PREPARATION DU MILIEU LC

- pour culture de *Pseudokirchneriella sp.*, *Chlorella sp.* et *Desmodesmus sp.*-

Le milieu de culture est préparé à partir des solutions mères (I à VI) comme indiqué dans le tableau suivant :

SM	Réactifs	Concentration (dans l'eau milliQ)	Volume à pipeter pour 1L de milieu LC
I	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	40 g/L	1 mL
II	KNO <sub>3</sub>	100 g/L	1 mL
III	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	30 g/L	1 mL
IV	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	40 g/L	1 mL
V	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30 mg/L 60 mg/L 60 mg/L 60 mg/L 60 mg/L 60 mg/L 60 mg/L	0,5 mL
VI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> FeO <sub>7</sub> .5H <sub>2</sub> O FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	1,625 g/L 0,625 g/L 0,625 g/L	0,5 mL
Eau déionisée qsp			1000 mL

Dans une fiole d'1L, introduire environ 500 mL d'eau déionisée. Ajouter 1 mL de chacune des solutions mères I à IV et 0,5 mL des solutions mères V et VI en prenant soin de bien agiter la fiole entre chaque introduction de solution. Compléter le volume à 1L.

Ajuster le pH entre 7,0 et 7,2.

Stériliser le milieu par filtration sur 0,22 µm (conservation à 4°C pendant environ 1 mois).

Les solutions mères se conservent à 4°C entre 6 mois et 1 an.





## Annexe 3 : Milieu ISO

### PREPARATION DU MILIEU ISO – Daphnies

Ce mode opératoire décrit la composition, la préparation et la conservation du milieu ISO 6341 utilisé pour les essais d'inhibition de la mobilité de *Daphnia magna*.

Texte de référence : norme NF EN ISO 6341 de mai 1996 « Qualité de l'eau : Détermination de l'inhibition de la mobilité de *Daphnia magna* Strauss (Cladocera, crustacea) – essai de toxicité aiguë »

#### Composition du milieu ISO :

CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 294 mg  
MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 123,25 mg  
NaHCO<sub>3</sub> 64,75 mg  
KCl 5,75 mg  
Eau déionisée qsp 1000 mL

#### Préparation :

Préparer les 4 solutions mères suivantes dans de l'eau MilliQ :

Solution n°1 : CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	23,52 g/L (80X)
Solution n°2 : MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	9,86 g/L (80X)
Solution n°3 : NaHCO <sub>3</sub>	5,18 g/L (80X)
Solution n°4 : KCl	0,46 g/L (80X)

Ces solutions sont conservées 6 mois à 4°C (chambre froide).

Mélanger 25 mL de chacune des 4 solutions mères dans environ 1000 mL d'eau déionisée. Compléter précisément à 2000 mL avec de l'eau déionisée.

Ajuster le pH à  $7,8 \pm 0,2$ .

Aérer le milieu jusqu'à saturation en oxygène dissous (teneur en oxygène supérieure à 7 mg/L). Laisser aérer le milieu en continu.

La dureté doit être de  $250 \pm 25$  mg CaCO<sub>3</sub>/L

Le milieu ainsi préparé se conserve 1 mois maximum à température ambiante.



## Table des illustrations

- Figure 1 : Séquence des oxydants successifs utilisés par les bactéries pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments(Billon, 2001)..... 28
- Figure 2 : Principales interactions d'un métal M avec les constituants particulaires, organiques, inorganiques et les organismes vivants du milieu aquatique. D'après Buffle (1988). ..... 31
- Figure 3 : Fraction de métaux adsorbés (cations et anions) sur une surface d'hydroxyde de fer (III) en fonction du pH (Sigg et al., 2000). ..... 33
- Figure 4 : Carte des mines de plomb en France (<http://sigminesfrance.brgm.fr>)..... 37
- Figure 5 : Effets du plomb inorganique sur les enfants et les adultes ; Taux minimum où les effets peuvent être observés. D'après Agency for toxic and disease registry, 1990. .... 44
- Figure 6 : a) Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire (Cotran, 1990). ..... 45
- Figure 7 : Relation Concentration-Réponse (Gilbin, 2001). ..... 48
- Figure 8: Localisation des deux districts d'étude à l'échelle du bassin versant de l'Allier et de celui de la Loire..... 56
- Figure 9 : Géologie des districts étudiés (a) Auzelles ; (b) Pontgibaud avec les trois sites d'étude (I) Les Rosiers/Roure, (II) Pontgibaud, (III) Barbecot. Les formations en violet et vert émeraude correspondant aux formations basiques, les formations en rose et orange aux formations cristallophylliennes, gneiss migmatitiques (orange) et granite (rose) (Source : IGN, CRAIG, BRGM)..... 56
- Figure 10 : (a) et (c) Localisation des haldes d'Auzelles et disposition par rapport au cours d'eau du Miodet au niveau duquel il est interdit de consommer le poisson pêché par arrêté préfectoral du 10 mars 2010, (b) position des haldes (carré bleu) par rapport au filon de la Molette (au niveau du hameau du même nom) ; (d) érosion régressive de l'imposant terril ; (e) on note une résurgence marquée par des dépôts ocre qui vient alimenter le Miodet ponctuellement en matériel dissous et particulaire..... 58
- Figure 11 : Schéma du champ de filons plombifères au sein du district de Pontgibaud (modifié d'après Routhier, 1963)..... 60
- Figure 12 : (a) Les fonderies de Pontgibaud en 1895 (Source : <http://maxime.imbaud.free.fr>) ; (b) Localisation des trois sites d'étude du district de Pontgibaud avec (I) les Rosiers-Roure, (II) Pontgibaud, (III) Barbecot. .... 62
- Figure 13 : Photo aérienne du site des Rosiers-Roure (photo IGN, CRAIG, eurogeographics) et schéma de la répartition des stériles miniers (les Rosiers, gris clair – Roure, gris foncé) et du réseau hydrographique de la Veyssière jusqu'à sa confluence avec la Sioule..... 63
- Figure 14 : Halde des Rosiers avec (a) le tas de stériles grossiers sableux au nord et (b) les stériles à l'ouest du site de Roure jouxtant La Veyssière présentant des formations de type hardpan (c) ; différentes vues des stériles de Roure (d) à (i). Outre la présence de stériles, des déchets sous forme de scories sont également présents (d) ainsi que des vestiges des anciennes laveries (g). Les halde de Roure sont ravinés par des chenaux (e) liés à

