



HAL
open science

Dynamique du nickel et d'autres éléments en traces métalliques (Co, Cr, Cu et Mn) dans des matériaux miniers ultramafiques

Sophie Raous

► **To cite this version:**

Sophie Raous. Dynamique du nickel et d'autres éléments en traces métalliques (Co, Cr, Cu et Mn) dans des matériaux miniers ultramafiques. Sciences agricoles. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL004N . tel-01748919

HAL Id: tel-01748919

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748919>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires

Ecole doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement

Laboratoire Sols et Environnement UMR 1120 INPL/INRA

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de
Docteur de l'Institut Polytechnique de Lorraine

Spécialité Sciences Agronomiques

par

Sophie RAOUS

Dynamique du nickel et d'autres éléments en traces métalliques (Co, Cr, Cu et Mn) dans des matériaux miniers ultramafiques

Date de soutenance : 28 janvier 2011

Composition du jury :

Guillaume ECHEVARRIA Professeur, ENSAIA-INPL, Nancy *Directeur*
Khalil HANNA Maître de conférence (HDR), LCPME, Nancy *Membre invité*
Guillaume MORIN Directeur de recherche CNRS, IMPMC, Paris..... *Rapporteur*
Cécile QUANTIN Professeur, UPS Paris *Examineur*
Patrick SEYLER Directeur de recherche IRD LMTG, Toulouse..... *Rapporteur*
Thibault STERCKEMAN Ingénieur de recherche HDR, LSE, Nancy..... *Co-Directeur*
Fabien THOMAS Directeur de recherche CNRS, LEM, Nancy *Membre invité*

“When I heard the learn'd astronomer,

When the proofs, the figures, were ranged in columns before me,

When I was shown the charts and diagrams, to add, divide, and measure them,

*When I sitting heard the astronomer where he lectured with much applause in the lecture-
room,*

How soon unaccountable I became tired and sick,

Till rising and gliding out I wander'd off by myself,

In the mystical moist night-air, and from time to time,

Look'd up in perfect silence at the stars. “

Walt Whitman

A mes grands parents,

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Sols et Environnement, grâce au soutien financier de l'INPL et en collaboration avec le laboratoire de Chimie, Physique et Microbiologie pour l'Environnement, le Laboratoire d'Environnement et Minéralurgie L'Institut de recherche pour le Développement et l'Embrapa Cerrado. Que chacun de ces partenaires en soit remercié et plus particulièrement Jean Louis Morel, directeur du LSE, sans qui cette thèse n'aurait pas débuté.

Je remercie Guillaume Echevarria, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il a eu en moi pendant ces trois ans de thèse, pour son ouverture d'esprit et pour nos discussions qui ont grandement fait avancer ma réflexion globale sur les problématiques liées à l'environnement.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Thibault Sterckeman, mon codirecteur de thèse, pour sa grande disponibilité et ses nombreux et précieux conseils et critiques tout au long de ma thèse.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la participation de Thierry Becquer, « o meu pai do Brasil », qui a été présent et s'est rendu extrêmement disponible, de mon premier jour en stage de master à Brasilia jusqu'à aujourd'hui... Merci Thierry ! Merci également à Jérémie Garnier qui m'a fait découvrir le terrain à Niquelândia et la vie Brésilienne entre le logement, les colonnes, les serpents, les caipirinhas et les avocatiers... J'ai en effet eu la chance pendant ma thèse de pouvoir découvrir le Brésil à travers les missions de terrain à Niquelândia et Barro Alto. Ces missions n'auraient pas été réalisables sans le soutien de l'Embrapa Cerrado et plus particulièrement de Leide, Edder, Fabiana, Zemilton et tous les autres membres du projet. Merci à vous et merci à tous les « colocataires » do alojamento ou j'ai habité pendant 6 mois : Diogo, Tobias, Norton, Fernanda, Mosca, Godoï, Pedro... Du premier au dernier churasco, des week end dans les chapada, ... énormément de souvenirs inoubliables !

Je remercie également Khalil Hanna pour sa disponibilité et sa grande réactivité à répondre à (toutes !) mes questions, les discussions qu'on a partagées ont grandement fait avancer ce travail et continuent encore aujourd'hui.

J'adresse également tous mes remerciements à tous les membres du LSE pour leur chaleureux accueil et plus particulièrement à Noële, ma collègue du bureau « cool Raoul » avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments et qui a été d'un très grand soutien tout au long de ma thèse. Mais elle n'était pas seule, merci à Christophe, pour nos « reconstructions de monde », à David pour son calme à toute épreuve si ressourçant ! A Ben, parce qu'en tant qu'ingénieur on se comprend ! A Marie France, pour sa joie de vivre inébranlable ! A Alain pour sa patience face à mes talents d'informaticienne ! A Emma pour ses apéros potager ! Et puis tous les autres dont SoL, Françoise, Fabien, Stéphane, Adeline, Jean Claude, Lucie, Jean Marc...

La recherche, ce sont aussi des machines, plus ou moins complexes, qui bien heureusement ne marchent pas toute seules, alors un grand merci à Catherine et Stéphanie pour leur patience respective à l'ICP et à la chromatographie, à Jaafar pour son initiation au MET, à Benoit, Khalil et Mohamed pour les colonnes et autres appareils du LCPME, à Céline et Yves pour la découverte du monde du zétaphoromètre, à Camille la reine de la smectite, à Cécile

Quantin pour ses précieux conseils en extraction séquentielle, à Yves pour nos discussions « caillou »...

Je tiens également à remercier Michelle CUSSENOT qui m'a fait découvrir le monde passionnant de la culture scientifique, longue vie à l'Expérimentarium !

Et puis tout ça n'aurait pas été possible sans le soutien que j'ai eu de la part de ma famille et de mes amis à qui j'adresse un immense MERCI ! Merci à mes parents pour m'avoir guidée jusqu'ici, et pour tous ces « outils » qu'ils m'ont transmis et qui me permettent aujourd'hui de croire en mes rêves. Merci à mes sœurs, mes amis et mon amoureux, pour votre écoute et votre soutien à toute épreuve !

Enfin merci, à tous ceux qui, de près ou de loin ont mis un pied dans ce quotidien de thèse, et qui, par nos échanges, ont permis à ce projet de se réaliser.

MERCI !

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 Réactivité, mobilité et biodisponibilité du nickel dans les milieux ultramafiques : état de l'art.....	6
I Les massifs ultramafiques et leur altération en milieu intertropical.....	7
1. Caractéristiques des massifs ultramafiques intrusifs.....	7
2. Distribution et pédogenèse des roches ultramafiques	8
3. Occurrence du nickel et des autres métaux dans les roches ultramafiques et leurs produits d'altération	13
II Conséquences de ces caractéristiques : exemple des complexes ultramafiques du Goiás	15
1. Végétation endémique.....	15
2. Exploitation minière des massifs.....	16
3. Phytorestauration et phyto-extraction minière	18
III Modélisation du transport réactif de nickel.....	21
1. Modélisation des réactions à l'interphase solide solution.....	21
2. Modélisation de transport réactif de Ni.....	31
IV Spéciation du nickel en solution et à l'interphase solide-solution.....	35
1. Stabilité du Ni en solution aqueuse	35
2. Mise en contact du nickel avec une phase solide	38
3. Composition de la solution du sol ultramafique - bilan sur la spéciation du Ni en solution.....	46
Chapitre 2 Méthodologie générale	51
I Caractérisation des systèmes étudiés.....	53
1. Présentation du site et échantillonnage	53
2. Méthode de caractérisation des solides	57
3. Méthode de caractérisation de l'interphase solide / solution	61
II Etude de la mobilisation du Ni en suspension.....	66
1. Paramétrisation du modèle de spéciation	66
2. Etude expérimentale de la mobilisation du Ni en suspension.....	68
3. Modélisation de la désorption du Ni de la garniérine et de la limonite	68
III Etude de l'influence du transport sur la mobilité des ETM.....	69
1. Détermination des paramètres hydrodynamiques du transport	69
2. Expérience de désorption en colonne saturée	72

3.	Expérience de désorption en colonne insaturée	74
IV	Suivi de la composition de l'eau circulant dans les matériaux <i>in situ</i> pendant une saison des pluies.....	76
1.	Suivi de la composition de la solution circulant dans les sols naturels du massif de Barro Alto.....	76
2.	Suivi de la composition de la solution circulant dans des parcelles de stériles miniers de la mine de Barro Alto	78
Chapitre 3	Caractérisation des phases porteuses de nickel.....	80
I	Introduction	81
II	Matériel et méthodes.....	82
1.	Echantillonnage.....	82
2.	Caractérisation minéralogique.....	83
3.	Caractérisation des surfaces minérales.....	86
4.	Compartmentation des ETM dans les échantillons.....	86
III	Résultats et discussion.....	86
1.	Etude minéralogique	86
2.	Etude de l'interphase solide – solution	98
3.	Compartmentation / Labilité des ETM dans les échantillons	104
4.	Bilan sur la labilité du Ni et du Cr dans la garniérite et la limonite.....	108
Chapitre 4	Modélisation mécaniste de la mobilisation du nickel en suspension.....	112
I	Introduction	113
II	Matériel et méthodes.....	114
1.	Paramétrisation du modèle de spéciation sur des phases minérales pures.....	114
2.	Modélisation de la mobilisation du Ni de la limonite et de la garniérite	118
III	Résultats et discussion.....	119
1.	Paramétrisation du modèle de spéciation	119
2.	Mobilisation en suspension du nickel de la limonite	128
3.	Mobilisation en suspension du Ni dans la garniérite.....	141
Chapitre 5	Transport réactif de nickel dans les minerais ultramafiques.	155
I	Introduction	156
II	Matériel et méthodes.....	157
1.	Détermination des paramètres hydrodynamiques du transport	157
2.	Dispositifs d'étude de l'influence du transport sur la mobilisation des éléments..	157

III	Résultats et discussion.....	159
1.	Mobilisation du nickel en colonne saturée.....	159
2.	Mobilisation du nickel en colonne insaturée.....	186
Chapitre 6 Mobilisation des éléments <i>in situ</i>		206
I	Matériels et méthodes	208
1.	Caractérisation des matériaux	208
2.	Suivi de la composition de l'eau	208
II	Résultats et discussion.....	209
1.	Composition des solutions circulant dans les sols naturels.....	209
2.	Composition des solutions circulant dans les parcelles de minerais.....	220

Introduction générale

L'utilisation des ressources minérales fut et reste capitale dans l'essor économique des civilisations ce qui se traduit à l'échelle de la planète par une demande de métaux en croissance constante, qui s'accélère encore avec le développement des pays émergents comme la Chine ou l'Inde. La question est aujourd'hui posée : comment la croissance de l'activité minière mondiale peut-elle s'inscrire dans un maintien des équilibres des écosystèmes existants à la surface du globe ? L'industrie minière, et plus spécifiquement l'extraction des minerais métallifères, dégrade les sites d'extraction par la modification profonde des fonctionnalités du sol et du sous-sol, par le transfert de solides dans les bassins versants, par l'altération des flux hydriques et de la qualité des eaux à l'échelle des bassins versants, ainsi que par la modification, voire la suppression de la biodiversité (Jaffré *et al.* 1994; Warhurst 1994; Seyler *et al.* 1998; Dang *et al.* 2002; Wong 2003). En effet, bien que les surfaces affectées par l'activité minière soient faibles comparativement à celles concernées par l'agriculture, l'industrie du bois, des transports ou d'autres changements dans l'utilisation de la terre, les impacts hors site de l'exploitation minière peuvent être très vastes en raison de l'érosion et du ruissellement aboutissant à la détérioration de la qualité de l'eau des rivières, des lacs et autres réservoirs environnants (Parrotta et Knowles 2001). Outre les problèmes relatifs au décapage des zones exploitées, notamment dans le cas de mines à ciel ouvert, l'activité minière génère une quantité considérable de déchets. Par exemple, en 2002, l'extraction et le traitement des minerais métalliques en Chine a généré 242,2 Mt de tailings et 107,8 Mt de résidus de combustion, et plus de 6330 Mt de déchets solides ont été accumulés (Li 2006). Les premiers déchets générés par cette activité sont les matériaux extraits non valorisables car présentant des teneurs en métaux trop faibles : les stériles miniers. Ces résidus d'extraction sont entreposés au niveau de terrains anciennement exploités ou non exploitables et posent un problème de stabilisation à la fois physique (risque de glissement de terrain, érosion rapide des terrains mis à nu) et chimique (remaniement des matériaux lors de l'extraction qui perturbe l'organisation des phases minérales et peut entraîner la dispersion plus aisée d'ETM vers les sols et les eaux). La gestion de ces risques commence par leur caractérisation à savoir la prédiction ou modélisation du degré de stabilité physique et chimique qu'ils présentent.

Il n'existe pas de modèle universel permettant sur un site minier donné d'évaluer l'évolution physico-chimique d'une pile de stériles. Ceci est dû au fait qu'il n'existe pas encore de modèle suffisamment puissant pour intégrer la diversité de la nature des déchets miniers et des conditions physico-chimiques auxquels ils vont être soumis lors de leur stockage sur site. En effet la construction d'un modèle de l'évolution d'un stérile minier va dépendre étroitement du type de gisement considéré, de sa localisation géographique et donc des facteurs climatiques auxquels il va être soumis.

Les manteaux latéritiques formés par altération hydrolytique des roches des zones intertropicales constituent les principaux gîtes métallifères de la Terre (Pedro 1968; Tardy 1993). Parmi ces couvertures latéritiques, les massifs ultramafiques sont exploités depuis un grand nombre d'années pour le nickel et le cobalt qu'ils contiennent. L'altération de la roche

mère ultrabasique riche en olivines, pyroxènes et serpentines va en effet entraîner la formation de deux principaux types de matériaux métallifères à savoir la garniélite, enrichie en phyllosilicates, dans les premiers stades d'altération, puis la limonite, enrichie en oxydes de fer et produit final de l'altération (Trescases 1979; Schwertmann et Latham 1986; de Oliveira *et al.* 1992; Becquer *et al.* 2006). Au Brésil, garniélite et limonite sont exploités depuis une cinquantaine d'années pour le nickel et le cobalt qu'ils contiennent par deux sociétés minières installées sur les gisements de Niquelândia et Barro Alto (Goiás). La garniélite constitue le principal minerai de Ni tandis que la limonite était jusqu'alors plutôt utilisée comme un matériel servant à homogénéiser les teneurs en Ni de la garniélite. Cependant avec l'augmentation du prix du nickel la limonite tend à devenir un minerai à part entière (Bacon *et al.* 2002) et son exploitation fait l'objet de projets d'exploitation minière de grande envergure dans des régions jusqu'alors épargnées par cette activité (*e.g.* Goro, Nouvelle-Calédonie).

Les massifs ultramafiques présentent des sols caractérisés par des teneurs excessives en métaux (Ni, Cr, Mn, Co), par un excès de magnésium par rapport au calcium et par un faible niveau de nutriments (N, P, K, Ca) (Whittaker 1954; Proctor et Woodell 1975; Jaffré 1980; Brooks 1987; Baker *et al.* 1992; Garnier *et al.* 2006). Ces caractéristiques chimiques particulières des sols ont entraîné le développement d'écosystèmes spécifiques, souvent endémique à ces milieux, adaptés aux métaux potentiellement toxiques et à la faible fertilité des sols (Jaffré 1980). Au Brésil, hormis les travaux de Brooks (1992) et plus récemment, ceux produits dans le cadre du projet en cours (Reeves *et al.* 2007), très peu de données sont disponibles sur cette végétation endémique. Or aujourd'hui, suite à une envolée durable du prix du nickel, l'industrie minière brésilienne connaît un développement important qui met en péril cette biodiversité par l'augmentation de la surface des aires d'extraction. Ceci est critique au regard de la faible extension de ces zones (anomalies géochimiques source d'endémisme) dans le biome du Cerrado et l'absence de zones relais pour abriter des espèces éliminées des zones exploitées.

Pour éviter les impacts environnementaux néfastes et réhabiliter les sites d'extraction minière et les zones de dépôt des stériles, deux approches peuvent être envisagées (Bradshaw 1997) : la récupération (*reclamation*) des aires dégradées par des plantes exogènes à ces milieux ; la réhabilitation (stade transitoire), ou la restauration de l'écosystème original grâce à l'utilisation de la flore native. Depuis la conférence de Rio (1992), cette seconde voie a acquis une reconnaissance internationale (Bradshaw 1997). Toutefois, sa mise en œuvre nécessite des connaissances précises sur les caractéristiques écologiques de ces milieux ou leur fonctionnement biogéochimique. Lors des expéditions menées par Brooks et Reeves au début des années 1990, au niveau du massif de Niquelândia, certaines des espèces récoltées, telles que *Pfaffia sarcophylla*, *Heliotropium salicoides*, ont été identifiées comme hyperaccumulatrices de nickel, c'est-à-dire capables d'absorber le nickel du sol et de le concentrer dans leurs parties aériennes à des teneurs supérieures à 1000 mg kg⁻¹ de matière sèche (Brooks *et al.* 1977). L'implantation de telles espèces natives du massif sur les zones

d'exploitation et de dépôt des résidus miniers pourrait ainsi permettre de recoloniser ces milieux riches en métaux résiduels. Ces plantes pourraient en effet se développer plus aisément que des plantes exogènes non adaptées, éviter la dispersion des métaux résiduels et stabiliser physiquement les terrains grâce au développement de leur réseau racinaire. Au niveau des massifs ultrabasiques du Goiás, exploités actuellement par la Votorantim Metais et l'AngloAmerican pour le nickel qu'ils contiennent, l'utilisation d'espèces natives pour réhabiliter les piles de stériles pourrait permettre de coupler la préservation du Cerrado (végétation développée sur le massif) et le développement de l'activité minière.

C'est dans ce contexte que la collaboration entre le LSE (Laboratoire Sols et Environnement de l'INPL-INRA), l'IRD (Institut de Recherche pour le Développement), l'UnB (Université de Brasilia) et l'Embrapa (*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária*) s'est mise en place pour tenter de donner des éléments de réponse sur la faisabilité de la mise en place de méthodes de restauration écologique des milieux. Par faisabilité, on entend principalement l'adaptabilité des plantes aux substrats à végétaliser, à savoir les sites d'extraction et les stériles miniers.

Actuellement, hormis les travaux de Parrotta et Knowles (2001) visant à restaurer la mine de bauxite de Trombetas (Etat du Pará, Amazonie centrale), aucune étude n'a encore été conduite, au Brésil afin de réhabiliter les sites miniers. Dans ce cadre, aucune étude permettant de comprendre les relations entre caractéristiques édaphiques des sols et la répartition des espèces natives, endémiques ou pas, des milieux ultramafiques n'a encore été conduite. Le choix d'espèces adéquates pour la revégétalisation des sites miniers repose pourtant sur la connaissance précise de leur milieu de développement naturel pour en évaluer la compatibilité avec le milieu constitué par les terrains à réhabiliter. La première étape du plan de réhabilitation des sites miniers repose ainsi sur la comparaison des caractéristiques des stériles miniers (teneurs totales et disponibles en ETM, caractéristiques minéralogiques et propriétés d'échange des phases porteuses de métaux) et de la solution circulant dans ces stériles (teneurs potentielles en ETM, variabilité de ces teneurs en fonction des phases minérales présentes, des caractéristiques hydrodynamiques des matériaux et des conditions climatiques, impact potentiel de la plante sur la composition de la solution) avec celles des sols naturels.

Dans ce contexte, notre étude s'est intéressée (i) à la caractérisation des phases porteuses d'éléments en traces métalliques et plus particulièrement du nickel dans des stériles miniers ultramafiques brésiliens ; (ii) aux mécanismes impliqués dans la rétention du nickel à la surface des phases porteuses mises en évidence, (Baes Iii et Sharp) à la détermination de la composition de la solution circulant dans les matériaux miniers et constituant la solution nutritive à considérer dans l'optique de la revégétalisation de ces stériles.

De ces objectifs se dégagent trois questions scientifiques majeures sur lesquelles s'appuiera l'ensemble de nos travaux de recherche :

- 1) Est-il possible de relier la présence de Ni à des évolutions minéralogiques découlant de la nature du substrat, du degré d'évolution ou de la profondeur de l'horizon dans le profil ? Parmi ces phases minérales lesquelles sont des sources possibles de Ni labile ?
- 2) Est-ce que ces phases minérales principales suffisent à expliquer la mobilisation potentielle de Ni (et des autres éléments en traces) dans les minerais ou dans les stériles ?
- 3) Quel va être l'effet des facteurs climatiques et de l'implantation d'un couvert végétal sur les stériles sur la mobilisation du nickel ?

Pour répondre à ces interrogations, deux approches complémentaires ont été mises en œuvre : (i) une approche expérimentale, réalisée en laboratoire, de caractérisation de la nature et du comportement des phases porteuses de métaux présentes dans les matériaux ultramafiques des massifs du Goiás et (ii) une étude *in situ* comparant l'évolution de la composition des solutions circulant dans les minerais ultramafiques à celle circulant dans les sols du massif de Barro Alto durant une saison des pluies.

Ce mémoire de thèse s'articule autour de six chapitres.

Le premier chapitre dresse un état de l'art sur l'occurrence du nickel dans les massifs ultramafiques et les méthodes de modélisation de sa mobilité dans les sols.

Le second chapitre explique la démarche scientifique suivie et présente le matériel et les méthodes utilisées. Dans une première partie sont présentés les matériaux sélectionnés (sols, minerais, stériles) utilisés au cours des expérimentations menées dans le cadre de cette thèse. Dans les parties suivantes sont décrites les méthodes employées pour : (i) caractériser la minéralogie des phases porteuses d'ETM et la réactivité de surface qu'elles présentent ; (ii) quantifier en suspension la mobilisation potentielle d'ETM à partir de ces phases et déterminer grâce à la modélisation les mécanismes mis en jeu dans cette mobilisation ; (Baes Iii et Sharp) évaluer, en colonne de sol, les effets du transport réactif de solutions en conditions saturées et insaturées sur la mobilisation des ETM et enfin ; (iv) comparer *in situ* la composition de la solution circulant dans les matériaux miniers ultramafiques à celle circulant dans les sols sous végétation naturelle.

Le troisième chapitre présente dans un premier temps la caractérisation des différents matériaux présents sur les sites miniers de Niquelândia et Barro Alto et la nature des échantillons choisis (garniérite et limonite) pour représenter la réactivité des minerais ou stériles miniers. L'étude de la minéralogie et de la compartimentation des ETM dans la garniérite et la limonite constitue le deuxième volet de ce chapitre et aboutit à la définition de phases minérales modèles (goethite et smectite) choisies pour expliquer la mobilité du Ni dans les stériles.

Le quatrième chapitre présente l'étude comparative des résultats de modélisation et des résultats expérimentaux concernant la mobilisation du Ni en suspension en présence d'eau, de NaNO_3 , de citrate et d'EDTA. L'utilisation de complexants a pour but de simuler l'effet de l'excretion d'exsudats racinaires par les plantes sur la mobilisation des ETM. L'objectif final de cette partie est d'évaluer si la réactivité de la goethite et de la smectite vis-à-vis du nickel est suffisante pour expliquer la mobilisation de Ni mesurée dans les suspensions de garniérite et de limonite.

Le cinquième chapitre présente l'étude de l'effet du transport sur les mécanismes de mobilisation des ETM mis en évidence en suspension. L'objectif global de ce chapitre est de déterminer le degré d'application des mécanismes mis en évidence en suspension à la description de la mobilisation du Ni en colonne saturée et insaturée.

Enfin, le sixième chapitre présente dans une première partie l'étude *in-situ* de l'évolution de la composition de la solution circulant dans deux sols caractéristiques du massif de Barro Alto et occupés par la végétation naturelle et permet de déterminer en conditions naturelles l'effet des associations minérales, et de leurs propriétés de surface, sur la mobilisation des éléments métalliques. Dans une deuxième partie, la géochimie de la solution des sols est comparée à celle circulant dans des parcelles de minerais ultramafiques. Cette dernière étape est déterminante dans la sélection d'espèces végétales natives adaptées à la revégétalisation des sites miniers.

Enfin, la conclusion générale discute l'ensemble des résultats, propose un modèle sur la dynamique du nickel et du chrome dans la garniérite et la limonite et expose les principales connaissances apportées par cette étude sur les processus régissant la mobilité et la disponibilité du nickel et du chrome dans les matériaux miniers ultramafiques. Ce bilan nous permet finalement de proposer des pistes de recherche futures à mettre en place (en terme de modélisation d'une part et de caractérisation des phases porteuses d'ETM d'autre part) dans le but de finaliser la construction d'un modèle informatique utilisable par les sociétés minières pour décrire et gérer les risques potentiels que présentent le stockage des stériles miniers.

Chapitre 1

Réactivité, mobilité et biodisponibilité du nickel dans les milieux ultramafiques : état de l'art

I Les massifs ultramafiques et leur altération en milieu intertropical

1. Caractéristiques des massifs ultramafiques intrusifs

Les **roches ultramafiques** ou **roches ultrabasiques intrusives** sont des roches magmatiques et méta-magmatiques très pauvres en silice, moins de 45 % poids (caractère basique), et contenant plus de 90 % de minéraux riches en fer et magnésium (caractère mafique : Mg et Fe) : généralement plus de 18 % d'oxyde de magnésium, un taux d'oxyde de fer élevé et peu de potassium (Bariand 1977). Les roches ultramafiques intrusives incluent les dunites, péridotites et pyroxénites (Streckeisen 1976) (Figure 1-1). Ces roches sont issues de l'intrusion et de la cristallisation d'un magma mantellique et sont composées majoritairement de minéraux d'olivine, de pyroxènes, de serpentines et de spinelles (Trescases 1979).

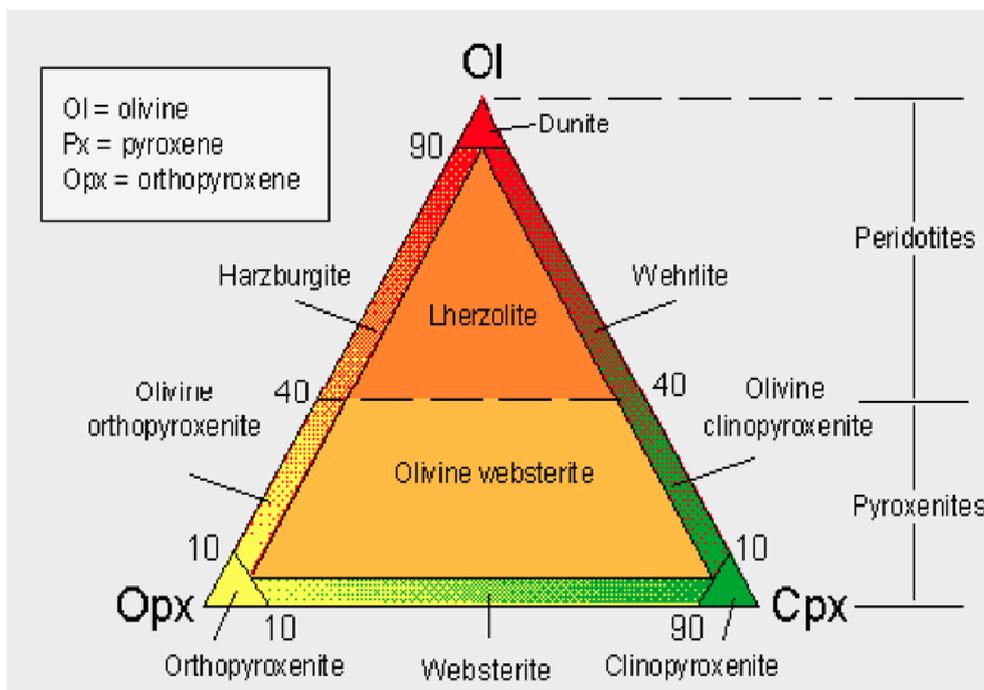


Figure 1-1 : Classification des roches ultramafiques d'après Streckeisen (Streckeisen 1976) et organisation des principaux minéraux constitutifs

Olivine, pyroxènes et serpentines appartiennent au groupe des silicates qui sont des minéraux dont le squelette est essentiellement formé par des tétraèdres de silicium et d'oxygène additionnés d'aluminium, magnésium, fer, calcium, potassium, sodium et autres éléments (Figure 1-2). La structure de ces trois types de minéraux diffère sur l'arrangement des tétraèdres au sein du squelette minéral :

- L'olivine appartient au sous-groupe des nésosilicates (ou orthosilicates) constitués par des tétraèdres de silices isolés, liés entre eux par des cations autres que la silice (Figure 1-2).

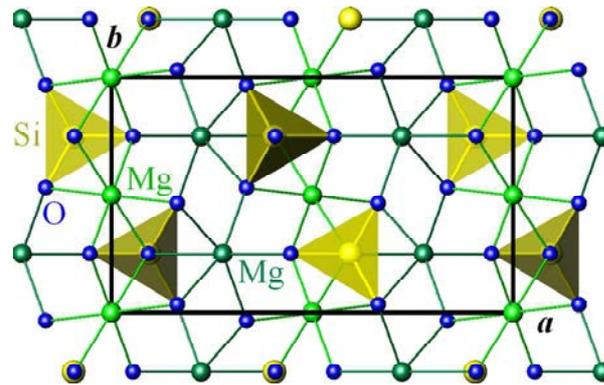


Figure 1-2 : Arrangement des atomes dans un cristal de silicate. Exemple de l'olivine (Mg_2SiO_4) (<http://webmineral.com>)

- Les pyroxènes appartiennent au sous-groupe des inosilicates au sein duquel les tétraèdres sont associés en chaînes ou en rubans.

- Et enfin la serpentine appartient au sous-groupe des phyllosilicates où les tétraèdres partagent trois sommets sur quatre et forment un feuillet bidimensionnel.

Cette différence d'arrangement des tétraèdres d'oxygène va conférer à ces espèces minérales des stabilités différentes qui vont s'exprimer dans leurs vitesses respectives d'altération.

Les spinelles sont des minéraux du groupe des oxydes de formule générale $(X^{2+})(Y^{3+})_2(O^{2-})_4$, où X^{2+} est un cation divalent et Y^{3+} un cation trivalent. La structure des spinelles consiste en un empilement compact cubique d'atomes d'oxygène où les cations divalents occupent les sites à coordination tétraédrique et les cations trivalents les sites à coordination octaédrique.

Les spinelles sont en général des minéraux primaires peu altérables.

2. Distribution et pédogenèse des roches ultramafiques

2.1 Mécanismes mis en jeu et diversité des phases minérales issues de l'altération de roches ultrabasiques

Au sein de la croûte terrestre, les roches ultramafiques ou les ophiolites (morceau de croûte océanique charrié sur la lithosphère continentale par obduction) ne représentent qu'environ 1 % des roches affleurantes (Oze *et al.* 2007) (Figure 1-3). La complète répartition spatiale des affleurements à la surface de la Terre permet d'observer la pédogenèse à partir de ce type de roches sous toutes les conditions climatiques.

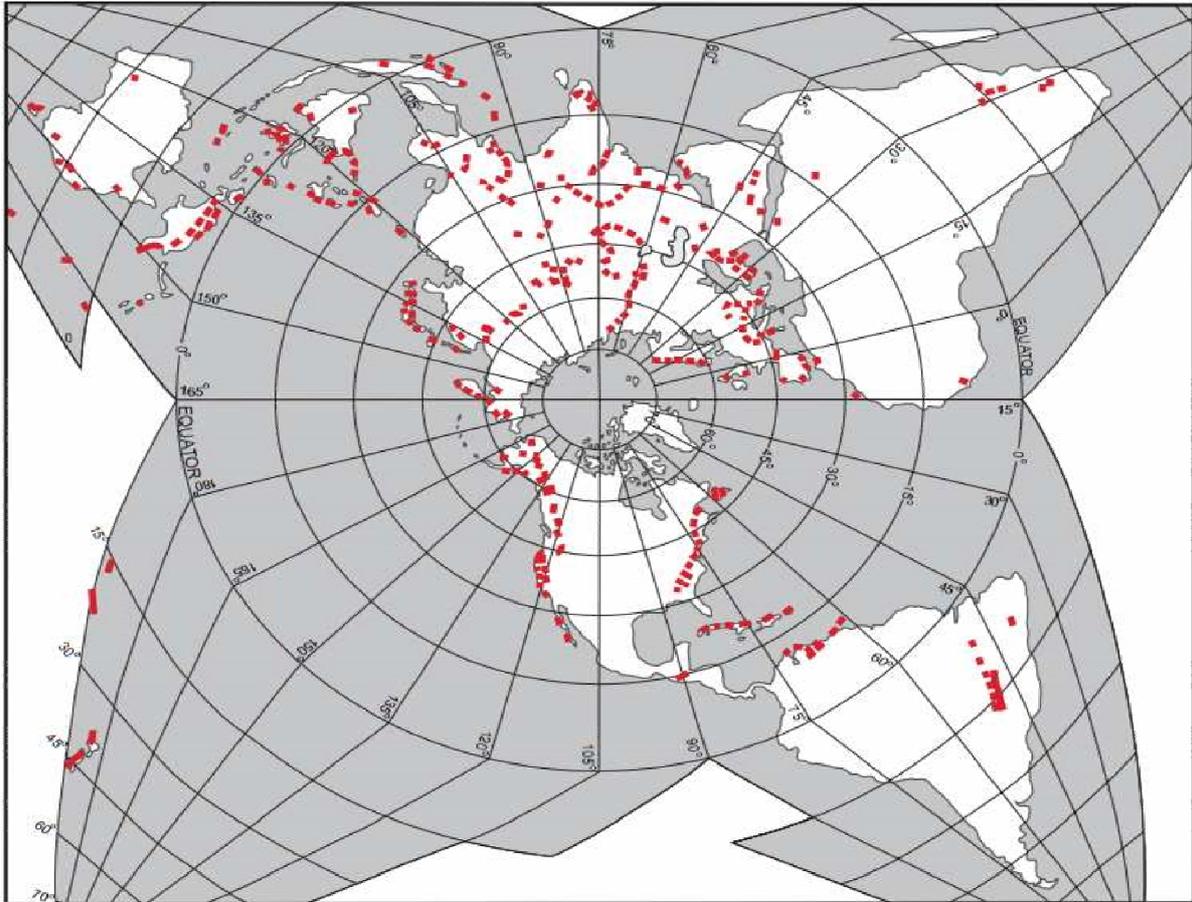


Figure 1-3 : Répartition des serpentines et ophiolites à la surface du globe (Oze et al. 2007)

L'altération des roches et la pédogenèse sont dépendants de nombreux paramètres comme la nature de la roche, la topographie, les agents biologiques, le temps et bien évidemment le climat (Jenny 1946). Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement aux produits d'altération des roches ultramafiques dans les conditions intertropicales, où l'altération chimique hydrolytique et la lixiviation des éléments minéraux sont intenses.

L'altération des roches ultramafiques en milieu intertropical conduit à la formation de puissantes couvertures latéritiques. Les formations latéritiques, caractérisées par une altération de types monosiallitique et ferrallitique (Nahon 2003), se développent sur toutes les roches et couvrent environ 32 % de la surface terrestre (Figure 1-4). Leur épaisseur pouvant atteindre plusieurs dizaines de mètres, celles-ci représentent plus de 85 % de la couverture pédologique dans le monde (Nahon 2003). Le processus moteur de la formation de ces couvertures est l'hydrolyse des minéraux primaires constituant les roches. Du fait du potentiel important des minéraux constitutifs des roches ultramafiques à être altérés, l'altération latéritique est particulièrement intense sur ces roches. Ces massifs ultramafiques et leur couverture latéritique existent au Brésil, à Cuba, en Afrique, en Indonésie, en Papouasie Nouvelle-Guinée, en Australie et en Nouvelle- Calédonie (Figure 1-4).

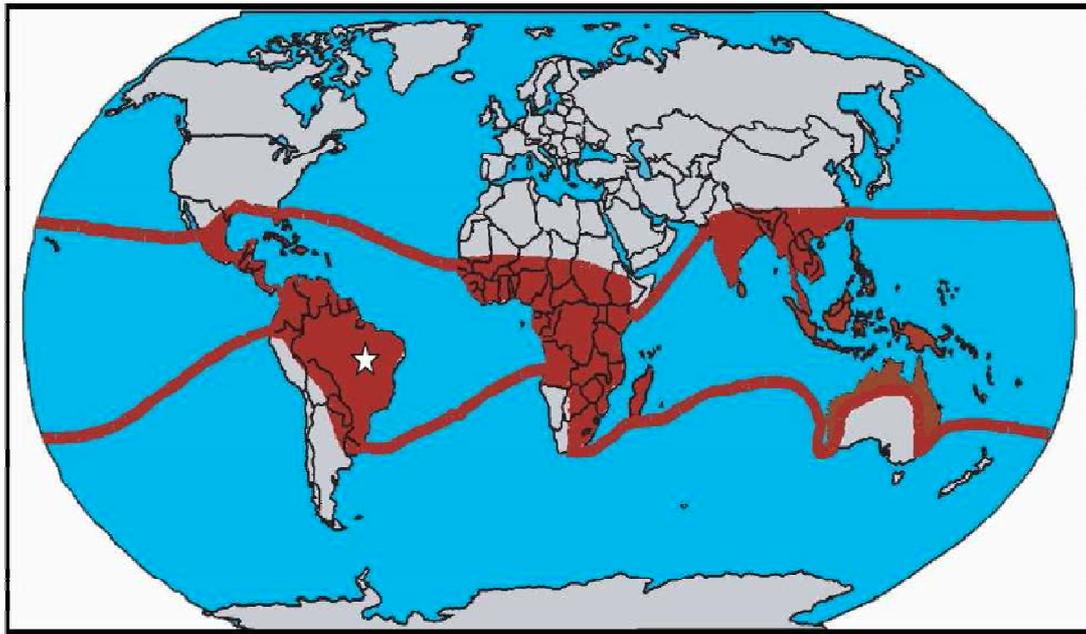


Figure 1-4 : Carte de la répartition des domaines de développement et/ou conservation des couvertures latéritiques d'après Pedro (1968), (les latérites fossiles ne sont pas représentées).

L'altération des roches ultramafiques en milieu intertropical est bien documentée en raison de l'accumulation en éléments métalliques au sein des couvertures latéritiques et des gisements miniers qui en découlent. Les premiers stades de l'altération de ces roches se caractérisent par une libération totale des cations alcalins et alcalinoterreux (Ca, Mg, K, Na) et du silicium (Trescases 1979; Nahon et Colin 1982; Colin *et al.* 1985; Colin *et al.* 1990; Nahon 2003). Le Mg, plus soluble dans les conditions oxydantes, quitte le système en premier, suivi par la silice qui peut précipiter de nouveau, sous forme d'argiles (garniérite, (Garnier 1867) ou de calcédoine, en fonction des ions localement présent dans la solution, car le seuil de saturation des solutions intra cristallines est rapidement atteint (Sears et Langmuir 1982). Les éléments en traces métalliques (ETM), associés aux minéraux primaires, sont également libérés des minéraux primaires silicatés et, dans les conditions oxydantes régnantes, le Fe, mais aussi le Mn sont insolubilisés et vont rapidement précipiter sous forme d'oxydes. Cela conduit à la formation d'argiles smectitiques associées à des oxydes comme de la goethite (Bosio *et al.* 1975; Trescases 1975; Nahon *et al.* 1982; Colin et al. 1985).

Les garniérites, terme générique appliqué aux phyllosilicates riches en Mg (serpentine, talc, chlorite et smectites (saponite, nontronite)) peuvent se former de deux manières différentes. Dans les premiers stades d'altération, en conditions peu drainantes, la destruction des olivines peut donner naissance à des smectites ferrifères et nickélifères (Trescases 1979). Si la lixiviation est trop importante, l'altération de ces smectites néoformées va ensuite entraîner la libération de nickel qui les constitue (Istok et Harward 1982). Celui-ci va pouvoir être intégré dans la composition des serpentines par substitution du magnésium ($3\text{MgO}, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$)

(Brindley et Thi Hang 1973; Brindley 1980; Manceau et Calas 1986). L'altération de ces serpentines substituées constitue la deuxième possibilité de formation de garniérite qui pourra elle-même être sujette à altération si elle se trouve dans des conditions de drainage important. La garniérite constitue donc, au sein des sols, une phase secondaire pouvant être transitoire (drainage important) ou perdurer à la base des profils d'altération (en cas de drainage plus faible), et qui reste importante dans la dynamique des métaux. En effet, au sein de sa structure, les substitutions atomiques sont importantes, provoquant un désordre. Celui-ci, associé à la faible charge des feuillets, facilitent l'adsorption des molécules variées (eau, cations, molécules organiques) au niveau de l'espace interfoliaire ($d = 18 \text{ \AA}$). Ainsi, certains éléments comme le Ni saute de piège en piège tout au long du profil en fonction de la stabilité des phases porteuses (Trescases 1975). Les études isovolumétriques et iso-éléments menées par Trescases (1975) ont permis d'établir l'échelle de mobilité relative des éléments au cours de l'altération des massifs ultramafiques de Nouvelle-Calédonie: $\text{Mg} > \text{Si} > \text{Ni} > \text{Mn-Co} > \text{Al} > \text{Fe-Cr}$.

Le fer, issu de l'hydrolyse des minéraux primaires (olivines, pyroxènes et serpentines) mais aussi des minéraux secondaires comme la garniérite est peu mobile en conditions oxydantes et pour des pH supérieurs à 3. Il s'accumule donc au sein des profils sous forme d'oxydes de Fe, goethite et hématite, pour former la limonite (Schwertmann et Latham 1986; de Oliveira et al. 1992; Becquer *et al.* 1995; Becquer et al. 2006). Les autres éléments peu mobiles comme Ni, Al, Cr et Co sont incorporés au sein des oxydes de Fe et de Mn substitués (Nalovic et Quantin 1972; Trescases 1975; Colin et al. 1985; Manceau *et al.* 1992; Becquer et al. 2006). La substitution aluminique des oxydes de fer, substitution la plus courante, peut être très importante et atteindre respectivement 17 % et 33 % dans les hématites et les goethites naturelles (Norrish et Taylor 1961; Schwertmann 1979; Trolard *et al.* 1995). Cette substitution, courante en milieu intertropical, augmente la stabilité des oxydes d'autant plus qu'elle est élevée (Torrent et Schwertmann 1987). Des substitutions par du Ni, Mn, Co, Cr et Zn peuvent aussi être importantes (Nalovic et Pint 1972; Nalovic et Quantin 1972; Trescases 1975; Cornell et Schwertmann 1996).

Par lixiviation des éléments les plus mobiles, les sols développés sur les roches ultramafiques en milieu intertropical ont tendance avec le temps à être exclusivement constitués d'oxydes de Fe substitués, qui forment un continuum depuis des composés amorphes jusqu'à des composés bien cristallisés (Cornell et Schwertmann 1996). Leur surface spécifique importante (respectivement $60\text{-}200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour les goethites et les hématites et $305\text{-}412 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour les amorphes) (Herbillon 1994; Sumner 2000) leur confère une réactivité élevée vis-à-vis des métaux, pouvant favoriser ainsi leur incorporation dans les oxydes en substitution de Fe (Buekers *et al.* 2008).

En conditions supergènes, le Mn est également rapidement immobilisé au sein des profils sous formes d'oxyde comme l'asbolane ou la birnessite. Ils sont généralement présents de manière diffuse au sein des sols (Manceau et al. 1992; Gasser *et al.* 1995; Quantin *et al.*

2002). Les oxydes de Mn sont plus complexes et moins bien caractérisés que les oxydes de Fe, notamment car ils sont moins abondants, souvent dispersés et présentent un «désordre» cristallin apparent (McKenzie 1989.). Comme pour les oxydes de Fe, de nombreuses substitutions sont possibles de Mn(IV) par Mn(II) et Mn(Baes Iii et Sharp) et par d'autres cations métalliques (Taylor 1968). Bien que les oxydes de Mn soient généralement peu abondants, ils sont d'une grande importance dans la dynamique des ETM puisque leur affinité pour Co et Ni est forte (Taylor 1968; McKenzie 1989.). Ces oxydes constituent ainsi des phases porteuses de Co, Ni, Ba et Zn très réactives (Buckley 1989; Quantin et al. 2002). Par ailleurs, les oxydes de manganèse sont de puissants oxydants dans les sols, et sont par exemple les seules espèces assez puissantes pour oxyder le Cr(Baes Iii et Sharp) en Cr(VI) (Bartlett et James 1979; Eary et Rai 1987; Eary et Rai 1991; Fendorf et Zasoski 1992; Oze et al. 2007). La production de Cr(VI) par oxydation de la chromite en présence de birnessite a été étudiée par Oze et al. (2007) : quelles que soient les conditions expérimentales, les vitesses de production sont très lentes (0,5 – 4,1 nM h⁻¹).

Les spinelles désignent un groupe de minéraux de formule générale $(X^{2+})(Y^{3+})_2(O^{2-})_4$, où X^{2+} est un cation divalent et Y^{3+} un cation trivalent. Deux principaux types de spinelles sont également présents sur les massifs ultramafiques à savoir la magnétite et le spinelle chromifère. Le spinelle-chromifère $(Mg,Fe^{2+})(Cr,Al,Fe^{3+})_2O_4$, minéral accessoire commun des roches ultramafiques, est le seul minéral contenant une concentration significative en Cr (10-20 % massique). La connaissance de la résistance de ce minéral vis-à-vis de l'altération, de la diagenèse et du métamorphisme de faible degrés (Hoffman et Walker 1978; Malpas 1991) explique la rareté des études concernant son éventuelle altération et la libération du Cr(III) qui la constitue. Cependant, une étude récente menée par Garnier (2008) sur les chromites du massif ultramafique de Niquelândia a montré que les premiers stades d'altération des chromites conduisent à l'enrichissement en Cr de ces dernières, et dans un deuxième temps à la solubilisation de Cr(Baes Iii et Sharp).

2.2 Profil caractéristique d'altération sur roche ultrabasique en milieu intertropical

La Figure 1-5 permet d'avoir une vision schématique d'ensemble des différents horizons correspondant aux différents stades d'altération de la roche mère péridotitique.