l'érosion régressive et sont des chemins privilégiés de transfert du matériel des haldes vers le compartiment sédimentaire de la Veyssière (h) qui se jette dans la Sioule environ 1 km en aval ; (f) Vue générale des deux principaux terrils de Roure séparés par un lac (i) présentant des valeurs de pH acides.....	64
Figure 15 : Localisation des haldes de mines au pied desquelles coule la Sioule (Source IGN, CRAIG, eurogeographics). Le point rouge indique l'ancienne cheminée des fonderies de Pontgibaud qui fonctionnèrent jusqu'en 1940. ....	65
Figure 16 : Halde de Pontgibaud avant réhabilitation en 2014. Les anciennes galeries et exhaures ont également été rebouchées avant cette réhabilitation.....	66
Figure 17 : Localisation des haldes de Barbecot (a), (e) et (f) par rapport à la Sioule (Source IGN, CRAIG, Eurogeographics) ; on distingue deux terrils de part et d'autre de la Sioule celui en rive droite étant plus conséquent. (b) les stériles sont séparés de la Sioule par un muret fissuré par endroits. (c) et (d) à la sortie d'une exhaure de mine localisé sous les haldes on note la formation de précipités ocre qui se déversent dans la Sioule. (f) et (g) de par leur configuration en pente très abrupte, les haldes posent un problème de gestion géotechnique. ....	67
Figure 18 : Schéma récapitulatif simplifié du protocole de gestion des sédiments en fonction de la valeur de l'indice $QS_m$ (modifié d'après VNF, 2009). ....	71
Figure 19 : Synthèse des divers tests de lixiviation employés faisant varier un certain nombre de paramètres selon divers protocoles normés ou pas. ....	76
Figure 20 : Carte de prélèvements des sédiments sur le Miodet (district d'Auzelles).....	83
Figure 21 : Granulométrie (a) des sédiments du Miodet, district d'Auzelles ; (b) des échantillons de stériles miniers prélevés sur le site d'Auzelles .....	84
Figure 22: Carte de prélèvements des sédiments sur la Sioule. ....	85
Figure 23. Granulométrie (a) des sédiments de la Veyssière, de ses affluents et de la Sioule ; (b) de quelques échantillons de stériles miniers du district de Pontgibaud (R : Roure, PGT : Pontgibaud, B : Barbecot). ....	86
Figure 24: Comparaison de la somme des quatre fractions obtenues par extractions séquentielles et teneurs totales obtenues par ICP-MS après attaque totale pour le site d'Auzelles. ....	88
Figure 25: Distribution des EM (extractions séquentielles BCR) dans les principaux compartiments constitutifs des sédiments sur le linéaire du BV du Miodet. ....	90
Figure 26: Comparaison de la somme des quatre fractions obtenues par extractions séquentielles avec les concentrations obtenues par ICP-MS après attaque totale pour le site de Roure/les Rosiers (RS), Pontgibaud (PGTS) et Barbecot (BS) – district de Pontgibaud.....	93
Figure 27: Distribution des EM (extractions séquentielles BCR) dans les principaux compartiments constitutifs des sédiments sur le linéaire du BV de la Sioule.....	94
Figure 28 : Diffractogrammes de rayons X des principaux sédiments du Miodet de haut en bas de l'amont vers l'aval (de AUS6 vers AUS7) (Cln : clinochlore, Sep : Sépiolite, Ab : Albite, An : Anorthite, Mc : microcline, Or : orthose, Ms : muscovite, Qtz : quartz, Ang : anglésite, Crs : cérusite, Kn : koninckite, Vrm : vermiculite, MPb : magnétoplumbite) 100	
Figure 29. Images MEB-BSE des phases porteuses d'EM identifiées au sein des sédiments échantillonnés : .....	102

Figure 30 : Diffractogrammes de rayons X des principaux sédiments de la Sioule et de ses affluents de bas en haut, de l'amont vers l'aval (Cln : clinochlore, Ab : Albite, An : Anorthite, Or : orthose, Ms : muscovite, Qtz : quartz, Ang : anglésite, PbJrs : plumbojarosite, Vrm : vermiculite, Tr : trémolite) .....	106
Figure 31 : (voir légende ci-dessus) .....	107
Figure 32 : (voir légende ci-dessus) .....	108
Figure 33: Relation entre les éléments et la granulométrie.....	111
Figure 34 : carte de prélèvements des sédiments pour la détermination du bruit de fond géochimique du bassin versant du Miodet (Auzelles). .....	112
Figure 35 : carte de prélèvements des sédiments représentant le bruit de fond géochimique du district de Pontgibaud (Bassin versant de la Sioule).....	114
Figure 36. Calcul des FE des sédiments représentant le bruit de fond géochimique moyen des districts d'Auzelles et de Pontgibaud en comparaison au bruit de fond géochimique moyen déterminé pour la France à partir des données du programme FOREGS et de l'invariant ( $\Sigma\text{CePrLa}$ ) ou Al pour As et Pb.....	116
Figure 37. Calcul des FE des sédiments représentant le bruit de fond géochimique moyen des districts d'Auzelles et de Pontgibaud en comparaison au bruit de fond géochimique moyen déterminé pour la France à partir des données du programme FOREGS et des données de Montjean avec comme invariant choisi (a) Al et (b) $\Sigma\text{CePrLa}$ . .....	117
Figure 38. FE calculés au niveau du district d'Auzelles par rapport à Al (a) à l'échelle de la zone d'étude, (c) à l'échelle des haldes; par rapport à $\Sigma\text{CePrLa}$ (b) à l'échelle de la zone d'étude, (d) à l'échelle des haldes. La ligne rouge pointillée indique une contamination extrêmement sévère, la ligne bleue pointillée indique une contamination avérée.....	120
Figure 39. FE calculés au niveau du district de Pontgibaud par rapport à Al (a) à l'échelle du bassin versant ; (c) au niveau du site des Rosiers/Roure ; par rapport à $\Sigma\text{CePrLa}$ (b) à l'échelle du bassin versant, (d) au niveau du site des Rosiers/Roure. La ligne rouge pointillée indique une contamination extrêmement sévère, la ligne bleue pointillée indique une contamination avérée.....	123
Figure 40 : Indices de géo-accumulation calculés pour les EM détectés sur le site d'Auzelles. Les principaux degrés de la classification de $I_{\text{geo}}$ , modéré, fort et extrême, sont reportés à titre indicatif. La flèche bleue indique la tendance de l'évolution de $I_{\text{geo}}$ sur le linéaire du Miodet. ....	124
Figure 41 : Evolution des QSm de l'amont vers l'aval pour le divers échantillons et selon les PK pour (a) le district de Pontgibaud ; (b) le district d'Auzelles. La ligne rouge en pointillés indique la valeur de l'indice au-delà duquel le risque est non-négligeable et un diagnostic doit être réalisé.....	125
Figure 42 : Indices de géo-accumulation calculés pour les EM détectés au niveau du district de Pontgibaud. Les principaux degrés de la classification de $I_{\text{geo}}$ , modéré, fort et extrême, sont reportés à titre indicatif. La flèche bleue indique la tendance de l'évolution de $I_{\text{geo}}$ sur le linéaire de la Veyssièrre et de la Sioule.....	126
Figure 43 : Pourcentage de la contribution anthropique calculé pour (a) le district d'Auzelles et (b) le district de Pontgibaud, pour chacun des éléments et chacun des échantillons présentés de l'amont vers l'aval. ....	128