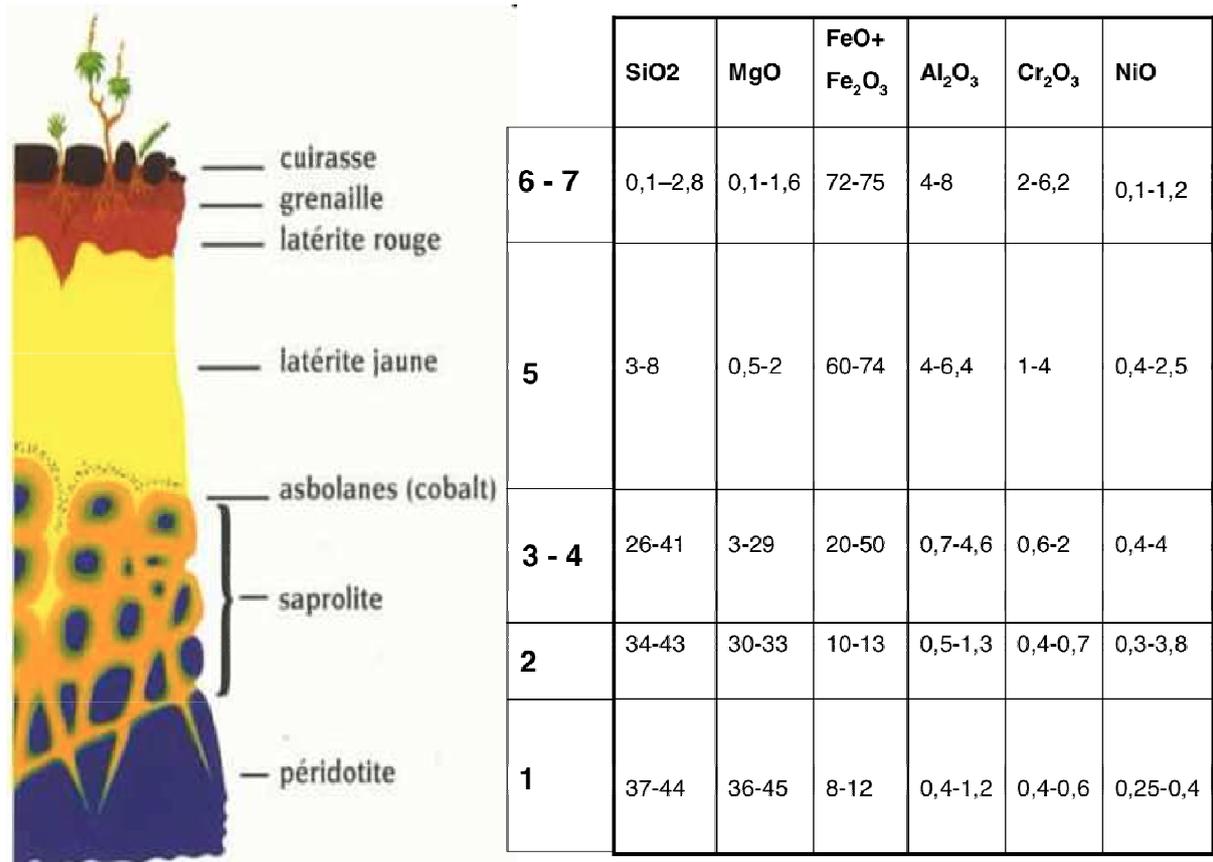


Figure 1-5 : Profil caractéristique d'altération et composition chimique (pourcentages massiques) des horizons de latérite. D'après (Trescases 1979; Pelletier *et al.* 2003)

Au dessus de la roche mère (Figure 1-1 niveau 1) ultramafique on observe un matériau faiblement altéré : la saprolite (Figure 1-5 niveau 2) ayant conservé la structure de la roche mère, mais qui est fortement appauvri en Mg et Si et enrichi principalement en Fe et Ni. Puis vient un matériau complètement altéré (Figure 1-5 niveau 3 et 4) ne possédant plus de trace de la structure initiale de la roche mère (garniérite). S'ensuit la formation de latérite jaune (Figure 1-5 niveau 5) d'où la majorité de la silice et du magnésium a été lixiviée ainsi qu'une partie du nickel (limonite). Enfin, le profil est surmonté par un sol rouge avec des concrétions ferrifères (Figure 1-5 niveau 6 et 7), principalement composé d'oxydes de fer et pouvant présenter d'importantes teneurs en Cr₂O₃.

3. Occurrence du nickel et des autres métaux dans les roches ultramafiques et leurs produits d'altération

3.1 Le nickel en conditions endogènes

Les roches mafiques et ultramafiques constituent la première source de Ni dans les roches, celui-ci étant principalement concentré dans les olivines et les serpentines (Uren 1992).

Le nickel appartient à la série des éléments de transition et présente des caractéristiques chimiques similaires au fer et au cobalt. Le nickel possède une affinité importante pour les silicates de fer et de magnésium dans lesquels il s'insère par substitution au Fe^{2+} .

Les teneurs importantes en nickel dans les olivines (3000 à 4500 mg kg^{-1}) et les orthopyroxènes (650 à 1000 mg kg^{-1}) mettent en valeur l'affinité du nickel pour les phases minérales formées en premier lors de la cristallisation fractionnée du magma. Ceci est dû à la configuration électronique de l'ion Ni^{2+} qui rend l'octaèdre d'ions oxygène plus stable qu'avec du fer ou du magnésium en son centre (Burns et Fyfe 1966). Le nickel ne peut pas être défini comme un élément rare dans l'univers (14^{ème} élément le plus abondant, avant Mn, Na et K) mais la teneur moyenne de 75 mg kg^{-1} dans la croûte terrestre atteste de son faible caractère lithophile. Il est nettement plus abondant au niveau des roches ultramafiques puisque sa teneur moyenne y est de 1450 mg kg^{-1} (Turekian 1978).

Il faut également noter qu'en conditions endogènes, le nickel se trouve, en grande quantité, associé au soufre. En effet en présence de S dans un magma silicaté Fe-Mg, le coefficient de partition du nickel est plus grand dans la phase soufre. L'immiscibilité des sulfures va induire leur migration à la base du système magmatique, c'est pourquoi on va retrouver des gisements importants de sulfures de nickel dans la partie la plus profonde des intrusions magmatiques (massifs ultramafiques affleurant de l'Archéen au Protérozoïque).

Dans les zones altérées, les teneurs en nickel vont ainsi être régulées par la dissolution des olivines et des serpentines ; les pyroxènes (650 à 1000 mg kg^{-1}) (surtout orthorombiques) et les spinelles (3000 à 3500 mg.kg^{-1}) étant moins abondants ou plus résistants à l'altération et jouant normalement un rôle secondaire dans la lixiviation du nickel.

3.2 Le nickel en conditions exogènes

La plupart des phases minérales primaires porteuses de nickel (olivine et orthopyroxènes) sont partiellement serpentinisées par altération hydrothermale. Comme nous l'avons vu, l'altération induit la destruction rapide des olivines qui libèrent le fer, le magnésium et le nickel. La grande stabilité de l'octaèdre coordonné autour de Ni^{2+} favorise d'abord la formation de phyllosilicates trioctahédriques (garniérite). Souvent les garniérites ainsi formées sont composées d'un mélange de deux séries de minéraux isomorphes, chaque série ayant un pôle Mg et un pôle Ni : la famille Mg-kérolite/Ni-pimélite (talcs principalement ($d=10\text{Å}^\circ$)) et la famille Mg-serpentine/Ni-népouite ($d=7\text{Å}^\circ$) (Maksimovic 1966; Brindley et Thi Hang 1973; Brindley 1978; Brindley 1980). L'altération des ces phyllosilicates et principalement des serpentines va ensuite entraîner la formation de smectites également riches en nickel et entrant dans la composition des garniérites.

Le nickel peut également s'accumuler au sein des oxydes et hydroxydes dans le profil d'altération et ce principalement en substitution au sein des oxy-hydroxydes de fer comme la goethite (Kühnel *et al.* 1975; Schellmann 1978; Maquet *et al.* 1981; Gerth 1990) mais aussi

au sein des oxydes de Mn-Co et d'autres oxydes d'éléments en traces (asbolanes) présents dans le profil (Manceau et al. 1992)(Figure 1-6).

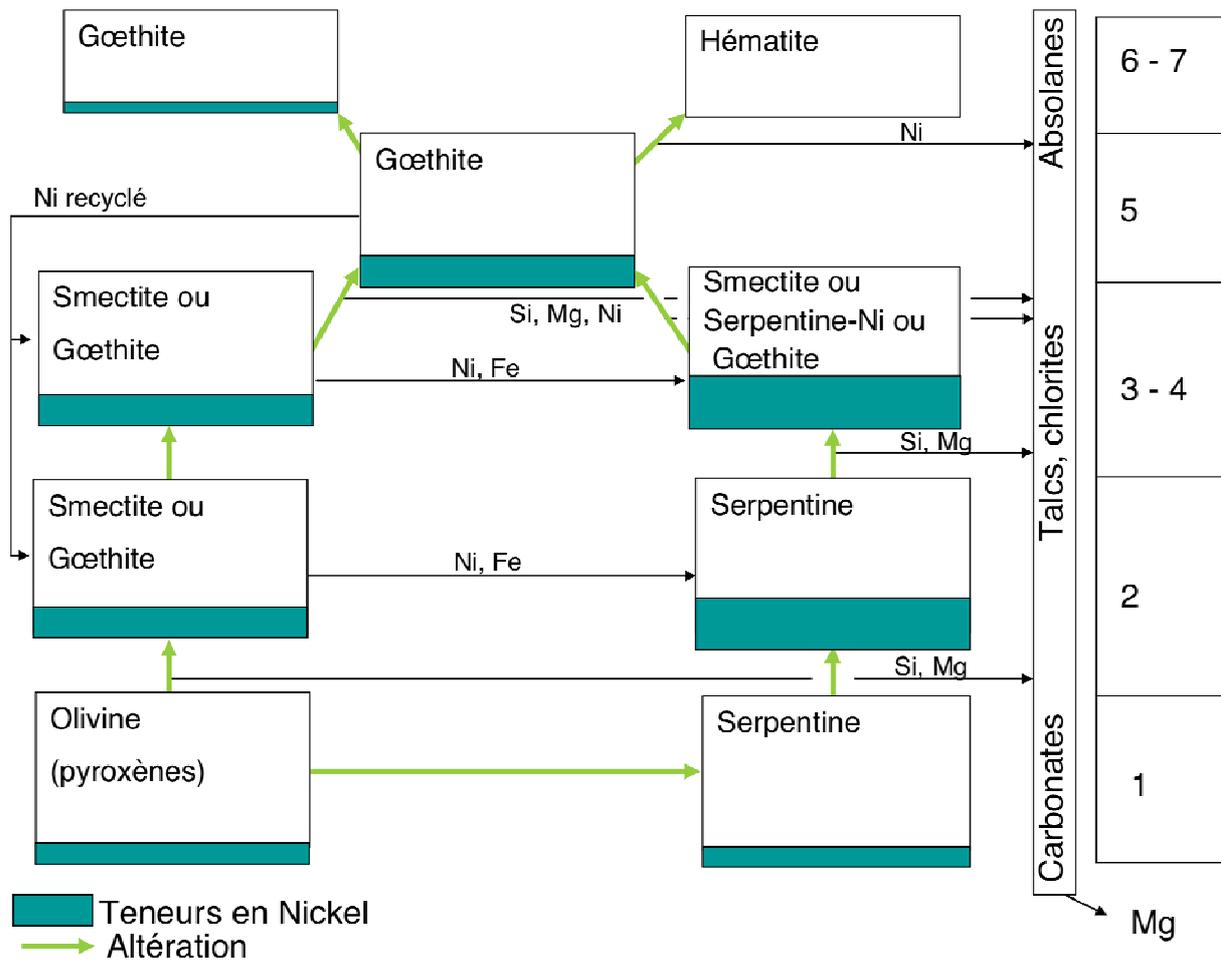


Figure 1-6 : Localisation et transfert du nickel dans les différentes phases minérales du profil d'altération caractéristique sur roche ultramafique (les numéros correspondent aux différents horizons du profil d'altération caractéristique (Figure 1-5)). (Trescases 1979) modifié

II Conséquences de ces caractéristiques : exemple des complexes ultramafiques du Goïàs

1. Végétation endémique

En climat intertropical, la lixiviation intense des éléments mobiles conduit à la perte en certains éléments (Mg et Si) et à la concentration d'autres, comme les métaux (Fe, Al, Cr, Ni, Co, Cu...). Par ailleurs les roches à l'origine des sols ultramafiques sont naturellement pauvres en Ca, K, N et P, ces éléments se trouvent donc en très faibles concentrations dans les sols. Ces sols se caractérisent finalement par une faible teneur en nutriments Ca, K, N et P, un rapport Ca/Mg particulièrement bas et de fortes teneurs en métaux comme le Ni, le Co et le Cr (Walker 1954; Whittaker 1954; Proctor et Woodell 1975; Jaffré 1980; Rabenhorst *et al.* 1982;

Brooks 1987; Baker et al. 1992). Pour toutes ces raisons, ces sols présentent une fertilité chimique faible et par conséquent une activité biologique spécifique (Walker 1954; Proctor et Woodell 1975). Le stress imposé par ces sols aux végétaux a engendré une sélection naturelle et des plantes adaptées à ces milieux se sont développées formant des écosystèmes spécifiques (Lee *et al.* 1977; Jaffré 1980; Reeves et al. 2007). Ces sols sont ainsi généralement le siège d'une végétation tolérante aux métaux voire métallicole, qui a su s'adapter aux stress métalliques et nutritionnels (Reeves et al. 2007). Ils forment par conséquent des écosystèmes spéciaux, où règne un endémisme important, et sont souvent considérés comme des zones de biodiversité exceptionnelles (Myers *et al.* 2000).

De nombreuses plantes hyperaccumulatrices de Ni mais aussi de Ca et Mg sont présentes sur ces sols et seulement une partie de ces espèces a pu être caractérisée à ce jour. Les avancées les plus conséquentes en terme de caractérisation de la flore endémique des sites ultramafiques ont été réalisées au niveau des aires exploitées par l'activité minière et ce pour deux raisons :

-La vitesse d'expansion des aires exploitées par l'activité minière met en péril la biodiversité endémique des sites ultramafiques et motive donc les scientifiques à s'intéresser à cette flore.

-L'activité minière est sujette à des réglementations de plus en plus strictes concernant la protection de la biodiversité des sites d'extraction et les entreprises minières mettent en place des services de recherche développement internes, afin de caractériser et de préserver la biodiversité.

De nombreuses plantes tolérantes et hyperaccumulatrices de nickel ont déjà été trouvées à travers le monde sur les massifs ultramafiques (Brooks 1987; Brooks 1992; Reeves et al. 2007). Pour ce qui concerne les massifs ultramafiques du Goiàs, (les premières expéditions visant à caractériser la biodiversité de ces massifs ont été réalisées en avril/mai 1988 et juin 1990 par R.D. Reeves, A.J.M. Baker et R.R. Brooks (Expéditions « Brazilian Serpentine Plant Expedition » et « Tropical Metallophyte Expedition »). Parmi les quelques 600 spécimens de plantes collectées, une douzaine d'espèces pouvant être qualifiées d'hyperaccumulatrice de Ni ont été trouvées (Brooks *et al.* 1990

; 1992). Toutefois, seulement environ 2/3 des espèces prélevées ont pu être identifiées à ce jour. D'autres collectes ont été réalisées récemment (2006), qui ont permis de récolter plus de 200 autres spécimens. Parmi l'ensemble des plantes, 79 spécimens hyperaccumulateurs représentant plus de 30 espèces différentes ont été récoltées (Reeves et al. 2007).

2. Exploitation minière des massifs

La deuxième conséquence de la richesse en métaux des massifs ultramafiques est leur exploitation intensive par l'industrie minière extractive de Ni et Co. En effet, pratiquement tous les massifs ultrabasiques recensés jusqu'alors sont, ou ont été, exploités pour les métaux qu'ils présentent.

L'activité minière est subdivisée en cinq grandes étapes : 1) l'exploration, 2) le développement 3) la production minière, 4) la fermeture de la mine et enfin 5) le suivi après fermeture. La réalisation de chaque étape est fonction des résultats obtenus à l'étape précédente. Les impacts les plus importants à surveiller, minimiser et corriger sont reliés aux étapes de production et de fermeture de la mine. En effet l'étape de production dans les mines à ciel ouvert implique le décapage de larges surfaces ce qui a un impact sur la faune et la flore locale. La mise en décharge des stériles va également constituer une source de risques pendant l'étape de production mais également à la fermeture, l'intérêt étant d'assurer à long terme leur stabilité physique (érosion) et chimique (transfert des contaminants par ruissèlement).

Dans les gisements étudiés, le minerai exploitable se concentre essentiellement dans la saprolite, la zone d'altération de la roche située à la base du sol proprement dit (niveaux 2, 3, 4 et 5, Figure 1-5). Pour atteindre les gisements nickélifères, une importante épaisseur de sol (*topsoil*) doit donc être enlevée (niveau 6 et 7 Figure 1-5), cette épaisseur va varier selon la position des gisements déterminée par des campagnes de forages préalablement réalisés. Tout le matériel qui ne présente pas une teneur suffisante en nickel est ainsi prélevé et entassé soit sur des sites dont l'exploitation est terminée soit sur des sites non exploitables (Figure 1-7). Le prélèvement de ce matériel est réalisé à la pelle mécanique, il n'y a donc pas conservation de la structure du sol lors du transfert vers les sites de stockage. Outre la partie supérieure du profil, les nombreux dosages de la teneur en nickel du minerai permettent d'écarter une partie des matériaux présentant une teneur en Ni inférieure à une valeur de coupure, définie en fonction du processus métallurgique. De plus, avant le transport du minerai vers l'usine métallurgique, un criblage du minerai est effectué permettant de séparer les matériaux rocheux. Ces divers matériaux, dits stériles, sont également mis en dépôt sur le site d'exploitation.



Figure 1-7 : Nature et devenir des topsoils recouvrant les gisements exploitables

Une fois entreposés sur leur site de stockage, les stériles posent deux problèmes fondamentaux :

- leur stabilisation physique pour éviter les éboulements et l'érosion trop rapide de ces terrains,
- leur stabilisation chimique, les sols ayant été remaniés, leur structure a été détruite et la stabilité des phases minérales a été modifiée ce qui peut entraîner une dispersion des métaux dans les sols et les eaux.

3. Phytorestauration et phyto-extraction minière

3.1 Végétalisation des piles de stériles

Afin d'assurer la stabilité des piles de stériles générées par l'extraction minière, de plus en plus de sociétés minières ont recours à la végétalisation. En effet la végétalisation des piles de stériles permet de les stabiliser physiquement grâce au développement du réseau racinaire des plantes. Cependant, si la végétalisation stabilise physiquement les stériles quelle que soit la plante utilisée, le choix de l'espèce végétale va être décisif dans la stabilisation chimique des stériles.

Dans le cas des mines de Niquelândia et Barro Alto, le matériel stérile entassé est principalement végétalisé au moyen d'une graminée non native : *Brachiaria brizantha* qui a pour objectif d'assurer la stabilité physique des piles de stériles grâce au développement d'un réseau racinaire dense de ces plantes. Toutefois, les résultats obtenus sont souvent peu convainquant car le recouvrement reste faible (Figure 1-7).

L'objectif actuel des différentes équipes de chercheurs travaillant sur ce site est donc d'obtenir une caractérisation exhaustive de la biodiversité se développant sur les massifs afin de proposer la réinstallation d'espèces natives des massifs ultramafiques sur les piles de stériles miniers. En effet les plantes endémiques étant adaptées aux terrains ultramafiques, elles sont susceptibles de se développer efficacement au niveau des stériles miniers dont les phases minérales principales sont similaires à celles des sols sur lesquels elles se développent (Oze *et al.* 2008).

Pour parvenir à trouver les espèces les plus à même à stabiliser les massifs de stériles, il est donc important de connaître, d'une part les relations existants entre les différentes plantes et les divers types de sols du massif, notamment la composition de la solution des sols sur lesquels croissent des plantes endémiques et, d'autre part, d'obtenir une caractérisation fine des matériaux constituant les stériles miniers.

Plus qu'une caractérisation des stériles, il serait également intéressant d'évaluer l'impact de la croissance des plantes sur ce type de matériaux miniers pour s'assurer de la stabilisation chimique du milieu grâce aux plantes. En effet, de récentes études ont montré que la croissance des plantes pouvait modifier les caractéristiques physico-chimiques du milieu dans lequel elles se développent par l'excrétion d'exsudats acides au niveau de leur système racinaire (Rovira 1969; Kuzyakov et Domanski 2000). Il serait donc également important de comprendre l'impact de ces exsudats racinaires sur la stabilité chimique des stériles miniers.

3.2 Phytoextraction minière : les perspectives

L'une des premières questions qui vient à l'esprit après la découverte des plantes hyperaccumulatrices des milieux ultramafiques est : « Est-ce que le métal de ces plantes renferment peut être récupéré ? ». Malgré cette remarque logique, peu de travaux, encore aujourd'hui, ont été réalisés sur la méthode de phytoextraction minière ou « phytomining » ((Brooks *et al.* 1998; Robinson *et al.* 1998; Anderson *et al.* 1999; Chaney *et al.* 2007). Et ce, parce qu'il a toujours été supposé que la concentration en métaux dans les plantes, associée à leur production de biomasse seraient toujours trop basses pour exploiter économiquement le métal qu'elles accumulent. De plus, les méthodes métallurgiques existantes permettent déjà l'extraction efficace de grandes quantités de métaux. En 1995, Nicks et Chambers ont publié le premier article sur ce sujet. Ils ont montré qu'une petite plante poussant sur les serpentines de Californie (*Streptanthus polygaloides*) était capable d'extraire 100 kg/ha de nickel et que la combustion des plantes (10 t/ha) était susceptible de produire 175 GJ d'énergie (Nicks et Chambers 1995). Ces conclusions amènent ainsi à considérer le procédé de phytomining comme économiquement rentable (Robinson *et al.* 1997).

Depuis les travaux de Nicks et Chambers, différents pilotes ont été mis en place pour évaluer le potentiel d'utilisation de ce procédé qui pourrait constituer une alternative verte aux pratiques actuelles ayant lieu sur les mines à ciel ouvert (problèmes d'érosion principalement). D'autres plantes hyperaccumulatrices se sont ainsi révélées être de bons candidats pour le phytomining du nickel à savoir *Alyssum bertolonii* avec 12400 mg. kg⁻¹ de matière sèche et 9 tonnes de biomasse par hectare et par an, où *Berkheya coddii* avec 17000 mg kg⁻¹ de matière sèche et 18 tonnes de biomasse par hectare et par an. Une autre étude menée par Bani (2007) en Albanie a montré que la fertilisation (NPK + S) de parcelles ultramafiques où se développait *Alyssum Murale* (9129 mg de Ni par kg de matière sèche) - une plante hyperaccumulatrice de Ni précédemment étudiée par Chaney et al. (2005) - permettait de faire passer la quantité de biomasse de 0,2 t ha⁻¹ à 2,6 t ha⁻¹ sans modifier la teneur en nickel de la plante (Bani et al. 2007).. De nombreux avantages à l'utilisation de cette technique ont également été mis en valeur dans la littérature dont les principaux sont les suivants (Nicks et Chambers 1995 ; Brooks et al. 1998) :

- L'utilisation du phytomining pour certains métaux présente un intérêt économique puisqu'il permet d'extraire les métaux de minerais non rentables par les méthodes conventionnelles ;

- Le « bio-minerai » que constitue les parties aériennes des plantes hyperaccumulatrices possède des teneurs en métal plus importantes et une plus grande pureté qu'un minerai conventionnel ;

- Les polluants habituellement associés aux minerais de nickel (fer, sulfures) sont absents du « bio-minerai » qui est principalement constitué de carbonates de potassium et de calcium et d'oxyde de nickel.

Des essais à grande échelle restent encore nécessaires pour conclure sur la viabilité de ce type d'extraction minière, viabilité qui va principalement dépendre, comme toutes les autres méthodes d'extraction minière, du prix du métal d'intérêt (Brooks et al. 1998; Robinson *et al.* 1999).