- Figure 44 : Evolution du pH et du Eh au cours des expériences de lixiviation sur une année pour les échantillons du district d'Auzelles. Les résultats pour les divers échantillons sont présentés de l'amont vers l'aval. .... 134
- Figure 45 : Evolution des concentrations des EM mesurées dans les lixiviats des échantillons d'Auzelles non broyés après une année pour des solutions à pH 5,5 (a) et 2 (b). Les courbes en pointillés soulignent des tendances similaires. .... 135
- Figure 46 : (a) Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) des EM mesurés dans les lixiviats des tests de conformité NF EN 12457-2 (24h, S/L=1/10, non broyé, EMQ) pour les sédiments d'Auzelles de l'amont vers l'aval et (b) concentrations en mg/kg de matière sèche calculées pour ces tests..... 137
- Figure 47 : Résultats des tests de conformité NF EN 12457-3 sur les échantillons du district d'Auzelles avec (a) et (b) Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) des EM mesurés dans les lixiviats des batchs fractionné en (a) étape 1, S/L =  $\frac{1}{2}$  temps de contact 6h et (b) étape 2, S/L =  $\frac{1}{8}$ , temps de contact 18 h ; (c) et (d) Concentrations en mg/kg de matière sèche pour (c) A2, quantité de EM lixivié à partir des échantillons secs pour L/S = 2 et (d) A2-10, le relargage cumulé pour un L/S cumulé de 10. .... 138
- Figure 48: Résultats des tests 24H sur les échantillons du district d'Auzelles pour S/L = 1/10 et l'eau de rivière du Miodet pris comme lixiviant (a) et (b) pour des sédiments non broyés avec (a) concentrations des EM dans le lixiviat ( $\mu\text{g/L}$ ) et (b) concentrations des EM en mg/kg de matière sèche ; (c) et (d) sur des sédiments broyés avec (c) concentrations des EM dans le lixiviat ( $\mu\text{g/L}$ ) et (d) concentrations des EM en mg/kg de matière sèche. .... 141
- Figure 49: Evolution au cours du temps des concentrations en EM ( $\mu\text{g/L}$ ) dans les lixiviats de chaque échantillon d'Auzelles au cours des tests de lixiviation en mode statique à différentes échéances de temps : 7 jours, 1 mois, 3 mois et 6 mois avec l'eau de la rivière du Miodet (pH = 7,6) et un rapport S/L = 1/10. Les concentrations à 1 an correspondent aux résultats des tests à pH 5,5, S/L = 1/10 et sont données à titre indicatif. .... 144
- Figure 50: Evolution au cours du temps du pH et du Eh dans les lixiviats des essais en batchs sur une année sur les sédiments du district de Pontgibaud. Les résultats pour les divers échantillons sont présentés de l'amont vers l'aval. .... 150
- Figure 51 : : Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) des EM à l'issue des essais statiques de lixiviation sur les échantillons du district de Pontgibaud à pH 5,5 (a & b) et 2 (c & d) respectivement à Roure et Pontgibaud-Barbecot pour une durée de 1 an sur des échantillons broyés avec un rapport S/L = 1/10. Les courbes en pointillés indiquent un comportement similaire des éléments concernés..... 151
- Figure 52 : (a) Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) des EM mesurés dans les lixiviats des tests de conformité NF EN 12457-2 (24h, S/L=1/10, non broyé, EMQ) pour les sédiments de Pontgibaud de l'amont vers l'aval et (b) concentrations en mg/kg de matière sèche calculés pour ces mêmes tests. .... 153
- Figure 53 : Résultats des tests de conformité NF EN 12457-3 sur les échantillons du district de Pontgibaud avec (a) et (b) Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) des EM mesurés dans les lixiviats des batchs fractionnés en (a) étape 1, S/L =  $\frac{1}{2}$  temps de contact 6h et (b) étape 2, S/L =  $\frac{1}{8}$ , temps de contact 18 h ; (c) et (d) Concentrations en mg/kg de matière sèche pour (c) A2, quantité de EM lixivié à partir des échantillons secs pour L/S = 2 et (d) A2-10, le relargage cumulé pour un L/S cumulé de 10. Les PK 0,823, 1, 8,2 et 12,8 km correspondent aux échantillons au niveau des haldes ou en aval..... 154

Figure 54: Résultats des tests 24H sur les échantillons du district de Pontgibaud pour S/L = 1/10 et l'eau de rivière de la Sioule pris comme lixiviant (a) et (b) pour des sédiments non broyés avec (a) concentrations des EM dans le lixiviat ( $\mu\text{g/L}$ ) et (b) concentrations des EM en mg/kg de matière sèche ; (c) et (d) sur des sédiments broyés avec (c) concentrations des EM dans le lixiviat ( $\mu\text{g/L}$ ) et (d) concentrations des EM en mg/kg de matière sèche.....	158
Figure 55: Evolution temporelle des concentrations en EM ( $\mu\text{g/L}$ ) dans les lixiviats de chaque échantillon de Pontgibaud au cours des tests de lixiviation en mode statique à différentes échéances : 7 jours, 1 mois, 3 mois et 6 mois avec les eaux de la Sioule (pH = 7,9) et un rapport S/L = 1/10. Les concentrations à 1 an correspondent aux résultats des tests à pH 5,5, S/L = 1/10 et sont données à titre indicatif. Les courbes en pointillés indiquent que l'axe des ordonnées utilisé est l'axe secondaire.....	165
Figure 56 : Concentrations relarguées ( $\mu\text{g/L}$ ) (à gauche) et concentrations rapportées en mg/kg de matière sèche (à droite) au cours du test de conformité NF EN 12457-2 pour les échantillons des résurgences d'Auzelles et de Roure. ....	168
Figure 57 : Concentrations relarguées ( $\mu\text{g/L}$ ) (à gauche) au cours du test de conformité NF EN 12457-3 pour les échantillons des résurgences d'Auzelles et de Roure) après les étapes S/L = 2/10 et S/L = 8/10 et concentrations cumulées rapportées en mg/kg de matière sèche (à droite). ....	169
Figure 58 : Concentrations mesurées dans les lixiviats des sédiments des résurgences d'Auzelles (AUS4) et Roure (RS5) des tests de lixiviation à 1 an à pH 5,5 et 2 sur échantillons broyés, S/L = 1/10.....	171
Figure 59. Carte de prélèvements des eaux de surfaces du district d'Auzelles .....	174
Figure 60. Composition en éléments majeurs (mg/L) des eaux de surface du Miodet (Auzelles) par rapport au point kilométrique relatif (PK). Figure 4. Composition en éléments traces ( $\mu\text{g/L}$ ) des eaux de surface du Miodet (Auzelles) par rapport au point kilométrique relatif (PK). ....	175
Figure 61 (a)Teneurs totales en éléments majeurs (mg/L) et (b) teneurs totales en éléments traces ( $\mu\text{g/L}$ ) au niveau d'une résurgence alimentant le cours du Miodet à Auzelles ....	177
Figure 62. Comparaison de l'évolution de Pb, S et Zn dans la fraction dissoute au niveau de la résurgence (Echantillon AUS4, carré rouge) avec les autres points de prélèvements sur le Miodet (le point représentant le bruit de fond géochimique n'est pas considéré ici). ....	178
Figure 63 : Carte de prélèvements des eaux de surface (points bleu clair) et des sédiments (étoiles rouges) de la Veyssière et de la Sioule du district de Pontgibaud.....	178
Figure 64 : Concentrations en éléments majeurs (mg/L) (a) dans les eaux de surface à l'échelle du district de Pontgibaud (à l'amont, la Veyssière, à l'aval au-delà de 2 km, la Sioule) ; (b) Zoom sur les concentrations mesurées dans les eaux de surface de la Veyssière sur le site de Roure. ....	180
Figure 65 : Concentrations en éléments traces ( $\mu\text{g/L}$ ) (a) dans les eaux de surface à l'échelle du district de Pontgibaud (à l'amont, la Veyssière, à l'aval au-delà de 2 km, la Sioule) ; (b) Zoom sur les concentrations mesurées dans les eaux de surface de la Veyssière sur le site de Roure.....	181
Figure 66. Concentrations en (a) éléments majeurs (mg/L) et (b) éléments traces ( $\mu\text{g/L}$ ) au niveau de la résurgence (RS5) du site de Roure. ....	182
Figure 67 : Relation écart-type * moyenne en log-log.....	191