Conclusion

En résumé, le nickel s'exprime dans différentes phases minérales dans les environnements exogènes. La stabilité de ces phases va être contrôlée par les caractéristiques physicochimiques de la solution du sol, conditions qui varient depuis la base jusqu'à la surface des profils d'altération. Les profils d'altération développés sur roches ultramafiques présentent les teneurs en nickel les plus élevées, généralement supérieures à 1000 mg kg⁻¹ (Baker et al. 1992). Ces teneurs peuvent atteindre jusqu'à 27 000 mg kg⁻¹ dans les profils latéritiques du Brésil développés sur pyroxénite (Garnier et al. 2006).

L'altération des roches ultramafiques en milieu intertropical va entraîner la formation de matériaux enrichis en éléments en traces métalliques (Ni, Cr, Co). Ces matériaux sont soit enrichis en phyllosilicates (garniérite) soit, en cas d'altération plus poussée, en oxydes de fer (limonite). Garniérite et limonite constituent les principaux minerais exploités par les sociétés minières sur ces massifs.

L'activité minière sur ces massifs entraîne, d'une part, la disparition progressive de la flore endémique à ces milieux, d'autre part, la génération de piles de stériles miniers devant être stabilisés chimiquement (teneurs en nickel élevées) et physiquement (lutte contre l'érosion).

Une solution envisagée est la revégétalisation des stériles miniers par des plantes endémiques de la région susceptibles de stabiliser physiquement (réseau racinaire) et chimiquement (plantes adaptées voire dépendantes des milieux riches en nickel) les piles de stériles miniers.

La détermination d'une stratégie de revégétalisation des sites miniers implique la caractérisation à la fois de l'environnement d'où les plantes sont originaires (milieux naturels) et celui sur lequel elles vont être amenées à se développer (zones à revégétaliser après l'exploitation minière). Plus que cette caractérisation à un instant donné, l'intérêt actuel est de pouvoir « prédire » l'évolution dans le temps des matériaux constituant les stériles miniers et plus particulièrement de la composition de la solution circulant dans ces matériaux.

La qualité de la prédiction obtenue va dépendre principalement de deux facteurs :

- Le choix d'un modèle informatique approprié
- La définition précise des caractéristiques des stériles miniers constituant les conditions initiales à la base de la phase de modélisation.

Dans ce sens, le chapitre suivant présente l'état de l'art actuel sur la modélisation de la réactivité du nickel dans les sols.

III Modélisation du transport réactif de nickel

De nombreux processus physiques, chimiques et biologiques affectent généralement la spéciation et le déplacement des éléments dans les sols. Les processus physiques à prendre en compte en subsurface incluent les forces capillaires et gravitationnelles, l'advection, la dispersion et la diffusion qui sont les moteurs du transport de solutés. La solution du sol contient toujours un mélange d'ions impliqués dans des processus chimiques comme les réactions de complexation, d'échange cationique, de précipitation-dissolution, de sorption-désorption, d'oxydoréduction ou de dégradation (Appelo et Postma 2005).

La « modélisation du transport réactif » peut être définie comme une méthode composée d'une large gamme d'outils permettant de démêler les interactions complexes existantes entre ces processus et les effets des multiples échelles de temps et d'espace à prendre en compte dans les systèmes naturels. Cette approche est finalement une manière d'organiser et d'évaluer les effets couplés des processus géochimiques, biologiques et physiques étudiés jusqu'alors de manière isolée. L'approche numérique des problèmes de transport réactif implique de coupler chimie et transport, c'est-à-dire un algorithme résolvant le volet hydrodynamique et un code dédié à la partie physico-chimique des phénomènes. Dans cette étude nous nous sommes concentrés sur la partie physico-chimique des phénomènes dans l'optique de pouvoir la coupler par la suite au volet hydrodynamique.

1. Modélisation des réactions à l'interphase solide solution

1.1 Notion de disponibilité et biodisponibilité

Plus que la disponibilité, le concept de *biodisponibilité* est essentiel pour estimer la faisabilité et l'efficacité du procédé de phytoremédiation. Il définit l'aptitude des composés à être disponibles pour interagir avec des organismes biologiques (plante, microorganisme du sol). La biodisponibilité est contrôlée par des interactions physiques, chimiques et biologiques qui déterminent l'exposition des microorganismes, plantes et animaux aux contaminants présents dans le sol. Cinq processus élémentaires peuvent être définis pour décrire le transfert d'un composé de la matrice solide du sol vers un organisme vivant (Figure 1-8) :

- libération du composé adsorbé dans la solution du sol (Figure 1-8 A),
- transport du composé dans le milieu poreux (Figure 1-8 B),
- transport du composé associé à un ligand (Figure 1-8 C),
- absorption au niveau de la membrane biologique (Figure 1-8 D),
- accumulation et/ou transformation au sein de l'organisme vivant (Figure 1-8 E)

Les processus A à C ne dépendent que de réactions physico-chimiques quantifiables. Dans ce cadre, la concentration en métal libre dissous ou susceptible d'être dissous dans la solution du sol apparaît comme le meilleur indicateur du risque associé aux métaux lourds dans le sol

(Degryse *et al.* 2006; Buekers *et al.* 2008). Toutefois, la présence d'organismes biologiques peut induire des modifications locales des conditions physico-chimiques, par exemple : pH, ligands organiques libérés par les plantes, biosurfactants produits par des bactéries. Il est important de noter que le concept de biodisponibilité est couramment utilisé mais assez délicat à mesurer car c'est la résultante de nombreux processus dans un contexte donné et que sa définition est loin de faire l'unanimité dans la communauté scientifique.

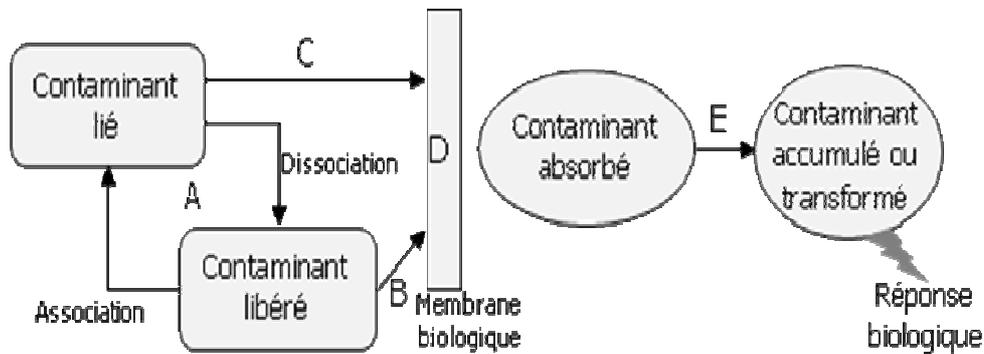


Figure 1-8 : Processus contrôlant la biodisponibilité dans un sol d'après Sterckeman *et al.* (2011).

De récentes études de terrain ont démontré que l'adsorption-désorption (Figure 1-8 A) constitue le processus géochimique le plus significatif susceptible d'affecter la disponibilité des contaminants inorganiques (Davis *et al.* 2004; Kohler *et al.* 2004)..

De ce fait, la détermination de la répartition du soluté entre la phase solide et la solution dans le sol est nécessaire pour l'évaluation du risque. Plusieurs études ont démontré la grande variabilité des valeurs de ce facteur pour des éléments en traces comme Ni, Cd, Zn et Cu selon le type de sol considéré, variabilité expliquée principalement par les conditions de pH et les teneurs en matière organique (Sauvé *et al.* 2000).

La détermination de la concentration en ETM dans la solution du sol en fonction des interactions complexes entre les diverses propriétés du sol nécessite de faire appel à la modélisation. Les modèles peuvent être divisés en deux groupes : les modèles non électrostatiques, ou empiriques, et les modèles multi-surface, ou mécanistes.

1.2 Les modèles empiriques ou isothermes d'adsorption

Les modèles dits « non électrostatiques » sont le plus souvent des modèles empiriques encore appelés isothermes d'adsorption et qui permettent une quantification simple des résultats d'expériences d'adsorption.

1.2.1 Description de l'approche

Les approches d'isothermes d'adsorption ont d'abord été développées pour décrire les interfaces solides/gaz puis adaptées au sol. Ce type d'approche a été utilisé dans un très grand nombre d'études concernant des contaminants adsorbables sur des solides complexes et hétérogènes. Ces modèles permettent de quantifier la concentration d'une espèce sorbée sur un solide en fonction de la concentration de cette espèce en solution à l'équilibre de réaction avec le solide. Les systèmes étudiés étant plus ou moins complexes (élément chimique, solide, eau...), plusieurs types d'isothermes ont été proposés. Parmi les plus utilisés, nous pouvons citer les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

-L'isotherme de Langmuir (Figure 1-9 B).

La forme la plus simple de cette isotherme suppose que :

- les sites S de surface sont occupés par l'espèce M avec une stœchiométrie 1:1,
- tous les sites ont la même affinité pour l'espèce aqueuse M ,
- le nombre total de sites est fixe,
- l'espèce M est la seule espèce adsorbée,
- l'adsorption se fait sous forme d'une monocouche,
- l'énergie de formation de l'espèce de surface SM est constante quelque soit le taux de recouvrement.

La réaction d'adsorption s'écrit donc :

$$[SM] = (K_{La}b[M]) / (1 + K_{La}[M]) \quad (1)$$

où b est la capacité d'adsorption maximale de la surface (g de soluté par g d'adsorbant) et K_{La} est la constante représentant la force avec laquelle le soluté (M) est lié au substrat. Nous pouvons signaler que cette expression peut être modifiée afin de prendre en compte l'adsorption de plusieurs ions, la présence de sites différents ou de plusieurs solides. Les équations qui en résultent sont souvent très complexes et, dans ce cas, on préfère utiliser un autre type d'isotherme tel que celle de Freundlich.

- L'isotherme de Freundlich (Freundlich, 1926) (Figure 1-9 C)

Lorsque l'on trace la concentration de l'espèce adsorbée $[SM]$, en fonction de la concentration en solution à l'équilibre, il est très fréquent d'obtenir une courbe ne présentant pas de plateau ou d'asymptote. Dans ce cas, les données sont le plus souvent modélisées par une isotherme dite de Freundlich. Elle prend la forme :

$$[SM] = K_{FR}[M]^n \quad (2)$$

où K_{FR} et n sont respectivement la constante de Freundlich et le degré de non linéarité de l'isotherme. Cette isotherme est par exemple utilisée pour décrire l'adsorption sur une surface hétérogène constituée de sites possédant des énergies d'interactions différentes (Sposito 1984). Enfin, lorsque $n=1$ dans l'équation (2), l'expression de l'isotherme se réduit à $[SM]=Kd.[M]$ où $Kd = [SM]/[M]$. Kd est alors appelé coefficient de distribution (Figure 1-9 A) ou coefficient de partition. Ce type d'isotherme, linéaire, est obtenu lorsque l'affinité du solide vis-à-vis de M est indépendante de la concentration aqueuse de M . Notons, toutefois, que, lorsque les concentrations sont faibles, toutes les isothermes sont linéaires (Anderson et Christensen 1988; Sauvé et al. 2000).

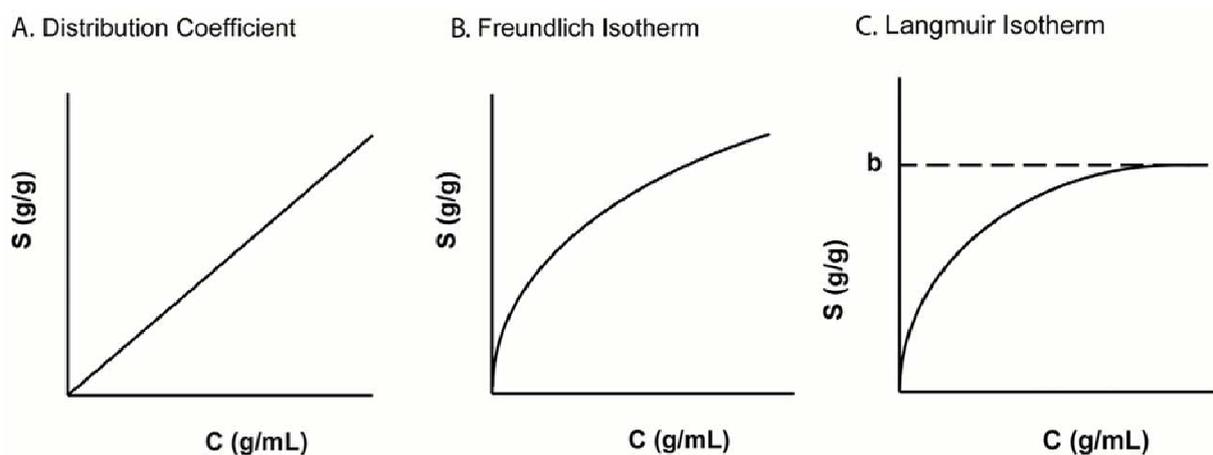


Figure 1-9 : Différents types de modèles empiriques (Goldberg *et al.* 2007)

1.2.2 Limites d'utilisation des isothermes d'adsorption

De part sa simplicité, l'approche empirique a été fréquemment appliquée pour modéliser le transport réactif de contaminants et par conséquent une grande quantité de données sont disponibles pour un grand nombre de substrats, d'éléments et de compositions de solution aqueuse (Isherwood 1981; Baes Iii et Sharp 1983; Sheppard et Thibault 1990; Kennedy et Streng 1992). Les bases de données de coefficients de partition peuvent aller de simples tabulations à des probabilités de distribution complexes. Dans tous les cas, il est important de bien analyser les conditions expérimentales d'obtention de ces coefficients afin de déterminer leurs limites d'utilisation et de pouvoir prendre en compte les incertitudes inhérentes à ces bases de données. Une attention spéciale est à porter sur les coefficients de partition des contaminants métalliques connus pour être sensibles aux caractéristiques chimiques de la solution aqueuse comme le pH ou la présence de ligands (Davis *et al.* 1998; Bethke et Brady

2000; Kent *et al.* 2000; Davis *et al.* 2004). Des études récentes ont entrepris de construire des jeux de données permettant de prendre en compte les effets de variations des conditions chimiques du milieu sur la valeur du coefficient de distribution. Sauve *et al.* (2000) ont, par exemple, étudié l'impact de la variation du pH, de la teneur en matière organique et de la concentration totale en métal sur la valeur du coefficient de partition du Cu, Ni, Cd, Pb et Zn. Mais si ces trois paramètres ont un impact certain sur l'adsorption, d'autres, comme la compétition cationique peuvent également influencer ce processus. Parce que le nombre de paramètres qui peuvent influencer l'adsorption d'un contaminant peut être très large dans un système naturel, le nombre de paramètres expérimentaux qu'il faudrait mesurer et faire varier pour développer des fonctions empiriques statistiques limite l'application pratique de cette méthode. De plus, des variables dites indépendantes pourraient s'avérer non indépendantes ce qui amènerait au développement de relations ayant peu de sens physico-chimique. Finalement l'approche empirique basée sur des statistiques ne peut amener à une compréhension générique des mécanismes contrôlant les interactions ayant lieu dans les systèmes naturels (Kohler *et al.* 1996; Goldberg *et al.* 2007).

Un autre inconvénient de ce type d'approche est que les paramètres calculés des modèles ne prennent pas en compte explicitement les données thermodynamiques concernant la solubilité et la spéciation aqueuse. Or l'importance des ces données concernant la spéciation aqueuse et la solubilité des métaux est démontrée dans plusieurs études (Smith et Martell 1989; Grenthe *et al.* 1992; Silva *et al.* 1995; Guillaumont et Mompean 2003). Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, un des avantages majeurs de l'approche mécaniste de modélisation du processus d'adsorption est que les réactions d'adsorption sont directement reliées à ces données thermodynamiques.

1.3 Les modèles mécanistes ou modèles de complexation de surface (MCS)

Ce sont des modèles chimiques permettant d'obtenir une description moléculaire du phénomène d'adsorption en utilisant une approche d'équilibre chimique. Ces modèles définissent des surfaces, des réactions chimiques, des constantes d'équilibre, des balances de masse et de charge et leurs caractéristiques moléculaires ont une signification thermodynamique. Les modèles thermodynamiques de spéciation de surface constituent une famille de modèles ayant un grand nombre de caractéristiques chimiques et de paramètres ajustables en commun. Le modèle de complexation de surface se différencie dans sa représentation structurale de l'interphase solide solution, c'est-à-dire dans la localisation des ions adsorbés et dans les relations relatives à la charge potentielle utilisées pour décrire les caractéristiques électrostatiques de l'interphase, celle-ci comprenant la surface du minéral et la fraction de solution influencée par les caractéristiques de la surface.

1.3.1 Différents types de MCS

Concernant la modélisation de la complexation de surface il existe trois types de modèles, dits « modèles à 2-pK », qui diffèrent dans la configuration électrostatique de l'interphase qu'ils mettent en jeu :

- Les modèles à capacitance constante (White *et al.*) (Stumm 1982),
- Les modèles incluant l'existence d'une couche de diffusion dans l'interphase solide solution (MCD) (Dzombak et Morel 1987)
- Les modèles séparant la couche de diffusion en deux couches : « modèle de la triple couche » (MTC) (Davis 1978).

Les modèles à 2-pK mettent en jeu un groupe fonctionnel de surface, SOH , dont la spéciation est contrôlée par des réactions de protonation (3) et de dissociation (4) :



Chaque réaction est associée à une constante d'équilibre ce qui justifie le nom de modèles à 2-pK (Hiemstra *et al.* 1989; Hiemstra *et al.* 1989). La Figure 1-10 décrit la structure de l'interphase pour les différents types de modèles à 2 pK : (White *et al.*) (Figure 1-10 A), (MCD) (Figure 1-10 B) et (MTC) (Figure 1-10 C).

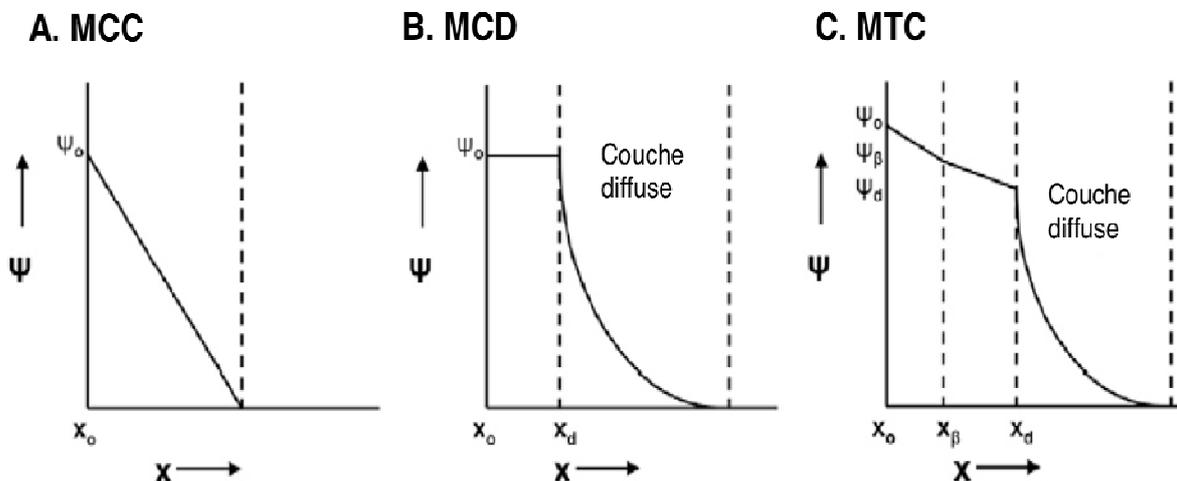
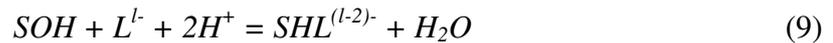
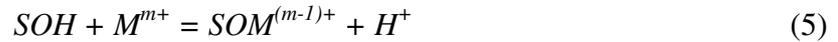


Figure 1-10 : Structure de l'interphase dans les modèles à 2pK. (A) Modèles à capacitance constante (White *et al.*), (B) Modèles de la couche diffuse (MCD), (C) Modèles de la triple couche (MTC). (Goldberg *et al.* 2007) modifié

Dans les MCC et MCD tous les complexes de surface sont des complexes de sphère interne c'est-à-dire qu'il n'y a pas de molécule d'eau entre l'ion adsorbé et le groupe fonctionnel à la surface du minéral (Figure 1-11) ; ces complexes sont situés dans un même plan (plan 0). Le MCD inclut l'existence d'une couche de diffusion au sein de laquelle les contre ions sont attirés par la surface minérale chargée mais restent dans la phase liquide.

1.3.2 Réactions chimiques modélisant les complexes de sphère interne

Les réactions chimiques prises en compte dans les modèles de complexation de surface pour les complexes de sphère interne incluent les réactions (3) et (4) et les suivantes :



où M représente un ion métallique de charge $m+$ et L représente un ligand anionique de charge $l-$. Les ions métalliques et ligands anioniques peuvent se fixer soit sur un site (équations 5 et 7) soit sur plusieurs sites (équations 6 et 8). Les équations (5) à (7) ont été définies pour les MCC, dans les MCD l'équation (9) remplace l'équation (8) dans la mesure où les complexes d'un anion sur plusieurs sites ne sont pas considérés.

Les MTC introduisent la notion de complexes de sphère externe (une molécule d'eau entre l'ion adsorbé et la surface) dans le plan β situé entre le plan de la surface et la couche de diffusion (Figure 1-11).

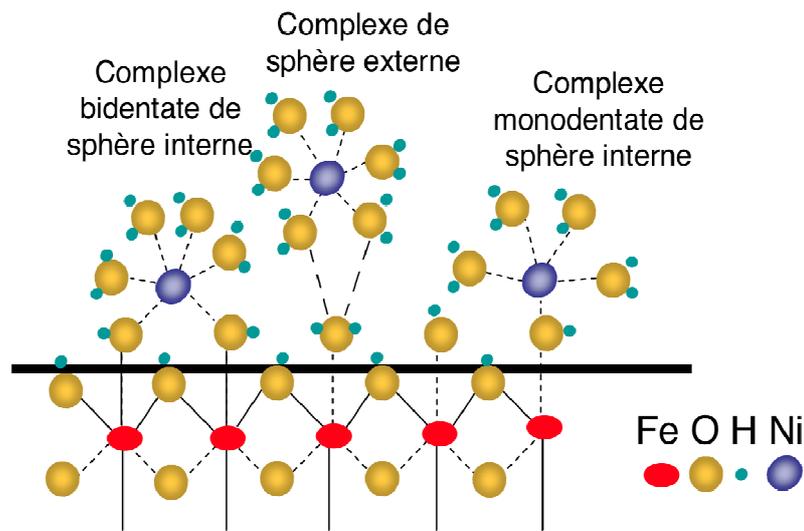


Figure 1-11 : Configuration des complexes de sphère externe et interne, exemple du nickel (Manceau et Hanjalić 2002; Goldberg et al. 2007)

En sachant que pour l'échange ionique l'ion échangé garde également sa sphère d'hydratation, il est fréquent dans la littérature d'observer une confusion entre complexation de sphère externe et échange ionique (Manceau et Hanjalić 2002). Généralement le terme de complexe de sphère externe est employé lorsqu'on utilise les modèles de type MTC pour les complexes qui se forment entre les plans x_β et x_d (Figure 1-10 C). Dans le cadre de cette thèse on utilise un modèle de type MCD avec un seul type de complexe formé dans la couche de

diffusion. Le terme de complexation de sphère externe sera donc assimilé à celui d'échange ionique, la complexation englobant ainsi la complexation de sphère interne et l'échange ionique. Au pH des solutions naturelles, la plupart des constituants du sol présentent une charge négative. Les interactions ont donc été quantifiées en termes de capacité d'échange cationique qui correspond à la quantité de charge négative susceptible de fixer des cations. Cette capacité d'échange est généralement exprimée en cmol de charge par kg de solide. Pour un site mono chargé négativement (X), la réaction d'échange impliquant les cations N^{n+} et M^{m+} s'écrira :



Cette réaction est caractérisée par une constante thermodynamique généralement appelée constante d'échange :

$$K_{N^{n+}/M^{m+}} = ((XmM)^n (N^{n+})^m) / ((XnN)^m (M^{m+})^n) \quad (11)$$

où (i) représente l'activité de l'espèce i .

Cette théorie a été largement appliquée pour décrire le comportement macroscopique d'ions majeurs aux interfaces de solides complexes tels que les roches ou les sols. Par exemple, ce modèle a été utilisé en agronomie pour évaluer et prédire le comportement des nutriments et des produits phytosanitaires dans les sols. Ce modèle, bien que développé à l'origine pour des solides ayant une charge fixe, a été étendu à des solides possédant une charge variable avec le pH. Néanmoins, il ne permet ni d'interpréter les propriétés électrocinétiques des particules en suspension, ni les données structurales obtenues, à l'échelle atomique, par spectroscopie. Comme pour les MCS, les équilibres d'échange ionique sont inclus dans les modèles de spéciation au moyen d'équations d'action de masse et de balance molaire pour les sites d'échanges. La plupart des modèles permettent la coexistence de plusieurs sites d'échange en équilibre dans la phase aqueuse. Cette approche utilise des expressions d'action de masse basées sur des demi-réactions entre les espèces aqueuses et un site d'échange fictif inoccupé (Appelo et Postma 1993) pour chaque échangeur (équation (10)).

1.3.3 Etablissement des mécanismes d'adsorption des ions

Le choix du type de modèle d'adsorption à utiliser implique la connaissance du mécanisme d'adsorption mis en jeu pour chacun des ions étudiés (sphère externe / sphère interne, monodentate / bidentate). Ces mécanismes doivent être mis en évidence par des études expérimentales indépendantes. Les techniques de spectroscopie sont les techniques les plus utilisées pour décrire la structure des complexes de surface. Notamment, la surface des oxydes et des phyllosilicates a été étudiée par plusieurs de ces techniques incluant la spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS), la spectroscopie infra rouge (IR), la diffraction de rayon X (DRX), la spectrométrie photoélectronique de rayons X (XPS) et la réflectivité de Rayons X

(RRX) (Brown *et al.* 1989; Poinsignon *et al.* 2004; Juillot *et al.* 2006; Rusch *et al.* 2010). Une unique technique ne peut pas permettre d'avoir une description complète de la surface ou des espèces de surface mais c'est bien le croisement des données obtenues par les différentes méthodes qui permet d'avoir une idée complète de la configuration des complexes de surface. Des méthodes indirectes comme l'étude du point de charge nulle ou la dépendance de l'adsorption avec la force ionique de l'électrolyte ou encore la mesure de la variation de chaleur induite par le phénomène d'adsorption, permettent également d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption.

1.3.4 Paramétrage des modèles thermodynamiques de spéciation de surface

Une des phases les plus importantes de l'utilisation des modèles thermodynamiques est la détermination de la valeur des principaux paramètres caractérisant le modèle. Les deux paramètres les plus importants sont :

- La densité de sites de surface
- Les constantes de complexation de surface

Concernant le nombre de sites de surface, les méthodes les plus fréquemment utilisées sont l'échange au tritium, le titrage potentiométrique ou l'adsorption de fluorure. Les densités les plus importantes sont obtenues avec l'échange au tritium. Pour permettre une standardisation des MCS une valeur fixe de densité de sites pour tous les minéraux de 2,31 sites nm⁻² avait été recommandée par Davis *et al.* (1990) et de 10 sites nm⁻² par Hayes (1991). Il faut garder à l'esprit que l'incertitude sur la densité de sites de surface est une des limites majeures de la standardisation des modèles de complexation de surface (Goldberg 1991).

Les valeurs des constantes de complexation peuvent être obtenues expérimentalement en ajustant les données expérimentales à des courbes d'adsorption en fonction du pH ou des isothermes d'adsorption. Ces optimisations peuvent être réalisées avec des programmes informatiques comme PHREEQC (Parkhurst et Appelo 1999) ou FITEQL (Herbelin et Westall 1996). Dzombak et Morel (1990) ont réalisé une compilation critique des données disponibles concernant l'adsorption de différents anions et cations sur les oxydes de fer hydratés pour le MCD. Dans la construction de cette base de données, certains des paramètres du modèle comme la surface spécifique et la densité de site ont été fixés et les données optimisées pour obtenir les constantes de fixation de 12 cations métalliques et 12 anions. Cette étude forme la base de données par défaut des modèles géochimiques comme PHREEQC ou MINTEQA2 (Allison *et al.* 1990).

En définitive les valeurs des paramètres des MCS sont connues de manière imparfaite et en pratique ils ont eu tendance à être utilisés comme des paramètres généraux ajustés à des données particulières. Etant donné le nombre de paramètres impliqués cela mène dans la plupart des cas à plusieurs possibilités d'ajustement aux données expérimentales. De plus, de

part les différences fondamentales dans la manière dont les modèles traitent l'interphase solide-solution et la tendance à utiliser les paramètres non standardisés des modèles spécifiques, il est souvent difficile de comparer la performance des différents modèles pour un jeu de données spécifique (van der Lee et Lomench 2004; Goldberg et al. 2007). Pour ces raisons, la caractérisation de la (ou des) surface(s) d'adsorption (constantes d'adsorption et densité de sites de surface) pour une étude donnée est une étape fondamentale afin de pouvoir sélectionner de manière avertie les paramètres du modèle les plus à même à refléter la dynamique des éléments dans les systèmes naturels.

1.3.5 Application des modèles de complexation de surface

Les modèles mécanistes ont été appliqués à un grand nombre de systèmes que ce soit des phases minérales simples ou des systèmes minéraux complexes. Concernant les phases minérales simples, le modèle de la couche diffuse a été utilisé pour décrire l'adsorption de différents éléments métalliques incluant Ni, Cr, Cu, Al, Co, Ca sur une grande diversité de phases solides (oxydes de fer, de manganèse, d'aluminium, minéraux argileux, ...) (Benedetti *et al.* 1995; Wen *et al.* 1998; Tonkin *et al.* 2004).

Concernant l'adsorption sur des mélanges de minéraux, deux types d'approche sont possibles :

- **L'approche d'additivité des composants (AC)** qui consiste à considérer que la réactivité de l'ensemble des minéraux est la somme des réactivités de tous les composants (Honeyman 1984).

- **L'approche générique (G)** où l'on considère que le mélange de minéraux est trop complexe pour être décomposé en plusieurs minéraux de réactivité indépendante. La réactivité du système est donc représentée par différents groupes fonctionnels génériques reflétant les propriétés de l'ensemble des phases minérales présentes (1998; Davis et al. 2004). L'inconvénient majeur de ce type d'approche est que les résultats de modélisation ne sont valables que pour une étude donnée et non transposables à d'autres systèmes. Cependant il est souvent difficile, voire impossible, notamment pour les sols, de pouvoir décomposer le solide en plusieurs phases minérales indépendantes, afin d'appliquer l'approche d'additivité des composants.

Que ce soit par l'une ou l'autre des approches, peu d'études ont été réalisées sur l'application des modèles thermodynamiques à des systèmes complexes comme les sols. Buekers et al. (2008) ont utilisé une approche d'additivité des composants pour modéliser l'évolution des concentrations en Cd, Ni et Cu dans 28 sols pendant 850 jours après les avoir préalablement contaminés. Ils ont pu mettre en évidence que les prédictions des concentrations obtenues grâce au modèle WHAM, basées sur les concentrations totales en éléments, s'avéraient trois à sept fois plus importantes que les valeurs mesurées alors que les résultats de modélisation

prenant en compte uniquement la fraction isotopiquement échangeable des métaux donnaient des résultats beaucoup plus proches des valeurs expérimentales.

Enfin, le principal avantage des modèles thermodynamiques de spéciation de surface est leur caractère générique (Goldberg et al. 2007). En effet, ces modèles, en définissant:

- l'effet de la charge aussi bien au niveau de l'ion adsorbé qu'au niveau de la surface d'adsorption sur la réaction d'adsorption,

- une structure thermodynamique pour décrire les réactions d'adsorption des contaminants,

- des constantes thermodynamiques d'adsorption incluses dans un réseau de réactions décrivant un équilibre géochimique pouvant être couplé à des modèles de transport réactif, permettent de définir un système réactionnel pour toute une gamme de conditions chimiques (pH, pE, concentrations...) sans avoir à ajuster les paramètres du modèle. Enfin, cette approche peut, dans certains cas, requérir moins de paramètres que l'approche empirique pour rendre compte des hétérogénéités physiques et chimiques du milieu.

2. Modélisation de transport réactif de Ni

2.1 Essais de modélisation du transport réactif de Ni

La plupart des essais de modélisation du transport de nickel dans des résidus miniers concerne surtout les mines de sulfate de nickel sujettes aux problématiques de drainage minier acide (Runkel et Kimball 2002; da Silva *et al.* 2009; Marques *et al.* 2010; Tan *et al.* 2010). La littérature concernant la modélisation du transport réactif de Ni - et plus généralement d'éléments en traces métalliques - en milieu insaturé demeure cependant globalement assez réduite. Ceci peut être relié à un manque d'outils informatiques susceptibles d'intégrer à la fois des flux et des réactions géochimiques dans plusieurs phases différentes, mais aussi à la difficulté d'obtention de jeux de données *in situ* ou expérimentaux pour comparer et valider les résultats modélisés. C'est pourquoi la majorité des travaux les plus récents sur le développement de modèles de transport réactif en conditions insaturées dans des résidus miniers ont considéré des conditions aux limites et des propriétés thermo-hydrauliques constantes en fonction du temps (Lefebvre *et al.* 2001). Les études ayant pris en compte la variabilité des conditions aux limites ou des propriétés thermo hydrauliques ont considéré des problèmes de transport réactif simplifiés en ne considérant, par exemple, qu'une espèce minérale pour décrire le milieu poreux (da Silva et al. 2009). Si ces études ont pu mettre en évidence l'intérêt de l'étude couplée des processus chimiques et physiques dans la prédiction du transport de nickel elles ont également fait ressortir les lacunes persistantes des modèles actuels pour obtenir des données reflétant la dispersion sur site.

Brown et al. (1998) ont ainsi mis en évidence l'important travail restant à réaliser pour pouvoir prendre en compte la cinétique des réactions dans les modèles de transport. Zhu et al.

(2001) ont démontré l'importance de la définition précise des phases minérales dans les conditions initiales du modèle afin de pouvoir rendre compte de la réactivité d'un milieu. De la même manière, les résultats de modélisation du transport de bore de Vaughan et al. (2004) avec le logiciel UNSATCHEM sont restés insatisfaisants à cause d'un manque de données concernant la variabilité spatiale de l'infiltration. Enfin, Nitzsche et al. (2000) ont travaillé sur les incertitudes liées aux bases de données réactionnelles des modules de spéciation, mettant en évidence une grande variabilité dans les échelles de temps de dispersion calculés selon les bases de données utilisées.

Malgré la validation sur site de certaines de ces modélisations, les modèles de transport réactif manquent encore d'application à des systèmes grandeur nature pour conclure sur leur efficacité aussi bien au point de vue de l'impact des changements d'échelle que sur la représentation des hétérogénéités chimiques et physiques que peuvent présenter les milieux naturels. De plus, il a souvent été démontré que sans ajustement des paramètres des modèles, les données observées et celles calculées par les modèles diffèrent considérablement.

2.2 Diversité des modèles de transport réactif

Les modèles de transport réactif peuvent être divisés en deux groupes majeurs : ceux comportant leur chimie spécifique et les modèles plus généraux (Šimůnek *et al.* 2003).

Les modèles comportant leur propre chimie sont généralement restreints à certains systèmes chimiques (pour lesquels ils ont été créés) et par conséquent contraints à des applications très spécifiques. De plus, ces modèles utilisent le plus souvent des coefficients de partition solide-solution empiriques qui ne prennent pas en compte l'aspect thermodynamique des réactions ayant lieu dans l'interphase solide – solution. Cependant ils sont souvent plus faciles à utiliser et plus rapides que les modèles plus généraux et ont eu tendance à être utilisés dans un grand nombre d'études. Les modèles qui simulent le transport d'ions majeurs comme UNSATCHEM (Simunek et Suarez 1994; Šimůnek *et al.* 1996) ou LEACHM (Wagenet 1989) sont typiquement des exemples de modèles avec chimie spécifique. Ces modèles considèrent le plus souvent le transport d'ions majeurs et les réactions dans lesquelles ils sont mutuellement impliqués comme la complexation, l'échange ionique et la précipitation / dissolution.

Les modèles dits « généraux » laissent à l'utilisateur beaucoup plus de liberté sur le choix de systèmes chimiques particuliers et permettent ainsi une plus large gamme d'applications. Les utilisateurs peuvent soit sélectionner des espèces et des réactions à partir de bases de données ou bien définir leurs propres espèces avec des propriétés et des réactions chimiques particulières. Ces modèles impliquent généralement la résolution des problèmes de transport et de chimie dans des étapes différentes et de manière itérative ou non. La plupart des codes de géochimie généraux sont limités au transport de solutés et aux réactions biogéochimiques alors que les flux d'eau doivent être calculés hors du code de transport réactif (e.g.,

PHREEQC (Parkhurst et Appelo 1999) ; CRUNCH (Steeffel 2000) ; PHAST (Parkhurst *et al.* 2004)). Une minorité des modèles permettent le calcul du champ de vitesse de manière interne.

Nous citons ici pour mémoire quelques-uns des codes les plus courants dans le domaine du transfert géochimique, avant de présenter ceux que nous avons choisis pour cette étude, HYDRUS et PHREEQC.

Le code de calcul IMPACT (Jauzein *et al.* 1989) couple un modèle de transport et des réactions d'équilibres chimiques. Il a notamment été plusieurs fois utilisé dans des investigations sur la complexation de surface (Papini *et al.* 1999). Il permet de prendre en compte l'existence d'un ou plusieurs sites réactifs de surface.

Le programme HYDROGEOCHEM (Yeh et Tripathi 1990) résout de façon itérative les équations en trois dimensions du flux de fluide, du transfert de chaleur et des réactions chimiques.

FITEQL est un programme conçu pour déterminer les valeurs optimales de constantes d'équilibre ou les concentrations totales en composants à partir de données expérimentales (Fish *et al.* 1986).

CHESS (« Chemical Equilibrium of Species and Surfaces » ; Van der Lee, 1993) est un modèle de spéciation spécifiquement développé pour la simulation de l'état d'équilibre de systèmes aqueux complexes. Il est complété par une interface graphique JCHESS. Il est orienté vers la composition de la solution que vers les espèces formées en surface.

Le modèle de transport réactif ou « hydrochimique » KIRMAT, a été développé à partir du modèle géochimique thermodynamique et cinétique KINDIS, en intégrant les principaux mécanismes de transport de masse: la convection, la dispersion hydrodynamique et la diffusion moléculaire (Gérard *et al.* 1998). KIRMAT permet de quantifier le transport réactif à partir d'une représentation en « double porosité ».

2.3 Choix de modélisation

Dans le cadre de cette thèse, nous avons adopté le formalisme des modèles à 2 pK qui prennent en compte une couche de diffusion (MCD). Dans cette optique, le code de calcul PHREEQC a été choisi pour prendre en compte les réactions de spéciation des éléments en solution et à l'interphase et plus particulièrement la base de données MINTEQ-v4 (Allison *et al.* 1990).

PHREEQC2 est un code géochimique permettant de modéliser le transport réactif de contaminants en une dimension en régime saturé. Depuis sa conception, ce modèle a été appliqué avec succès à la simulation de la migration de contaminants métalliques dans de nombreux systèmes (Brown *et al.* 1998; Postma et Appelo 2000; Zhu et Burden 2001; Zhu *et al.* 2003; Hanna *et al.* 2009).

Récemment, le logiciel HYDRUS 1D a été couplé au code géochimique PHREEQC2 pour créer un nouvel outil de simulation : HP1 (Šimůnek *et al.* 2006; Šimůnek 2007; Jacques *et al.* 2008). Ce nouveau code contient les modules permettant la simulation d'un flux hydrique dans des milieux variablement saturés, le transport de nombreux composés, la prise en compte de réactions biogéochimiques et de leur cinétique éventuelle et le transport de chaleur. HP1 constitue une extension significative des programmes individuels HYDRUS 1D et PHREEQC puisqu'il conserve leurs caractéristiques et capacités respectives originales.

Le code utilise en effet l'équation de Richards pour simuler des flux hydriques en milieux poreux variablement saturés et les équations d'advection dispersion pour le transport de solutés et de chaleur. Le programme HP1 peut maintenant également simuler une large gamme de réactions biogéochimiques dans l'eau à basse température incluant des interactions avec des phases minérales, des gaz, des surfaces d'adsorption basées sur des équilibres thermodynamiques. La version actuelle d'HP1 est limitée à une version 1D et ne considère pas les réactions d'oxydoréduction, de complexation de surface et de diffusion des composants dans la phase gazeuse. Ces réactions devraient être prises en compte dans les versions en cours de finalisation. Jacques *et al.* (2005) et Šimůnek *et al.* (2006) ont démontré la versatilité de HP1 sur plusieurs exemples comme le transport de métaux lourds (Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+}) sujets à diverses réactions d'échanges cationique ; le transport de métaux lourds dans un milieu présentant un complexe d'échange cationique dépendant du pH, l'infiltration d'une solution hyperalcaline dans un échantillon argileux ou encore le transport insaturé à long terme de cations majeurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+}) et de métaux lourds (Cd^{2+} , Zn^{2+} , and Pb^{2+}) dans un profil de sol.

HYDRUS étant un logiciel susceptible de modéliser du transport en 3D, on peut supposer que le couplage avec PHREEQC (modèle HP1) pourra également être réalisé sur les versions 2D et 3D d'HYDRUS.

Ainsi, malgré une utilisation répandue dans les études de risques environnementaux, de nombreuses études ont montré la difficulté des modèles empiriques à refléter le fonctionnement de systèmes naturels. Même si des obstacles significatifs persistent pour pouvoir la considérer comme une discipline mûre, la modélisation mécaniste du transport réactif est un moyen actuel utilisé par les scientifiques pour comprendre des systèmes globaux à partir de données spécifiques. Beaucoup de scientifiques considèrent encore cette discipline comme un outil d'ingénierie et ne reconnaissent pas le potentiel qu'offre ce type de discipline à intégrer la science fondamentale dans la compréhension des systèmes naturels complexes. Nous avons pu mettre en évidence dans cette partie l'impact qu'a pu avoir la modélisation du transport réactif sur la compréhension de la rétention de polluants métalliques en surface. Cette discipline continue à évoluer notamment dans la modélisation de la structure des pores du sol ou pour comprendre l'effet de l'échelle dans le couplage des processus géochimiques, biologiques et de transport. De plus, des verrous à l'application de ce type de modélisation restent encore à lever comme la non-conformité souvent citée entre les vitesses réactionnelles

mises en évidence en laboratoire et sur le terrain ou la variabilité des bases de données des modules de spéciation. Finalement le réel rôle de la modélisation du transport réactif vient de sa capacité à intégrer les résultats de recherche fondamentale pour fournir un outil qui lie ensemble les processus se déroulant dans des environnements naturels complexes.

Le modèle HP1 a été choisi pour modéliser le transport réactif du nickel dans les stériles miniers ultramafiques car :

- **il permet d'intégrer une approche thermodynamique de la spéciation à la surface des solides grâce à l'utilisation du code de calcul PHREEQC,**
- le code de calcul PHREEQC est largement utilisé dans la communauté scientifique
- il permet d'envisager la modélisation en conditions insaturées grâce au couplage du code de calcul PHREEQC avec le module HYDRUS (HP1),
- il permet d'envisager à long terme de modéliser le transport réactif de nickel dans les stériles miniers ultramafiques en 2 et 3 dimensions (Šimůnek *et al.* 2008).

IV Spéciation du nickel en solution et à l'interphase solide-solution

La fraction de nickel hydrosoluble est déterminante dans l'étude des risques écotoxicologiques car elle correspond à la quantité de Ni mobile, rapidement disponible pour l'ensemble des organismes vivants. Dans les sols non contaminés, la gamme de concentrations en Ni dans la solution varie de quelques $\mu\text{g l}^{-1}$ à une centaine de $\mu\text{g l}^{-1}$. Dans les sols à forte teneur en Ni (sols ultramafiques ou pollués), les teneurs en Ni peuvent être environ 100 fois supérieures aux concentrations rencontrées dans les sols naturels non ultramafiques et peuvent alors atteindre jusqu'à 3 mg l^{-1} (Anderson 1973).

1. Stabilité du Ni en solution aqueuse

Le nickel a été découvert en 1751 par Cronstedt à Stockholm (Suède), c'est un élément chimique du groupe VIII appartenant à la série des éléments de transition. Le nickel possède 2 états d'oxydation : +2 et +3 mais seule la forme +2 est stable dans les conditions de la surface terrestre. La forme du nickel la plus stable en solution est l'ion divalent Ni^{2+} sous sa forme hexahydratée $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (Baes et Mesmer 1976). Pour une concentration de 10^{-2} M (587 mg l^{-1}) la forme cationique prédomine dans l'eau pour des pH inférieurs à 7, mais cette prédominance tend à diminuer lorsque le pH et l'activité de certains ligands (e.g. OH^- , CO_3^{2-}) augmentent (Uren 1992). Au-delà de ce pH on observe la précipitation de Ni sous forme $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Le diagramme de la Figure 1-12 présente la spéciation du nickel pour une concentration en solution de 1 mg l^{-1} ($1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), concentration qui est de l'ordre des concentrations observables dans les sols ultramafiques (maximum de 3 mg l^{-1}) ; pour des concentrations inférieures, la limite de solubilité du Ni serait décalée à des pH supérieurs à 7

et inversement pour des concentrations plus importantes. Ainsi dans les sols développés sur serpentine, le nickel en solution se présente principalement sous la forme Ni^{2+} .

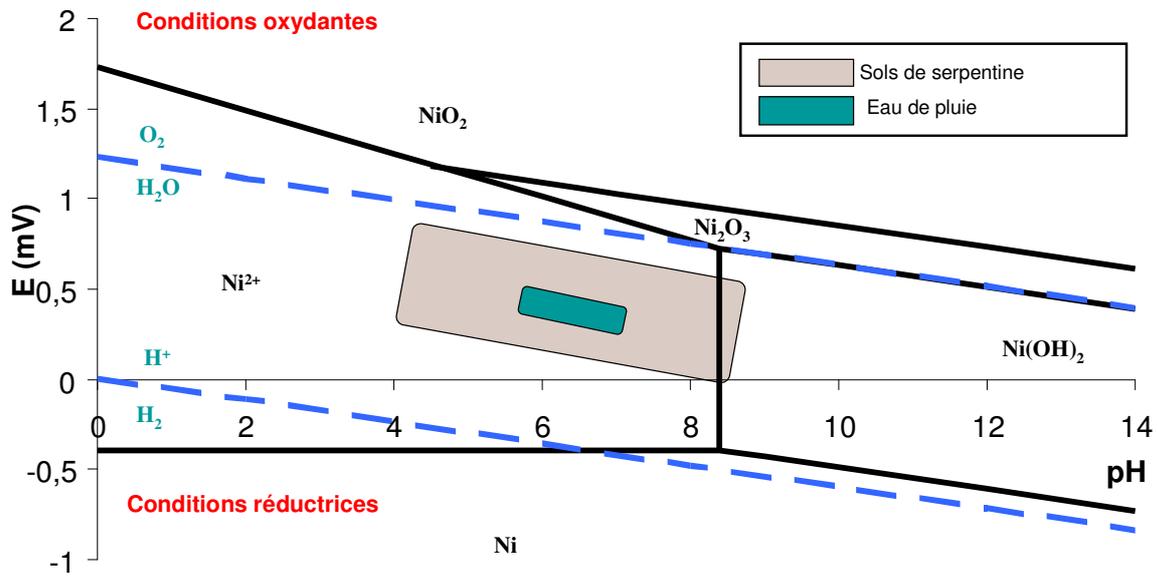


Figure 1-12 : Diagramme de Pourbaix du nickel : $C_0 = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (1 mg L^{-1})

La mise en contact de la solution avec l'atmosphère introduit la formation de complexes, majoritairement de type $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ pour des pH supérieurs à 8 (Figure 1-13). Il faut noter que dans le sol, la pression partielle en CO_2 peut être plus élevée que dans l'air ($p\text{CO}_2 = 0,01$ à $0,03 \text{ atm.}$) du fait de la respiration racinaire et microbienne ce qui peut entraîner l'apparition des espèces carbonatées du Ni à des pH inférieurs à 8. Dans les sols de Nouvelle Calédonie il a ainsi été montré que 37 % du nickel en solution était sous forme de complexes NiHCO_3 pour un pH mesuré dans le sol de 6,0 (Becquer *et al.* 2010).