Figure 68 : Courbe dose-réponse (a) Modèle à variance constante, (b) modèle itérativement repondéré par la variance $\sim$ estimation <sup>2</sup> .....	192
Figure 69 : Courbe dose-réponse appliquant le modèle de HILL respectivement sans (a) et avec stimulation (b).....	194
Figure 70 : a/ nombre total de daphnies immobiles ; b/ transformation en rangs .....	196
Figure 71 : Pourcentage de daphnies mobiles en fonction de la concentration en éluat AUS1 (Test sur les rangs de Conover et Iman, $p < 0,05$ : * ; $p < 0,01$ : **). .....	201
Figure 72 : Courbe concentration – réponse de l'éluat du sédiment de surface AUS1 situé à proximité des déchets miniers.....	201
Figure 73 : Pourcentage de daphnies mobiles en fonction de la concentration en éluat AUS7 (Test sur les rangs de Conover et Iman, $p < 0,05$ : * ; $p < 0,01$ : **). .....	201
Figure 74 : Courbe concentration – réponse de l'éluat du sédiment de surface AUS7 situé à l'aval des déchets miniers. ....	201
Figure 75 : Pourcentage de daphnies mobiles en fonction de la concentration en éluat RS2 (Test sur les rangs de Conover et Iman, $p < 0,05$ : * ; $p < 0,01$ : **). .....	202
Figure 76 : Courbe concentration – réponse de l'éluat du sédiment de surface RS2 situé sur la Faye : affluent de la Veysière. ....	202
Figure 77 : Pourcentage de daphnies mobiles en fonction de la concentration en éluat RS3 (Test sur les rangs de Conover et Iman, $p < 0,05$ : * ; $p < 0,01$ : **). .....	203
Figure 78 : Courbe concentration – réponse de l'éluat du sédiment de surface RS3 situé sur la Veysière qui se jette dans la Sioule. ....	203
Figure 79 : Comparaison des CL50 des daphnies dans les deux districts.....	203
Figure 80 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat AUS1 (Test sur les rangs de Conover et Iman, $p < 0,05$ : * ; $p < 0,01$ : **). .....	205
Figure 81 : Courbe concentration – réponse de l'éluat AUS1. ....	205
Figure 82 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat AUS2 (Test sur les rangs de Conover et Iman, $p < 0,05$ : * ; $p < 0,01$ : **). .....	206
Figure 83 : Courbe concentration – réponse de l'éluat AUS2. ....	206
Figure 84 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat AUS4 (Test sur les rangs de Conover et Iman, $p < 0,05$ : * ; $p < 0,01$ : **). .....	207
Figure 85 : Courbe concentration – réponse de l'éluat AUS4. ....	207
Figure 86 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat AUS7 (Test sur les rangs de Conover et Iman, $p < 0,05$ : * ; $p < 0,01$ : **). .....	207
Figure 87 : Courbe concentration – réponse de l'éluat AUS7. ....	207
Figure 88 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat RS6 (Test sur les rangs de Conover et Iman, $p < 0,05$ : * ; $p < 0,01$ : **). .....	209
Figure 89 : Courbe concentration – réponse de l'éluat RS6. ....	209
Figure 90 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat RS2 (Test sur les rangs de Conover et Iman, $p < 0,05$ : * ; $p < 0,01$ : **). .....	209
Figure 91 : Courbe concentration – réponse de l'éluat RS2. ....	209