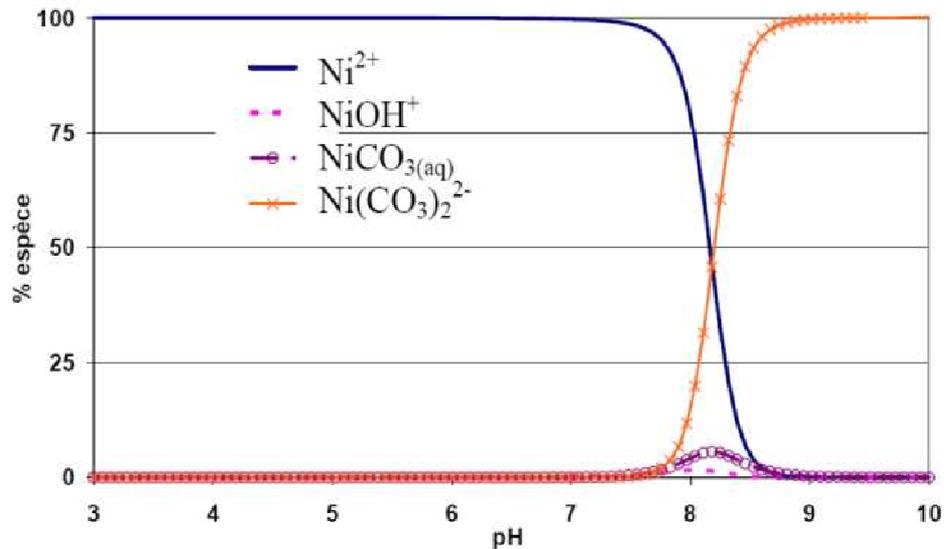


Figure 1-13 : Diagramme de distribution des espèces nickélifères d'une solution ($\text{Ni} = 0,02 \text{ M}$) en contact avec l'atmosphère

La solution du sol peut également contenir une variété de ligands organiques (citrate, malate, histidine, etc.) ou inorganiques (nitrate, sulfate, chlorure) susceptibles de se complexer avec le nickel et de modifier sa spéciation en solution (McGrath et Smith 1990; Uren 1992). Le Tableau 1-1 ci-dessous présente les principales réactions pouvant avoir lieu avec le nickel dans la solution du sol (et les constantes des réactions associés), susceptibles de modifier sa spéciation.

Tableau 1-1 : Principaux complexes du nickel et constantes de formation

Complexant	Complexe(s) solubles majeur(s) formé(s)	Constante de formation (log K)
<i>Complexants inorganiques</i>		
CO_3^{2-}	NiHCO_3^+ $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	12,4 (b) 10,11(b)
Cl^-	NiCl^+	0,408(b)
SO_4^{2-}	NiSO_4	2,3(b)
NO_3^-	NiNO_3^+	0,4(b)
<i>Complexants organiques</i>		
Acetate	$\text{Ni}(\text{Acetate})_2$	2,1(b)
Citrate	$\text{NiH}_2(\text{Citrate})^+$	13,3 (a)
	$\text{NiH}(\text{Citrate})_2^{3-}$	14,9 (b)
EDTA	$\text{NiH}(\text{EDTA})^-$	23,6(b) 11,56(c) 24,0 (d)
	NiEDTA^{2-}	20,4(d)

(a) (Smith et Martell 1989)

(b) Base de données PHREEQC MINTEQ v4.dat 2005

(c) Base de données PHREEQC minteq.dat 2005

(d) (Morel et Hering 1993)

2. Mise en contact du nickel avec une phase solide

L'altération chimique des phases minérales primaires porteuses de nickel contenues dans les matériaux ultramafiques constitue la première source de Ni dans les sols (Uren 1992). Les teneurs en Ni dans les sols vont ainsi dépendre fortement des processus pédogénétiques impliqués et de la composition initiale de la roche mère. Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, l'altération des roches ultramafiques peut être décomposée en deux stades, une première phase, suite à l'altération en condition de faible drainage de minéraux riches en silicate de magnésium, aboutissant à la formation de matériaux enrichis en phyllosilicates, puis, dans un deuxième temps, la lixiviation de silice et magnésium entraînant la formation d'oxydes de fer. Les stériles miniers étant majoritairement constitués de produits d'altération, phyllosilicates et oxydes de fer vont ainsi être les deux principales phases solides avec lesquelles le nickel sera amené à interagir dans ces matériaux. Afin de comprendre les interactions existantes entre le nickel et ces phases il est essentiel de les caractériser.

2.1 Phyllosilicates

2.1.1 Structure des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des oxy-hydroxydes c'est-à-dire des composés cristallins dans lesquels les cations (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} pour les plus fréquents) sont associés aux anions O_2^- et qui contiennent des radicaux $(\text{OH})^-$.

Dans le réseau cristallin des phyllosilicates les cations se situent **au centre des tétraèdres** (coordinaance 4), **des octaèdres** (coordinaance 6) et **éventuellement des polyèdres à 12 sommets**. Ils sont liés aux anions (O) par des liaisons ioniques partiellement covalentes (longueur liaison cation-anion < somme des rayons ioniques). Les trois types de cations forment des plans cationiques intercalés entre les plans anioniques :

- Coordinaance 4 : Si^{4+} , Al^{3+} au centre de tétraèdres et qui vont former une couche tétraédrique (Robinson *et al.*) dans la structure cristalline.
- Coordinaance 6 : deux types de cations au centre des octaèdres qui vont former une couche octaédrique (Robinson *et al.*) dans la structure cristalline :
 - trivalents : Al^{3+} et Fe^{3+}
 - divalents : Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} .

La taille des octaèdres varie selon qu'ils sont occupés par un cation divalent ou trivalent. Si chaque octaèdre renferme un cation divalent on parle de **couche trioctaédrique** et si deux octaèdres sur trois renferment un cation trivalent on parle de **couche dioctaédrique**.

- Coordinaance 12 : Ces cations se situent dans les **espaces interfoliaires** et forment un plan cationique. Ils sont généralement de grande taille et peuvent être monovalents (K^+ , Na^+) ou

bivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Les cations interfoliaires sont rattachés à deux feuillets consécutifs dont ils compensent les charges négatives en formant des complexes de sphère externe. Les phyllosilicates sont formés de l'assemblage d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique (**type 1/1 : kaolinite – serpentine**) ou deux couches tétraédriques avec une couche octaédrique (**2/1 : talc – mica – montmorillonite**) (Figure 1-14). Suivant que le feuillet 1/1 ou 2/1 est électriquement neutre ou possède une charge négative, la structure cristalline n'aura pas, ou possédera, une couche interfoliaire (Bouchet *et al.* 2000).

2.1.2 Réactivité

Un nombre important de travaux a été consacré à la sorption de cations métalliques sur les minéraux argileux à température ambiante. A cette température, les données de sorption sur les minéraux argileux sont généralement interprétées par trois mécanismes différents agissant séparément ou simultanément :

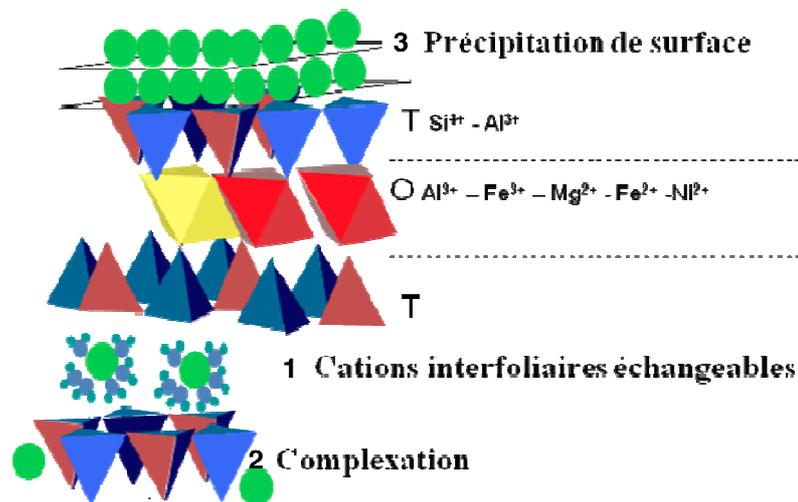


Figure 1-14 : Structure de la smectite et principales localisations des cations métalliques.

-L'échange ionique, aussi appelé complexation de sphère externe ou physisorption (Figure 1-14 1), qui correspond à une compétition entre le cation considéré et le cation de l'électrolyte sur les sites d'échange (X) (Tableau 1-2). Ce mécanisme, qualifié de non spécifique, est majoritaire à faible pH et pour des forces ioniques relativement faibles ($I < 0,1 \text{ M}$). La mesure de la quantité de ces sites à la surface d'une montmorillonite donne des valeurs comprises entre 22 et 1049 mmol de sites par kg de solide avec des valeurs principales autour de 800 mmol de sites par kg de solide (soit $80 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ de solide) (Tableau 1-2). La majorité des données de sorption obtenues pour des cations monovalents, tel que le césium, est généralement interprétée grâce à ce seul processus.

Tableau 1-2: Densités de sites de surface de complexation de sphère interne (sites AlOH et SiOH) et externe (sites X) déterminées à la surface de la montmorillonite

Modele	Sites	Densité de sites (mmol kg ⁻¹)
(Gaskova et Bukaty 2008)	AlOH	30
	SiOH	60
	X	900
(Stadler et Schindler 1993)	AlOH	59,8
	SiOH	35,5
(Zysset et Schindler 1996)	X	44
	AlOH	15
(Bradbury et Baeyens 1997) (a) (b)	SsOH	2
	SwOH	80
(Kraepiel <i>et al.</i> 1999) (a)	X	1020
	SOH	28
(Avena et De Pauli 1998) (a)	X	796
	SOH	41,4
(Tombácz et Szekeres 2006)	X	700-1000
	AlOH	30
(Ikhsan <i>et al.</i> 2005) (a)	X	1048,75
	SOH	56,92
(Tertre <i>et al.</i> 2006)	X	871,2
	SiOH	81,6 (2,04 sites nm ⁻²)
	AlOH	40,8 (1,02 sites par nm ⁻²)
(Rozalén <i>et al.</i> 2009)	X	1000 (0,78 sites nm ⁻²)
	SiOH	33 (3,16 sites nm ⁻²)
	AlOH	37 (3,55 sites nm ⁻²)

(a) Dans certaines études, les sites de complexation de sphère interne aluminols (*AlOH*) et silanols (*SiOH*) ne sont pas différenciés et le symbole *SOH* désigne la somme des deux types de sites.

(b) Bradbury et Bayens (1997) ont distingué dans leur étude trois types de sites de complexation de sphère interne (la lettre S représentant la somme des sites silanols et aluminols) avec des sites possédant une forte affinité pour les cations (*SsOH* (*s* = *strong*)) et d'autres possédant une plus faible affinité (*SwOH* (*w* = *weak*)).

- La complexation de surface aussi appelée complexation de sphère interne ou chemisorption (Figure 1-14 2), fortement dépendante du pH, qui correspond à une adsorption spécifique ou complexation de sphère interne en bordure des feuillets. Les deux principaux sites de complexation sont constitués par les groupements silanols (*SiOH*) et aluminols (*AlOH*). La détermination du nombre de sites de complexation des montmorillonites par titrage potentiométrique donne des valeurs comprises entre 33 mmol kg⁻¹ et 81,6 mmol kg⁻¹ pour les sites silanols et entre 30 mmol kg⁻¹ et 60 mmol kg⁻¹ pour les sites aluminols (Tableau 1-2). Le nombre de sites silanols est le plus souvent supérieur à celui des sites aluminols.

-La précipitation de surface (Figure 1-14 3), qui se produit à l'interphase solide liquide lorsque les sites de complexation périphériques sont saturés (Stumm et Sulzberger 1992). La sorption de Ni sur les minéraux de type phyllosilicates peut en effet amener à la néoformation

de nouveaux phyllosilicates nickélicifères (Charlet et Manceau 1994; Dahn *et al.* 2002) ou à la formation d'hydroxydes doubles lamellaires Ni/Al (HDL) (Scheinost et Sparks 2000; Livi *et al.* 2009) et ceci en fonction des conditions de pH et de saturation en Si du milieu.

Un certain nombre d'études se sont intéressées à la détermination des constantes respectives de complexation de sphère externe et interne des cations métalliques à la surface de la smectite. Il demeure une grande variabilité dans les valeurs des constantes déterminées, que ce soit pour la complexation de sphère externe ou interne (Tableau 1-3).

Tableau 1-3: Constante de complexation de sphère externe et interne déterminées à la surface de la smectite

Type de réaction	Réaction	Log K
Protonation des sites périphériques	$\equiv\text{AlOH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{AlOH}_2^+$	5,1 (a) 5,5 (b)
	$\equiv\text{SiOH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{SiOH}_2^+$	6,22 (c)
	$\equiv\text{AlOH} \rightarrow \equiv\text{AlO}^- + \text{H}^+$	-8,5 (a) -7,5 (b)
	$\equiv\text{SiOH} \rightarrow \equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$	-7,9 (a) -7,9 (b) -7,9 (d) -6,8 (c)
	Sorption non spécifique de H^+	$\text{X}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{XH}$
Sorption non spécifique de Ni^{2+} / Métal Me^{2+}	$2\text{X}^- + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{X}_2\text{Ni}$	4,6 (e) 4,6 (f) 2,4 (c)
	$2\text{XNa} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{X}_2\text{Ni} + 2\text{Na}^+$	3,1 (d) 3,7 (e)
	$2\text{XNa} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{X}_2\text{Me} + 2\text{Na}^+$	3,5 (b)
Sorption spécifique de Ni^{2+} / Métal Me^{2+}	$\equiv\text{AlOH} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \equiv\text{AlONi}^+ + \text{H}^+$	-2.5 (f)
	$\equiv\text{SiOH} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \equiv\text{SiONi}^+ + \text{H}^+$	-0,1 (d) -3,16 (c)
	$\equiv\text{AlOH} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \equiv\text{AlOMe}^+ + \text{H}^+$ $\equiv\text{SiOH} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \equiv\text{SiOMe}^+ + \text{H}^+$	8,1 + 0,9 $\log^{\text{OH}}\text{K}$ (b) (1) 6,2 + 0,98 $\log^{\text{OH}}\text{K}$ (b) (1)

(a) (Tertre *et al.* 2006) (b) (Gaskova et Bukaty 2008) (c) (Gu *et al.* 2010) (d) (Bradbury et Baeyens 1997) (e) (Maes *et al.* 1976) (f) (Marcussen *et al.* 2009)

(1) $\log^{\text{OH}}\text{K}$ est la constante d'hydrolyse du métal Me^{2+} considéré

On remarque que globalement, au vu des constantes déterminées dans la littérature, les cations métalliques sont mieux fixés en complexation de sphère externe qu'en sphère interne. Il semble donc cohérent d'affirmer que la valeur de la capacité d'échange cationique d'un échantillon de smectite (mesurée par extraction à la cobaltihexamine par exemple) est une mesure de la quantité de cations complexés en sphère externe et interne.

2.2 Les oxydes

Cette classe de minéraux joue un rôle important dans la rétention du nickel dans les sols développés sur roche ultramafique, en effet de nombreuses études ont montré que la majeure partie du nickel total était associé à des goethites (Manceau et Calas 1983; Trolard et al. 1995; Becquer et al. 2006).

La présence de groupements fonctionnels hydroxyles à la surface des particules, confèrent aux oxydes une charge globale négative ou positive en fonction du pH. Le point de charge nulle des oxydes varie généralement entre 7 et 9 selon le type d'oxyde, leur conférant en général une charge nette positive au pH des sols.

2.2.1 La goethite

- Structure

La goethite est un oxyde de Fe (Baes III et Sharp) constitué d'unités octaédriques $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ arrangées en double chaîne. C'est l'un des minéraux les plus communs ; il se forme dans des conditions oxydantes et est caractéristique des altérations tropicales (Figure 1-15). La goethite se présente principalement en cristaux en forme de baguettes dont la longueur varie de quelques dizaines de nm à plusieurs μm . La surface spécifique des goethites peut varier entre 8 et $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Bonneville 2005). Selon le pH du milieu, la surface de la goethite peut être majoritairement chargée positivement (FeOH_2^+) ou négativement (FeOO^-) (Figure 1-15). Le pH pour lequel la charge de surface est globalement neutralisée est appelé le point de charge nulle (PCN) ; il est située à un pH de l'ordre de 8,7 (Figure 1-15).

- Réactivité

Bien que la charge nette soit généralement positive au pH des sols, favorisant ainsi la sorption des anions, la goethite adsorbe très efficacement les cations métalliques (Barrow *et al.* 1989; Dzombak et Morel 1990; Fischer *et al.* 2007). Ceux ci peuvent être retenus par la goethite de trois manières :

- Ils peuvent être adsorbés à la surface de la goethite et former des complexes de sphère interne monodentates FeONi^+ ou bidentates $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{Ni}$ dans le cas du nickel (Tableau 1-4). De par la structure de la goethite, la formation de ces complexes va être dépendante du pH du milieu ; en dessous de pH 5, le nickel ne pourra pas être adsorbé sur la goethite (Figure 1-15) (Marcussen et al. 2009).

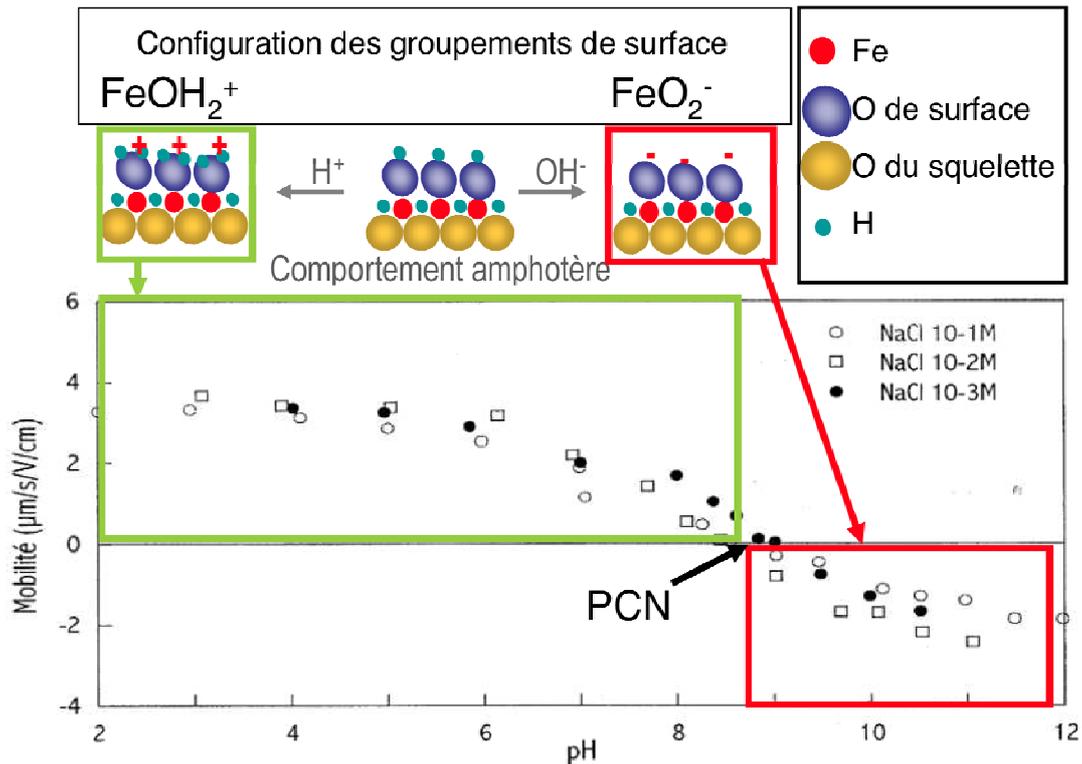


Figure 1-15 : Structure et réactivité de la goethite d'après Prélot et al. (2002) et cours de F. Thomas 2009

Comme le montre le Tableau 1-4, selon les réactions considérées, il existe une grande variabilité des valeurs des constantes de réaction. Ces constantes sont obtenues avec des rapports solide/solution différents (pouvant aller de 0,25 à 10) et Carvalho et al. (2008) ont montré que plus le rapport solide/solution est bas, plus le pourcentage de Ni adsorbé est grand. Ceci est relié à une accessibilité plus grande des sites de fixation dans des solutions diluées. Carvalho et al. (2008) ont ainsi montrés que pour une concentration initiale de Ni^{2+} de 10,8 mg/l, la quantité de nickel retenu par gramme de solide était de 2,14 mg/g pour un rapport solide/solution de 0,3 g/l et seulement de 1,32 mg/g pour un rapport solide/solution de 2,01 mg/l. Il est donc important pour la phase de modélisation d'avoir un jeu de données homogène ayant été déterminées dans les mêmes conditions expérimentales.

Tableau 1-4 : Structure et réactivité de la surface de la goethite vis-à-vis du nickel – principales réactions et constantes correspondantes

Type de site	Densité de sites	Modèle
FeOH	0,094 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ à 3,74 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	Dzombak et Morel (1990) DLM Surface : 600 m^2/g
FeOH	16,6 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	Sahai et Sverjensky (1997) DLM Surface : 600 m^2/g
Type de réaction	Réaction	Log K (K = 10 ^(logK))
Protonation de la surface	$\equiv\text{FeOH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{FeOH}_2^+$	7,1 (a) 7,29 (f) 6,99 \pm 0,38 (a)
	$\equiv\text{FeOH} \rightarrow \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-9,64 (a) -8,93 (f) (modèle à 2 sites) -10,2 (g) -9,7 \pm 0,45 (a)
Complexation du Ni ²⁺	$\equiv\text{FeOH} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \equiv\text{FeONi}^+ + \text{H}^+$	-0,35 (b) 0,37 (HfO-sONi+) (d) -2,5 (HfO-wONi+) (d) 0,15 (HfO-sONi+) (e) -2,5 (HfO-wONi+) (e) 0,46 (h)
	$2 \equiv\text{FeOH} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow (\text{FeO})_2\text{Ni} + 2\text{H}^+$	log (K _H) = -1,15 (c) (1) log (K _L) = -5,34 (c) (1)

(a) (Richter *et al.* 2005), (b) (Marcussen *et al.* 2009), (c) (Xu *et al.* 2006), (d) base de données minteq v4.dat, (e) base de données minteq, (f) (Dzombak et Morel 1990), (g) (Sahai et Sverjensky 1997), (h) (Buerge-Weirich *et al.* 2002)

(1) Deux constantes ont été définies correspondant à deux types de sites de fixation à la surface de la goethite : des sites de grande affinité (K_H) et de faible affinité (K_L)

- En cas de saturation des sites de complexation, il peut y avoir localement comme pour les phyllosilicates, la formation de précipités de surface de type Ni(OH)₂. L'adsorption sur les oxyhydroxides d'aluminium conduit également à la formation d'hydroxydes doubles lamellaires (Delacaille *et al.* 1995) qui peuvent jouer un rôle majeur dans l'immobilisation de Ni dans les sols et les sédiments continentaux et marins (Ford *et al.* 1999 ; Manceau *et al.* 2005).