Figure 92 : Evolution de la croissance des algues en fonction de la concentration en éluat RS3 (Test sur les rangs de Conover et Iman, $p < 0,05$ : * ; $p < 0,01$ : **). .....	210
Figure 93 : Courbe concentration – réponse de l'éluat RS3. ....	210
Figure 94 : Relation stimulation - CL50 dans les deux districts .....	211
Figure 95 : Comparaison des CL50 (log) des micro-algues dans les deux districts .....	211
Figure 96: Relation linéaires en log-log .....	212
Figure 97 : Matrice de corrélations sur les éléments d'intérêt. ....	213
Figure 98 : représentation des paramètres estimés en fonction des coefficients de Ridge standardisé.....	214
Figure 99 : Coefficients de régression standardisés. ....	216

## Table des tableaux

Tableau 1: Classement granulométrique des sédiments (Ramaroson 2008).....	26
Tableau 2 : Concentrations moyennes en mg/kg d' éléments métalliques dans les sédiments de surface à l'échelle mondiale (Fu et al. 2014). ....	27
Tableau 3 : Teneurs moyennes ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) en éléments traces des roches sédimentaires de la croûte terrestre (Kabata-Pendias 1992).....	35
Tableau 4 : Dissolution des oxydes de Pb en fonction du pH (Laperche et al. 2003). ....	39
Tableau 5 : Quelques minéraux riches en arsenic (Laperche et al. 2003).....	40
Tableau 6 : Valeurs extrêmes et réglementaires des teneurs en éléments traces métalliques des boues (mg/kg de matière sèche). Valeurs limites réglementaires de l'arrêté du 8 janvier 1998.....	50
Tableau 7 : Niveaux relatifs aux éléments traces (en mg/kg de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm) (Arrêté du 09/08/06 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux).....	51
Tableau 8 : Comparaison de grandes caractéristiques des trois districts étudiés (données Programme MetMin, A. Courtin-Nomade). * stériles + scories.....	61
Tableau 9 : Niveaux réglementaires (mg/kg) des micro-polluants minéraux sur sédiments avec les PNEC sédiments ou sol humide définis par INERIS (2012), les seuils S1 de la loi sur l'eau (qualité des sédiments extraits de cours d'eau ou canaux, Arrêté du 09/08/2006) et les seuils et indices de qualité (IQ) définis selon le SEQ-eau (2013). ....	69
Tableau 10 : Niveaux d'enrichissement et indice de géoaccumulation permettant de quantifier différents degrés de contamination (d'après Sakan et al., 2014). ....	70
Tableau 11 : Classes et indices de qualité définis par le SEQ-eau (2013) et la qualité hydromorphologique associée et valeurs des PNEC (ou CSO : concentration sans effet observé) ou NQE-MA réglementaires (Normes de Qualité Environnementales et NQE sur Moyenne Annuelle pour définir la toxicité chronique) pour l'eau douce, telles que définies à l'échelle européenne ou à l'échelle nationale par l'INERIS. Les valeurs sont prises pour une eau de dureté faible ce qui correspond à la qualité des eaux des bassins versants étudiés. ....	72
Tableau 12 : Caractéristiques des eaux de rivière utilisées pour les expériences de lixiviation d'une durée inférieure à 1 an.....	77
Tableau 13 : Protocole d'extractions séquentielles accéléré par ultrasons (Pérez-Cid et al., 1998) .....	78

Tableau 14: Pourcentage des fractions (exprimé par rapport à la somme des fractions, S) (F1 - échangeable, F2 - réductible, F3 - oxydable, FR – Fraction résiduelle) constitutives des sédiments déterminées et répartition des divers EM selon le protocole BCR .....	91
Tableau 15: Pourcentage (exprimé par rapport à la somme des fractions) des fractions (F1 - échangeable, F2 - réductible, F3 - oxydable, FR – Fraction résiduelle) constitutives des sédiments déterminées et répartition des divers EM selon le protocole BCR .....	95
Tableau 16. Composition chimique (mg/kg) des EM d'intérêt pour les fonds géochimiques à l'échelle nationale (FOREGS), de la Loire aval (Montjean MTJ) et des districts d'Auzelles (AUZ) et Pontgibaud (PGT) (NA : Non Available ; MG : moyenne géométrique ; STDEVA : déviation standard) .....	110
Tableau 17 : Teneurs totales en EM (mg/kg), valeurs minimales (Min.) et maximales (Max.), médiane et moyenne géométrique (MG) obtenues dans les sédiments représentant le bruit de fond géochimique d'Auzelles.....	113
Tableau 18 : Sédiments représentant le bruit de fond géochimique du district de Pontgibaud de l'aval (CHALS1) vers l'amont (MZS1) : Teneurs totales en EM (mg/kg), Min, Max, Médiane et moyenne géométrique (MG) .....	115
Tableau 19 : Moyennes géométriques (MG), médiane, Min et Max des compositions chimiques des sédiments de surface prélevés dans les districts de Pontgibaud (PGT) et Auzelles (AUZ).....	118
Tableau 20 : Compositions moyennes des sédiments de surface (fraction < 2 mm) prélevés sur le linéaire du Miodet. Les haldes de mines sont localisées entre les PK 1,1 et 1,18 km.	119
Tableau 21 : Facteurs d'enrichissement calculés pour les sédiments du district d'Auzelles selon Al et $\Sigma$ CePrLa. ....	119
Tableau 22 : Compositions moyennes des sédiments de surface (fraction < 2 mm) prélevés au niveau sur la Sioule. Les haldes de mines de Roure/les Rosiers, Pontgibaud et Barbecot sont localisées respectivement aux PK 0,82, entre 1 et 1,17 et entre 11,8-12,8 km. ....	121
Tableau 23 : Facteurs d'enrichissement calculés pour les sédiments du district de Pontgibaud selon Al et $\Sigma$ CePrLa (le site de Roure/les Rosiers concerne les PK de 0 à 1,17 km).....	122
Tableau 24: Concentrations d'EM relargués en mg/kg de matière sèche obtenues pour les sédiments d'Auzelles à partir des essais de conformité NF EN 12457-2 (24h, S/L=1/10, non broyé, EMQ) et NF EN 12457-3 avec la première étape A2 = 2/10 et les quantités cumulées en fin de tests A2-10 = 1. Les échantillons en italique correspondent aux affluents. Les zones en grisé indiquent la proximité des haldes. ....	139
Tableau 25 Quantités d'EM relargués après 24H dans de l'eau milli-Q, pour un ratio 1/10 et des sédiments broyés ou bruts (< 2mm) du Miodet. Les résultats sont exprimés en mg/kg de matière sèche et en % d'élément relargué par rapport aux concentrations initiales mesurées dans les sédiments (teneurs totales). Les échantillons en italique correspondent aux affluents. Les zones en grisé sont des zones à proximité des haldes.....	140