- Ils peuvent être intégrés dans le squelette de la goethite par substitution du Fe³⁺ (e.g. Al³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺) (Cornell et Schwertmann, 1996).

- Dissolution

Les substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin de la goethite peuvent influencer le taux de dissolution du minéral (Schwertmann 1991). Par exemple, l'augmentation du taux de substitution du Fe par Al ou Cr tend à faire diminuer la tendance à la dissolution de la goethite (Jeanroy *et al.* 1991; Trolard *et al.* 1995). La présence de ligands organiques dans le milieu peut inversement faire augmenter le taux de dissolution de la goethite ; la présence par exemple d'EDTA ou d'oxalate dans le milieu est susceptible de favoriser la dissolution des oxydes de fer et d'aluminium par formation de complexes solubles Fe- ou Al-ligand (Furrer et Stumm 1986; Borggaard 1990). Ce taux de dissolution est par contre largement diminué dans le cas où l'EDTA est complexé avec des métaux, il diminue dans l'ordre suivant : EDTA >> CaEDTA > PbEDTA > ZnEDTA > CuEDTA > Co(II)EDTA > NiEDTA (Nowack et Sigg 1996).

2.2.2 Les oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse sont des composés d'unités octaédriques $Mn(O,OH)_6$ formant une structure en feuillets et pouvant se former pendant l'altération des roches ultramafiques. Le nickel peut être intégré dans les oxydes de manganèse au niveau des sites octaédriques. Dans les asbolanes de Co et de Ni, le Ni peut former des couches $Ni(OH)_2$ en alternance régulière avec des couches MnO_2 et éventuellement des couches $CoOOH$ ou $Co(OH)_3$ (Manceau *et al.* 1987; Manceau *et al.* 1992).

2.3 La matière organique

L'effet de la matière organique (MO) sur la mobilité du nickel est difficile à prévoir car il dépend à la fois des conditions physico chimiques du milieu et de la nature et de la quantité de MO présente dans le milieu (Kataba-Pendias et Pendias 2001). D'une manière générale, le Ni a une forte affinité avec la MO du sol (Juste *et al.* 1995; Yin *et al.* 2002). Les travaux de Misra et Pande (1974) ont montré que l'apport de MO dans le sol conduisait à la solubilisation du Ni au cours des premiers jours de sa décomposition, du fait de la production d'acides organiques complexant le Ni. D'autre part, Tyler *et al.* (1982) ont montré au contraire la plus faible extractabilité du Ni d'un sol par HCl 0,1M en présence de matière organique. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que la matière organique dans le sol peut se décomposer en deux groupes de substances qui vont avoir une influence différente sur la mobilité du nickel, on distingue ainsi :

- Les exsudats libérés par les racines des plantes qui peuvent jouer un rôle dans la régulation de l'activité microbienne ou agir directement sur les processus rhizosphériques conduisant à une augmentation du prélèvement et de l'assimilation des nutriments par les plantes (Dakora et Phillips 2002). Parmi les substances constituant les exsudats racinaires, les

acides organiques (acide citrique, malique,...) sont des composés solubles qui peuvent, d'une part complexer le Ni adsorbé sur les phases minérales, et d'autre part, induire des variations de pH dans la rhizosphère (Schwartz 1997; Wenzel *et al.* 2003). L'augmentation de la solubilité du nickel par l'excrétion d'exsudats racinaires va ainsi dépendre étroitement de la composition des exsudats racinaires, cette composition étant amenée à varier d'un type de plante à un autre (Bertin *et al.* 2003). On peut également noter que la forte affinité des acides organiques pour le Ni peut entraîner la dissolution des phases dans lesquelles il est intégré. Enfin, la fixation des acides organiques à la surface des phases minérales présentes dans le sol peut également altérer la spéciation du Ni en solution (Hanna 2007).

- Les substances humiques issues de la décomposition de la matière organique dans les sols constituent la fraction solide de la matière organique et sont susceptibles de complexer les cations métalliques. Il existe trois groupes de substances humiques définis principalement en fonction de leur solubilité : les acides fulviques (AF) (solubles à $\text{pH} < 2$ et $\text{pH} > 9$), les acides humiques (AH) (insolubles à $\text{pH} < 2$ par opposition aux AF mais solubles à $\text{pH} > 10$), et les humines (insolubles quelque soit le pH) (Zbytniewski *et al.* 2002). Globalement, les SH seront chargées positivement à un pH inférieur au point isoélectrique et négativement à un pH supérieur au point isoélectrique. Leur point de charge nulle dépend des valeurs de pK des différentes fonctions hydrophiles qu'elles comportent, mais globalement, au pH des sols, les SH sont chargés négativement. On peut noter que la CEC des substances humiques solubles est très élevée par rapport à celle des autres constituants du sol. Elle peut en effet varier de 486 à 870 $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ pour les acides fulviques et de 900 à 1400 $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ pour les acides humiques (Zbytniewski *et al.* 2002). Les SH peuvent ainsi s'associer avec des métaux en formant des complexes de sphère externe grâce à leur importante CEC ou interne par l'intermédiaire des atomes d'oxygène des groupements hydrophiles.

3. Composition de la solution du sol ultramafique - bilan sur la spéciation du Ni en solution

Finally, the composition of the soil solution will be a determining factor of nickel mobility in sterile mines since it will condition the retention of Ni on the carrier phases present. The studies carried out on the soils of Niquelândia allow us to have a first idea of the composition of the solution circulating in the soils (Tableau 1-5) and to establish a balance of reactions in which nickel is susceptible to be involved (Figure 1-16).

Tableau 1-5 : pH et concentrations (mg l⁻¹) moyennes en Ca, Cr, Na, Mg, Mn, Ni, Si, Al, Co, Fe et Carbone Organique Dissous (COD) des solutions des sols de Niquelândia (Eaux filtrées à 0.2 µm) (Garnier 2009).

Ca	Cr	Na	Mg	Mn	Ni	Si	Al
0,1 - 0,7	0,02 - 0,13	0,1 - 0,25	0,15 - 0,4	0,002 - 0,1	0 - 0,06	0,9 - 1,7	0 - 0,1
Co	Fe	pH	NO₃⁻	SO₄²⁻	Cl⁻	COD	
0 - 0,007	0 - 0,01	5,7 - 6,05	0,7 - 5,6	0,4 - 1,7	0,1 - 1,1	7,4 - 10,7	

L'analyse de la composition des sols (Garnier et al. 2006; Garnier 2009) et des eaux des sols de Niquelândia a également permis de mettre en évidence des concentrations en chrome non négligeables, élément qui peut également poser des problèmes d'écotoxicité. En effet le chrome peut être présent en solution sous forme cationique (Cr(III); principalement Cr(OH)₂⁺) ou anionique (Cr(VI); principalement CrO₄²⁻ ou HCrO₄⁻). Si sous sa forme cationique cet élément est peu mobile et donc peu sujet à dispersion, il est très mobile et toxique sous sa forme anionique (Fendorf 1995). Le chrome en milieu ultramafique va être principalement concentré, soit dans les spinelles chromifères et dans ce cas peu mobilisable, soit dans les oxydes de fer, complexé en surface ou intégré dans leur squelette minéral. Les études menées par Garnier (2009) sur les sols de Niquelândia ont montré que 50 % à 80 % du chrome total des sols était concentré dans les oxydes de fer et que sa disponibilité (extraction KH₂PO₄) pouvait atteindre 1000 mg kg⁻¹. De la même manière, les travaux de Fandeur sur des échantillons de Nouvelle Calédonie ont démontré que 67 % à 75 % du Cr était associé aux oxyhydroxydes de fer (Fandeur *et al.* 2009).

Conclusion

Les principaux processus qui vont influencer la spéciation et la mobilité du nickel en solution sont (Figure 1-16) :

- sa rétention sur les phases minérales (phyllosilicates et oxyhydroxydes) par échange cationique, complexation de surface, précipitation de surface ou intégration dans le squelette des minéraux ;
- la composition de la solution du sol pouvant présenter :
 - o des ligands organiques susceptibles de se complexer avec le nickel ou avec les surfaces minérales modifiant ainsi leur charge et leur configuration.
 - o des cations métalliques susceptibles d'entrer en compétition avec le nickel au niveau des sites de complexation à la surface des phases minérales
 - o le pH, plus ou moins acide, influençant également la configuration des sites d'adsorption du nickel à la surface des phases minérales

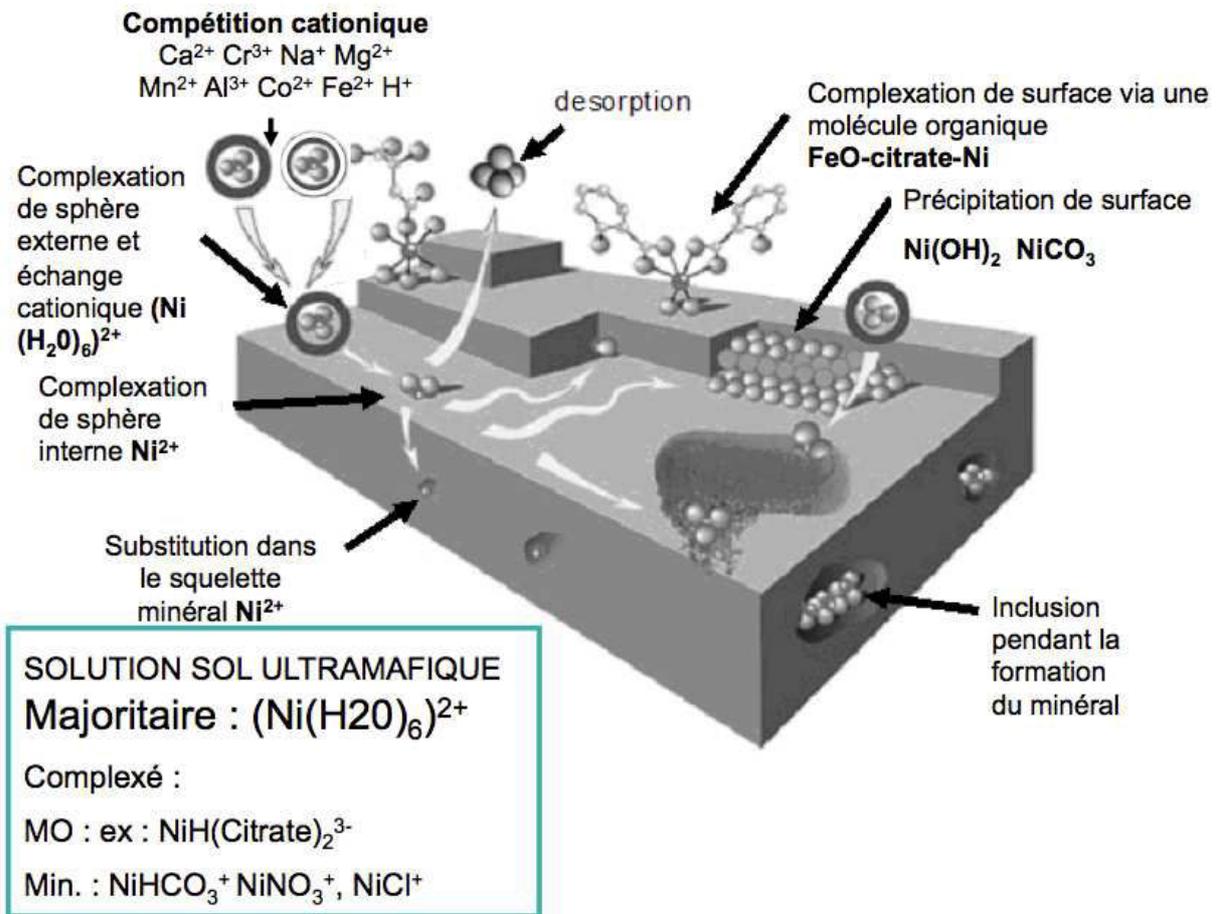


Figure 1-16 : Bilan sur les différentes formes du nickel en milieu ultramafique d'après Manceau et al. (2002)

Conclusion du chapitre

Les premiers travaux menés sur les milieux ultramafiques du centre du Brésil se sont concentrés sur la caractérisation des sols et de la flore, mais aucune de ces études ne s'est concentrée sur la caractérisation des sites après exploitation minière et sur les méthodes envisageables pour leur restauration. En effet, les zones dénudées par l'extraction ou les piles de stériles miniers ultramafiques déposées autour des aires d'extraction de minerais constituent des sources potentielles de pollution par le nickel et les autres ETM associés. La réhabilitation de ces sites par phytoremédiation serait une méthode durable pour promouvoir à la fois le développement de l'activité minière et la préservation de la biodiversité. La compréhension de la mobilité des ETM dans ces matériaux est la première étape pour développer un plan de revégétalisation des terrains miniers.

Les études menées sur la formation des sols ultramafiques permettent d'avoir une première idée :

- des phases minérales intervenant dans la mobilité des ETM à savoir les phyllosilicates et les oxydes de fer ;
- de la composition de la solution du sol et donc des réactions influençant la spéciation du nickel en solution.

Les différentes études menées sur la modélisation de la disponibilité des ETM dans les milieux naturels nous ont amenés à choisir le modèle PHREEQC pour décrire la spéciation du nickel dans les eaux au contact des sols ultramafiques ou des minerais et stériles miniers. Ce choix de modèle se justifie de plusieurs manières :

- il permet de considérer une approche mécaniste thermodynamique du transport réactif de nickel et comporte une base de données (minteq_v4) comportant toutes les réactions nécessaires à décrire nos systèmes ;
- c'est un modèle connu et largement utilisé par la communauté scientifique ;
- son utilisation permet de pouvoir envisager son couplage avec le module de transport HYDRUS (HP1) permettant de travailler en conditions insaturées et d'envisager à long terme la modélisation en 2D et 3D.

Cette étude propose donc de partir de la caractérisation précise des différentes phases solides porteuses de métaux dans les matériaux miniers ultramafiques (Figure 1-17 1) pour s'intéresser ensuite à la spéciation des métaux et plus particulièrement du nickel à la surface de ces phases (Figure 1-17 2) et ce pour aboutir à la caractérisation de la solution au contact de ces phases (Figure 1-17 3).

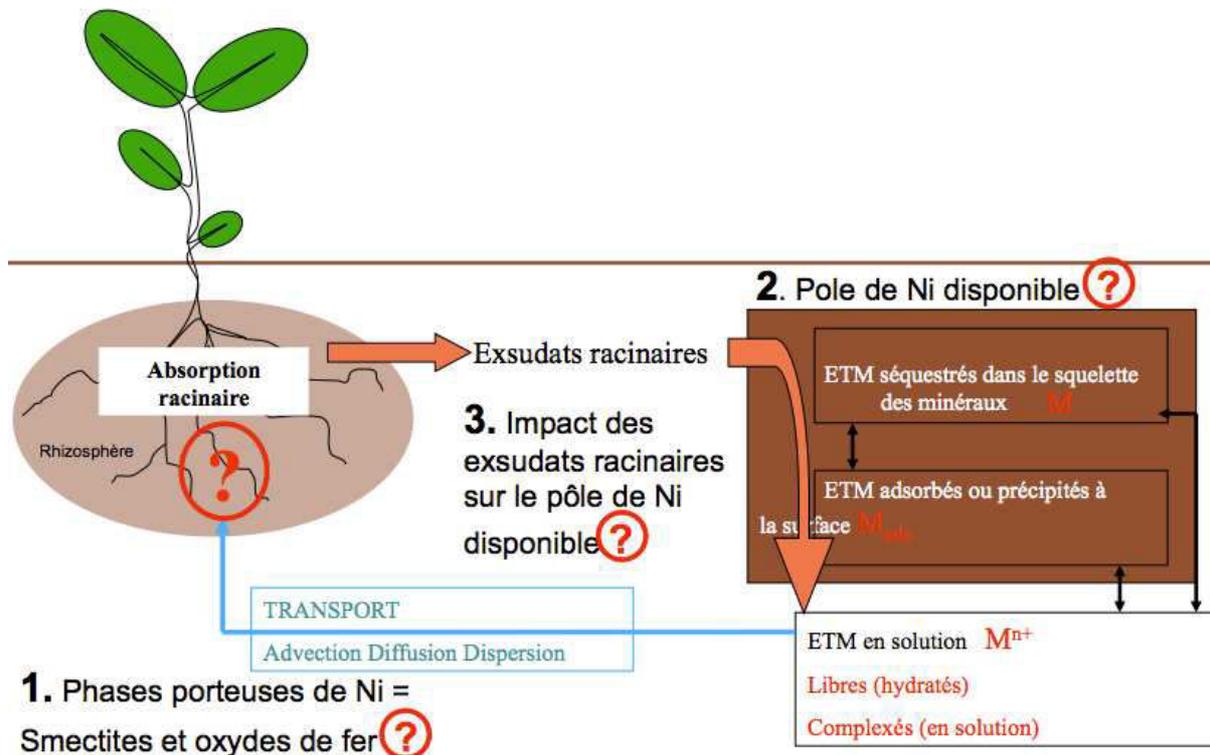


Figure 1-17 : Bilan des axes de recherche développés dans cette étude sur la compréhension de la réactivité du nickel dans les stériles miniers ultramafiques

Chapitre 2
Méthodologie générale

Introduction

Les complexes ultramafiques du centre du Brésil ont principalement été étudiés pour les ressources en nickel qu'ils renferment (Colin et al. 1985; Melfi *et al.* 1988; de Oliveira et al. 1992). La composition minéralogique des stériles d'extraction minière (minerais trop pauvres en Ni pour le processus métallurgique), la spéciation et la réactivité des métaux dans ces matériaux n'est de ce fait pas bien définie. Or ces caractéristiques sont fondamentales pour comprendre l'impact des éléments en traces métalliques (ETM) sur les écosystèmes actuels et futurs développés sur et autour des stériles. Prédire la mobilité des ETM dans de tels systèmes revient à être capable de caractériser leur réactivité mais aussi de décrire le transport de solution dans ces milieux possédant des propriétés hydrodynamiques hétérogènes (Goldberg et al. 2007). Le chapitre suivant présente la méthodologie globale suivie pour :

- Caractériser la minéralogie des matériaux ultramafiques afin d'identifier les phases minérales porteuses de nickel et de chrome
- Caractériser les surfaces d'échange entre ces phases porteuses et les solutions environnantes ce qui implique l'analyse des surfaces réactives et la réalisation d'extractions visant à quantifier les pools d'ETM labiles.
- Identifier les mécanismes réactionnels dominant dans la mobilisation du nickel dans les matériaux ultramafiques par la modélisation de sa mobilisation en suspension
- Et enfin, comparer la mobilisation des éléments en conditions contrôlées (colonnes) et naturelles (parcelles) pour dégager les mécanismes majeurs à prendre en compte dans la prédiction de la composition de la solution circulant dans les stériles miniers.

I Caractérisation des systèmes étudiés

1. Présentation du site et échantillonnage

1.1 Contexte géologique des massifs de Niquelândia et Barro Alto

C'est en raison de leurs ressources potentielles en nickel que les géologues ont initialement porté leur attention sur les massifs ultramafiques du Brésil et notamment sur les complexes ultramafiques de Niquelândia et de Barro Alto (Goiàs). Ces massifs ont été découverts il y a plus de 60 ans et font partie des plus importants gisements de nickel existants (Pecora 1944). Durant le dernier quart du 20^{ème} siècle, plusieurs études portant sur la géologie et l'altération de ce massif et plus particulièrement sur la formation des altérites riches en Ni du massif de Niquelândia ont été menées (Felicissimo 1968 ; Andrade et Botelho 1974; Bosio et al. 1975; Trescases *et al.* 1981; Colin et al. 1985; Decarreau *et al.* 1987; Melfi et al. 1988; Colin et al. 1990; de Oliveira et al. 1992).

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer la formation des unités ultramafiques : un corps composite fait de deux complexes d'âge distinct (Danni *et al.* 1982) ; un complexe unique stratiforme de type Bushveld (Rivalenti *et al.* 1982). Dans les deux hypothèses la formation du massif peut être comparée à celui de Bushveld (Afrique du sud) car il est constitué par une grande intrusion ignée dans la croûte terrestre qui a été inclinée et érodée et qui affleure maintenant autour de ce qui semble être le bord d'un craton (craton de São Francisco à l'Est et craton de l'Amazonie à l'Ouest) (Figure 2-1).

Les complexes ultramafiques de Niquelândia et de Barro Alto, font ainsi partie d'un ensemble aligné selon un axe SSW-NNE d'âge mésoprotérozoïque (Ferreira-Filho *et al.* 1994). Le massif intrusif de Niquelândia affleure selon une zone étirée de 40 sur 20 kilomètres au Nord-Est de la ville de Niquelândia tandis que le massif de Barro Alto, plus au Sud, affleure sur une centaine de kilomètres de long pour 20 kilomètres de large. Ces deux massifs s'insèrent dans un ensemble plus large de trois massifs ultramafiques avec celui de Canabrava (Figure 2-1).