Tableau 26 : Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) en EM mesurées dans les lixiviats des échantillons d'Auzelles broyés avec un ratio $R=1/10$ après une année à pH 5,5 et 2, pour toutes les autres durées, avec les eaux du Miodet. Les échantillons en italique correspondent aux affluents. Les zones en grisé indiquent la proximité des haldes. ....	146
Tableau 27 : Concentrations d'EM relargués en $\text{mg/kg}$ de matière sèche obtenues pour les sédiments de Pontgibaud à partir des essais de conformité NF EN 12457-2 (24h, $S/L=1/10$ , non broyé, EMQ) et NF EN 12457-3 avec la première étape $A2 = 2/10$ et les quantités cumulées en fin de tests $A2-10 = 1$ . Les échantillons en italique correspondent aux affluents. Les zones en grisé sont les échantillons proches ou en aval des haldes...	155
Tableau 28 : Quantités d'EM relargués après 24H dans de l'eau milli-Q, pour un ratio $1/10$ et des sédiments broyés ou bruts ( $< 2\text{mm}$ ) de la Sioule. Les résultats sont exprimés en $\text{mg/kg}$ de matière sèche et en % d'élément relargué par rapport aux concentrations initiales mesurées dans les sédiments (teneurs totales). Les échantillons en italique correspondent aux affluents. Les zones en grisé sont des zones à proximité des haldes ou en aval. ....	158
Tableau 29 : Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) en EM mesurées dans les lixiviats des échantillons de Pontgibaud broyés avec un ratio $R=1/10$ après une année à pH 5,5 et 2, pour toutes les autres durées, avec les eaux de rivière de la Sioule comme lixiviant. Les échantillons en italique correspondent aux affluents. Les zones en grisé indiquent que l'échantillon a été prélevé à proximité ou en aval des haldes.....	166
Tableau 30 : Concentrations d'EM relargués en $\text{mg/kg}$ de matière sèche obtenues pour les sédiments des résurgences d'Auzelles et de Roure à partir des essais de conformité NF EN 12457-2 (24h, $S/L=1/10$ , non broyé, EMQ) et NF EN 12457-3 avec la première étape $A2 = 2/10$ et les quantités cumulées en fin de tests $A2-10 = 1$ . ....	170
Tableau 31 : Concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) en EM mesurées dans les lixiviats des échantillons d'Auzelles et de Roure broyés avec un ratio $R=1/10$ après une année à pH 5,5 et 2.....	171
Tableau 32. Paramètres physico-chimiques des eaux prélevées les 4 et 5 mars 2012, de l'amont à l'aval de chacun des districts miniers étudiés et qui concernent les cours d'eau du Miodet pour Auzelles, la Veyssière et la Sioule pour Pontgibaud.....	173
Tableau 33 : Comparaison des concentrations mesurées (Min-Max) dans le Miodet et les cours d'eau de la Veyssière et de la Sioule en Mars 2012 avec les classes et indices de qualité définis par le SEQ-eau (2013) et la qualité hydromorphologique associée. ....	176
Tableau 34 : Teneurs totales en éléments métalliques ( $\mu\text{g/L}$ ) dans les éluats utilisés pour les tests éco-toxicologiques. ....	187
Tableau 35 : Estimation des paramètres par modèle de Hill à variance constante et repondéré par la variance .....	191
Tableau 36 : Résultats des estimations des paramètres de toxicité, avec et sans stimulation.	193
Tableau 37 : comparaison de la toxicité entre dilutions (daphnies).....	195

Tableau 38 : Comparaison des tests a posteriori de Conover-Iman (CI) et de Dwass-Steel-Chritchlow-Fligner (DSCF) pour les échantillons d'Auzelles.....	197
Tableau 39 : Comparaison des tests a posteriori de Conover-Iman (CI) et de Dwass-Steel-Chritchlow-Fligner (DSCF) pour les échantillons du district de Pontgibaud.....	198
Tableau 40 : Résultats de l'analyse de variance de la concentration M100.....	198
Tableau 41 : Résultats du test a posteriori de Duncan .....	199
Tableau 42 : comparaison de la toxicité entre dilutions (algues).....	199
Tableau 43 : Paramètres d'estimations du modèle avec hormèse pour les échantillons AUS1, 2 et 7 du district d'Auzelles. ....	204
Tableau 44 : Paramètres d'estimations du modèle simple (i.e., sans hormèse).....	206
Tableau 45 : Paramètres d'estimations du modèle avec hormèse pour les échantillons RS6, 2 et 3 du district de Pontgibaud (site des Rosiers/Roure). ....	208
Tableau 46 : Coefficients Ridge standardisé ou non pour Cd, Zn, Sb et Pb.....	213
Tableau 47 : analyse de variance de la régression PLS.....	215
Tableau 48 : Calcul de la valeur standardisée du coefficient de régression de chaque élément T de Student .....	215
Tableau 49 : analyse de variance de la seconde régression PLS.....	216
Tableau 50 : Calcul de la valeur standardisée du coefficient de régression de chaque élément T de Student .....	217
Tableau 51 : analyse de variance de la PLS .....	218
Tableau 52 : Solubilité de quelques minéraux du Zn et du Pb (source: Base de données chess.tdb, Ecole des Mines de Paris, <a href="http://chess.ensmp.fr">http://chess.ensmp.fr</a> , Gaboreau et Vieillard, 2004 et Forray et al., 2010), .....	227



## Résumé :

Ce travail de thèse s'est intéressé à deux des plus importants districts plombo-argentifères du Massif central : Pontgibaud et Auzelles exploités jusqu'à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. Les objectifs ont été d'identifier les sources de plusieurs éléments métalliques (EM) (Ag, As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn), d'apporter des éléments de réponse quant à leur origine (géogénique vs anthropique), d'étudier leur transport, leur distribution et leur impact sur l'environnement. Pour ce faire la détermination de la spéciation solide des EM (compositions chimique et minéralogique des sédiments de surface) a permis d'identifier les phases porteuses. Ces phases sont d'origine détritique mais aussi authigénique et les EM sont principalement liés aux sulfates et oxydes de Fe et/ou Mn quel que soit le district, et aux carbonates pour celui d'Auzelles. La détermination des bruits de fond géochimique de ces districts montre que les sédiments en dehors des environnements miniers immédiats ont des compositions chimiques en EM dans la moyenne nationale. Les facteurs d'enrichissement calculés pour les sédiments à proximité des haldes montrent des enrichissements extrêmement élevés pour certains EM comme Pb. Les indices Igeo et QSm montrent aussi un degré de contamination souvent extrême nécessitant une étude plus poussée de la stabilité des phases porteuses. Pour cela l'étude de la mobilité des éléments d'intérêt et de leur cinétiques de relargage (extractions chimiques, essais de conformité et essais de lixiviation en réacteurs fermés) ont montré notamment que Cd, Pb, Sb et Zn étaient les éléments les plus labiles. De plus la biodisponibilité et le stress toxicologique que les EM relargués peuvent représenter sur le biota ont été testés pour deux organismes benthiques cibles, *Daphnia magna* et *Pseudokircheneriella subcapitata*. Le contact de ces organismes avec des éluats des sédiments de surface pendant 24h a montré l'inhibition de croissance des algues et l'immobilisation des daphnies indiquant une action rapide de certains EM (Cd, Pb et Zn) et pouvant impacter la macrofaune benthique.

Mots clés : sédiments, haldes, éléments métalliques, phases porteuses, tests de toxicité.

Consequences of metals mobility from former mining sites and their impact on sediments quality – Deciphering anthropogenic versus lithogenic origin.

Abstract :

This work concerns two of the most important Ag-Pb mining districts of the french Massif central: Pontgibaud and Auzelles which were exploited until the late 19th century. The objectives were to identify the sources of several metallic elements (ME) (Ag, As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn), to determine their origin (geogenic vs anthropogenic), to study their transport, their distribution and their environmental impact. In this way, the solid speciation of ME was determined (chemical and mineralogical composition of the surface sediments). The mineralogical carriers are both herited and neo-formed mainly detected as sulphates and Fe/Mn oxides whatever the district, and as carbonates for Auzelles. The geochemical background of these districts are in the national mean range and enrichment factors calculated for sediments near the dumps show extremely high enrichment for some ME such as Pb. The Igeo and QSm index frequently show extremely high degree of contamination requiring deeper investigation regarding the main carriers stability. Thus the mobility of the ME and their release kinetics (chemical extractions, and leaching and compliance static tests) show that Cd, Pb, Sb and Zn are the most mobile elements. The, bioavailability and toxicological stress that ME may represent have been tested for two targeted benthic organisms, *Daphnia magna* et *Pseudokircheneriella subcapitata*. In contact with the eluates of the surface sediments for 24 hours, the growth of the algae was inhibited and immobilisation of the Daphnies increased, indicating a rapid effect of some ME (Cd, Pb and Zn) which may affect the benthic macrofauna.

Keywords : sediments, tailings, metallic elements, mineralogical carriers, toxicity tests.