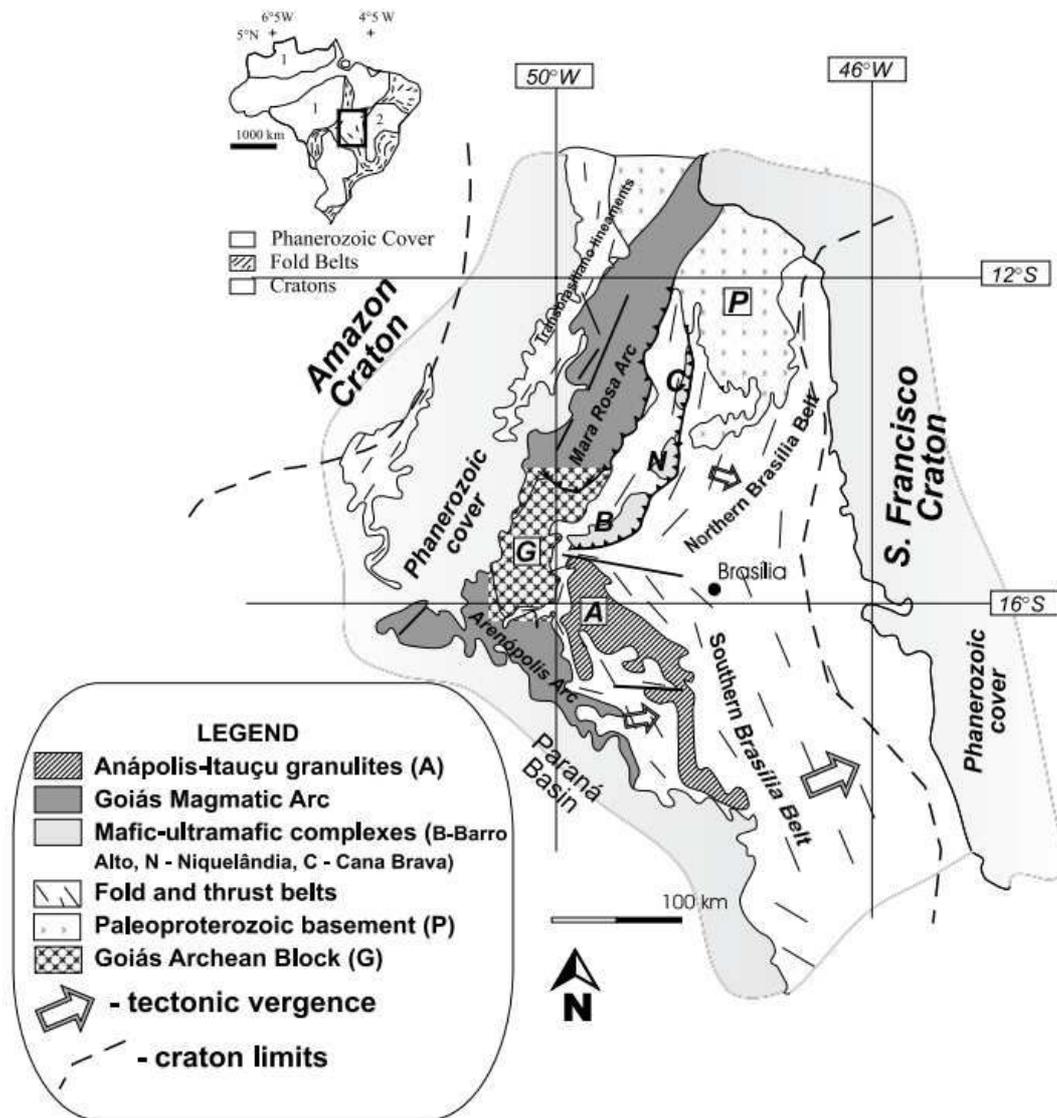


Figure 2-1 : Carte géologique régionale de situation des massifs de Niquelândia et Barro Alto (Pimentel *et al.* 2006)

1.2 Géomorphologie et climat

Les complexes de Niquelândia et de Barro Alto consistent en une succession de collines et de vallées dont les altitudes sont comprises entre 750 et 1100 m et qui surplombent une large plaine partiellement recouverte par un lac. Le climat est tropical, caractérisé par des précipitations annuelles comprises entre 1400 et 1700 mm et une saison humide allant de décembre à mars. La température moyenne est comprise entre 18 et 22°C.

1.3 Végétation

La végétation caractéristique de la région est le « Cerrado », la savane Brésilienne, qui s'étend sur 204 millions d'hectares du territoire brésilien. Il existe divers types de Cerrado selon la densité de végétation présente (Figure 2-2) : le « Cerradão », une forêt assez dense avec des

arbres de 10-15 m ; le « Cerrado típico », une savane arborée ; le « Campo sujo », une savane arbustive et le « Campo limpo », une steppe herbacée avec de rares arbustes. L'existence des différents types de Cerrado est intimement liée aux variations de faciès lithologiques et au climat local.

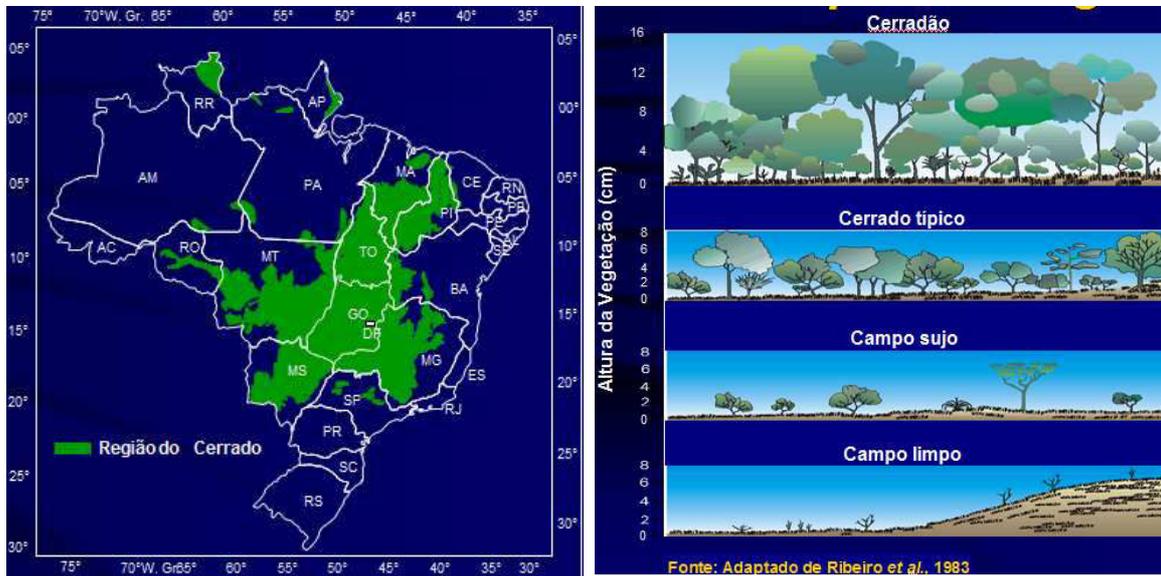


Figure 2-2 : Végétation de type "Cerrado" : étendue et diversité (d'après Ribeiro et al. (1983) modifié)

En ce qui concerne le massif du Niquelândia on observe sur les gabbros une végétation de type « Cerradão » ou « Cerrado típico », alors que sur les roches ultrabasiques (dunitite et pyroxénite) se développe plutôt une végétation de type « Campo limpo » ou « Campo sujo » (Figure 2-2).

1.4 Echantillonnage

Le massif de Niquelândia est exploité depuis 30 ans pour le nickel et le cobalt par deux compagnies minières : Anglo American's Codemin et Votorantim Metais, avec des productions respectives de l'ordre de 25 000 et 6 000 t de nickel par an. Un projet minier sur le massif de Barro Alto a également été initié fin 2006 par la société Anglo Americana avec l'ouverture d'une mine et la construction d'une usine pouvant produire 36 000 t de nickel par an prévu pour début 2010.

Deux principaux types de minerais ont été identifiés selon leur localisation dans le profil d'altération à savoir : le minerai garniéritique enrichi en phyllosilicates près de la roche mère ultramafique, et le minerai limonitique enrichi en oxydes de fer dans les niveaux supérieurs du profil d'altération (Figure 2-3). L'exploitation de ces minerais va générer des piles de stériles composées de limonite et de garniérite ayant des teneurs en Ni trop faibles ou des compositions élémentaires inadéquates pour pouvoir être intégrées dans le procédé métallurgique.

Le Tableau 2-1 présente les teneurs de coupure pour les deux types de minerais exploités (données Anglo American et Votorantim). Ainsi au niveau de la mine de Niquelândia on va retrouver au niveau des stériles des matériaux pouvant contenir jusqu'à 1,3 % de Ni tandis qu'au niveau de la mine de Barro Alto les stériles ne contiennent pas plus de 0,9 % de Ni.

Tableau 2-1 : Teneurs de coupure des minerais exploités sur les massifs de Niquelândia et Barro Alto (en % massique)

Type de stérile	Niquelândia	Barro Alto
Limonitique	Ni < 0,55 % Fe > 25 %	Ni < 0,9 % 30 % SiO ₂ 7 % MgO 40 % Fe
Garniéristique	Ni < 1,3 % Fe < 25 %	Ni < 0,9 % 45 % SiO ₂ 10 % MgO 25 % Fe

Au niveau du massif de Niquelândia une différenciation très nette entre les deux types de minerais (garniériste et limonite) est remarquable, différenciation non transposable au site de Barro Alto où la phase garniériste pure est rarement mieux visible que sur la photo présentée dans la Figure 2-3.

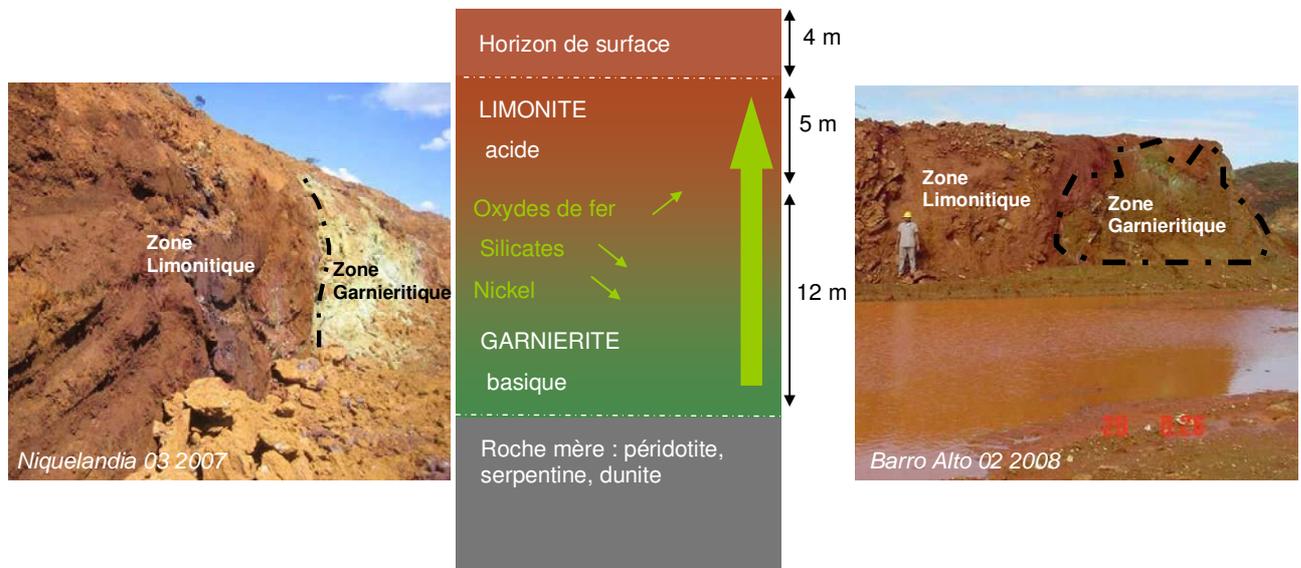


Figure 2-3 : Profils d'altération typiques des massifs de Niquelândia et Barro Alto – différenciation garniériste / limonite

Ce travail de thèse est basé sur l'étude des deux types de minerais exploités par la mine de Niquelândia (Votorantim). Le choix de Niquelândia comme site d'échantillonnage permettait en effet :

- De pouvoir majorer les concentrations en Ni observables dans les stériles miniers des deux massifs,
- D'identifier plus clairement les phases porteuses qui conditionnent la mobilité des éléments en traces.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la première étape de la modélisation mécaniste du transport réactif d'éléments métalliques est la caractérisation des conditions initiales à appliquer au système. Dans notre cas il s'agit de définir :

- La composition minéralogique précise des échantillons,
- La localisation du nickel dans les phases minérales mises en évidence,
- Les réactions contrôlant la mobilité / disponibilité du nickel dans ces phases.

2. Méthode de caractérisation des solides

2.1 Caractérisation physico-chimique

2.1.1 Caractérisation chimique

- pH

Les pH H₂O et KCl des matériaux ont été mesurés dans le surnageant d'une suspension de solide avec respectivement de l'eau ultrapure et du KCl 1M (rapport solide/solution = 1 : 2,5.) avec une électrode de verre.

- Capacité d'échange cationique (Bertin et al.)

La détermination de la capacité d'échange cationique des matériaux a été réalisée au Laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRA à Arras en novembre 2009 par une extraction au chlorure de cobaltihexamine. 5,0 g d'échantillon ont été pesés et mélangés à 100 ml de solution de chlorure de cobaltihexamine à 5,0 cmol l⁻¹, le mélange a ensuite été agité à 20°C pendant une heure puis centrifugé et filtré. L'ion cobaltihexamine absorbe une radiation de 475 nm de longueur d'onde et sa concentration résiduelle en solution se détermine par spectrophotométrie, la fraction adsorbée étant déterminée par différence. La technique utilisée et décrite dans la norme NF X 31-130.

- Teneur en carbone total

Pour les échantillons de minerais, la détermination de la teneur en carbone totale des échantillons a été réalisée au service d'analyse des roches et des minéraux (SARM) du CRPG à Nancy au moyen d'un analyseur carbone soufre SC-144DR. Pour ces analyses, 350 mg d'échantillons ont été introduits dans une nacelle et placés dans un environnement d'oxygène pur à 1350°C ce qui provoque la combustion et l'oxydoréduction des différents éléments contenus dans l'échantillon. Le carbone se transforme en CO₂ que l'on peut mesurer grâce à un spectromètre d'infrarouge placé en sortie du four.

- Teneur en matière organique

Pour les échantillons de sols, la teneur en matière organique a été déterminée au laboratoire de l'Embrapa Cerrado à Brasilia selon la méthode dite de Wackley et Black décrite dans la norme NF X31-109 est utilisée pour déterminer le carbone organique dans les sols agricoles. Cette méthode permet le dosage direct du Carbone organique par colorimétrie après oxydation de la matière organique par du bichromate de potassium en excès, en milieu sulfurique et à 135°C. En effet, la quantité de chrome III+ formée est proportionnelle à la teneur en carbone organique présente dans le sol.

2.1.2 Caractérisation physique

- Granulométrie

La granulométrie des échantillons a été réalisée par le Laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRA à Arras selon la norme NF X 31 – 107. Les proportions des classes de particules suivantes ont été déterminées :

- Argiles : < 2 µm
- Limons fins : 2 µm à 20 µm
- Limons grossiers : 20 µm à 50 µm
- Sables fins : 0,05 mm à 0,2 mm
- Sables grossiers 0,2 mm à 2 mm

La détermination des fractions les plus fines (< 50 µm) a été effectuée au moyen de trois prélèvements successifs (*à la pipette dite de Robinson*) dans une suspension de sol en cours de **sédimentation**. La fraction des sables fins a été séparée par passage sur tamis de 50 µm et sous courant d'eau de la suspension après prélèvements des fractions fines. Les prélèvements et tamisage ont été réalisés après destruction de la matière organique par l'eau oxygénée

(H₂O₂) sur une prise d'essai d'environ 10 g. Enfin, la dispersion finale a été réalisée par un court passage aux ultrasons après addition de dispersant [(NaPO₃)₆ + Na₂CO₃] et après avoir au préalable séparé les sables grossiers (> 0,200 mm) par tamisage. Les pesées après évaporation et séchage des fractions prélevées à la pipette ont permis de déterminer les proportions des différentes classes granulométriques.

- Teneur en eau à saturation et porosité effective

Pour la teneur en eau à saturation (porosité effective), 10 g d'échantillon ont été pesés et placés dans des cylindres de 4,8 cm de haut dont le fond a été remplacé par un filtre de diamètre de pore de 35 µm. Les cylindres ont été placés dans un bac, sur une grille en contact avec la surface de l'eau afin que l'eau remonte par capillarité. Après 48 h de contact, les cylindres ont été pesés et la porosité effective a été obtenue par différence entre la teneur en eau naturelle et la teneur en eau à saturation.

- Densité particulaire (*D*)

La densité particulaire des échantillons de sols a été mesurée au laboratoire de l'Embrapa Cerrado. Les échantillons ont été préalablement tamisés à 2mm puis 20g de chaque échantillon ont été pesés et placés dans un flacon de 50ml. 15ml d'alcool éthylique ont ensuite été ajoutés dans chaque flacon et homogénéisé pendant 30 minutes pour permettre à l'alcool de s'imprégner dans le solide. Le volume d'alcool nécessaire pour compléter l'intégralité des flacons de 50 ml est ensuite mesuré et la densité particulaire s'obtient par la formule :

$$D = m_S / (50 - V_A)$$

Avec *D* la densité particulaire, *m_S* la masse d'échantillon initiale et *V_A* le volume d'alcool nécessaire à remplir l'intégralité du flacon de 50ml.

-Conductivité hydraulique (*K_s*)

La mesure de la conductivité hydraulique à saturation a été réalisée sur des cylindres de sol non remanié avec un perméamètre à charge constante. Les échantillons ont d'abord été d'abord mis à saturer saturés pendant 24 h dans des bacs d'eau distillée afin d'éviter la formation de poches d'air dans les échantillons. La conductivité hydraulique a ensuite été mesurée sur chaque cylindre en utilisant un perméamètre à charge constante (Reynolds et al. 2002). Ces mesures ont également été réalisées au laboratoire de l'Embrapa Cerrado.

2.2 Méthode de caractérisation des phases minérales porteuses d'ETM

2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par DRX a permis de déterminer les différentes espèces minérales présentes dans les échantillons (garniérîte, limonite et stériles). Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire d'Environnement et de Minéralurgie (LEM-CNRS, Nancy, France) pour tous les échantillons préalablement tamisés à 2 mm. Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un diffractomètre BRUKER-D8 avec une source au cobalt (Co $K\alpha_1$ $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$). Le diffractomètre était équipé d'un goniomètre (θ , 2θ) et d'un détecteur sensible à la position (PSD). Un diffractogramme supplémentaire a été enregistré sur un dépôt orienté de garniérîte après traitement à l'éthylène glycol pour parvenir à différencier les différents types de smectites.

2.2.2 Microscopie électronique en transmission (Ponizovsky *et al.*)

L'analyse des échantillons par MET a permis d'observer les différentes espèces minérales et d'avoir une première idée de la répartition des ETM dans ces phases. L'observation des phases minérales ainsi que l'ensemble des microanalyses chimiques associées ont été réalisées sur un microscope électronique en transmission Philips CM20 (200kV), couplé avec un spectromètre de dispersion en énergie des rayons X, EDAX (SCMEM, Faculté des Sciences, Université Henri Poincaré, Nancy, France). Quelques milligrammes de poudre d'échantillon ($< 200 \mu\text{m}$) ont été suspendus dans de l'éthanol puis dispersés par ultrasons. Une goutte d'échantillon a ensuite été déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone.

2.2.3 Spectroscopie RAMAN

Les spectres Raman ont été enregistrés avec un spectromètre monochromateur de type Jobin Yvon T64000 équipé d'un microscope confocal au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'environnement (LCPME-CNRS, Nancy, France). La spectroscopie Raman a en effet été utilisée pour compléter la caractérisation minéralogique et définir les groupements de surface métal-OH des phases porteuses naturelles. Les échantillons sous forme de poudre ont été orientés manuellement sur une surface métallique polie et placés sur le plateau d'un microscope Olympus BHSM équipé d'objectifs x 10 et x 50. Les spectres Raman ont été obtenus par excitation de l'échantillon par un rayon laser à 514 nm sur un diamètre d'environ 0,8 mm et une puissance de 2 mW.

2.2.4 Mossbauer

La spectrométrie d'absorption Mössbauer est une méthode permettant de déterminer le degré d'oxydation et l'environnement d'éléments chimiques. Cette technique a été employée dans

cette étude pour caractériser les différentes formes de Fe présents dans l'échantillon de limonite. Cette analyse a été réalisée au LCPME (Villers-lès-Nancy) par spectrométrie Mössbauer par transmission et sur un appareil permettant de descendre à basse température (7 K). Les spectres Mössbauer obtenus étaient constitués d'un ensemble de multiplets dont la forme et la position (déplacement chimique) permet d'obtenir des informations sur le nombre d'oxydation, mais aussi sur la nature et la géométrie des plus proches voisins de l'élément chimique étudié.

3. Méthode de caractérisation de l'interphase solide / solution

La caractérisation minéralogique des solides nous a permis d'avoir une répartition des éléments entre différentes phases porteuses. Une fois cette répartition obtenue nous nous sommes intéressés à la réactivité des ETM et plus particulièrement du nickel, dans les différentes phases porteuses identifiées. L'objectif de ces travaux étant de prédire la mobilité du nickel dans le stérile, c'est-à-dire sa capacité à être mobilisé par la solution du sol (Brown et al. 1998).

3.1 Charge de surface

La mobilité électrophorétique est une mesure du mouvement de particules chargées dans un champ électrique, l'absence de mobilité indiquant une charge nette de surface de l'échantillon nulle (point isoélectrique). Cette mesure est donc essentielle pour connaître la charge nette globale de la surface des échantillons, charge qui va conditionner la réactivité de leur surface (Zarzycki et Thomas 2006). La mesure de la mobilité électrophorétique des échantillons a été réalisée grâce à un zetaphorémètre IV de la société CAD Instrumentations au LEM-CNRS (Nancy, France). L'appareil consiste en un microscope optique muni d'un laser et surmonté d'une caméra vidéo. La cellule de mesure dans laquelle est placée la suspension colloïdale est située sur la platine du microscope et comporte à chacune de ses extrémités une électrode de cuivre servant à l'application du champ électrique.

L'influence de la force ionique et du pH sur la mobilité électrophorétique ont été testés. Pour cela, 3 solutions de NaCl de force ionique respectives 10^{-1} M, 10^{-2} M et 10^{-3} M ont été préparées. Les échantillons ont été préalablement tamisés à 2 mm et 100 mg d'échantillon ont été dispersés dans 300 ml de chaque solution de NaCl. Après une nuit d'agitation, 20 ml des suspensions ont été prélevés et mis en suspension dans 300 ml des solutions de NaCl (solide/solution final = $22,2 \text{ mg l}^{-1}$). Après passage aux ultrasons pendant dix minutes, dix mesures de mobilité ont été réalisées pour chaque force ionique, les dix mesures correspondant à dix valeurs de pH compris entre 2,0 et 12,0 (une mesure par unité de pH, les différents pH étant ajustés dans la même suspension avant injection dans la cellule avec HCl et NaOH). Les résultats ont été reportés dans des graphes de mobilité en fonction du pH.

3.2 Surface spécifique

La surface spécifique des échantillons de garniélite et limonite a été déterminée par volumétrie d'adsorption d'azote, l'isotherme d'adsorption obtenue (volume de N₂ adsorbé par unité de masse d'échantillon) a ensuite été traitée par une méthode utilisant le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Le modèle BET prend en compte seulement une partie des points expérimentaux dans le domaine des basses pressions relatives $0,05 < P/P_0 < 0,2$ sur lequel l'isotherme est supposée linéaire. Le calcul est automatiquement réalisé par le programme de l'appareil Coulter SA 3100 qui donne une valeur moyenne de la surface spécifique de l'échantillon en m² g⁻¹.

3.3 Spéciation de surface : spectroscopie photo électronique de rayons X (XPS)

La technique d'XPS est sensible à la composition de la surface des échantillons (50 Å de profondeur pour une surface elliptique de 0,3 mm sur 0,7 mm) et nous a permis d'obtenir des informations aussi bien au niveau de la composition atomique semi-quantitative de la surface des échantillons que sur la spéciation des éléments composant cette surface. La surface des échantillons de garniélite et limonite a été observée par XPS au LCPME-CNRS avec un spectromètre KRATS Axis Ultra utilisant une source de rayons X de type Al K α opérant à 150 W. Les espèces atomiques ont été identifiées par comparaison des énergies de liaison des électrons avec des valeurs standard connues. Les spectres ont été tracés en énergies de liaisons en fonction de l'intensité des pics qui représentent une mesure quantitative des ions adsorbés présents. Les analyses XPS ont été réalisées sur des échantillons naturels secs et après un traitement à pH = 3,0. Pour ce traitement, un gramme d'échantillon en poudre a été agité pendant 24 h dans une solution d'HCl à pH = 3,0 ; la solution a ensuite été centrifugée et lyophilisée.

3.4 Labilité des ETM dans les échantillons

Afin d'améliorer notre connaissance du compartiment correspondant aux éléments facilement mobilisables par la solution du sol, des extractions ciblées sur différents compartiments (Figure 2-4) ont été effectuées.

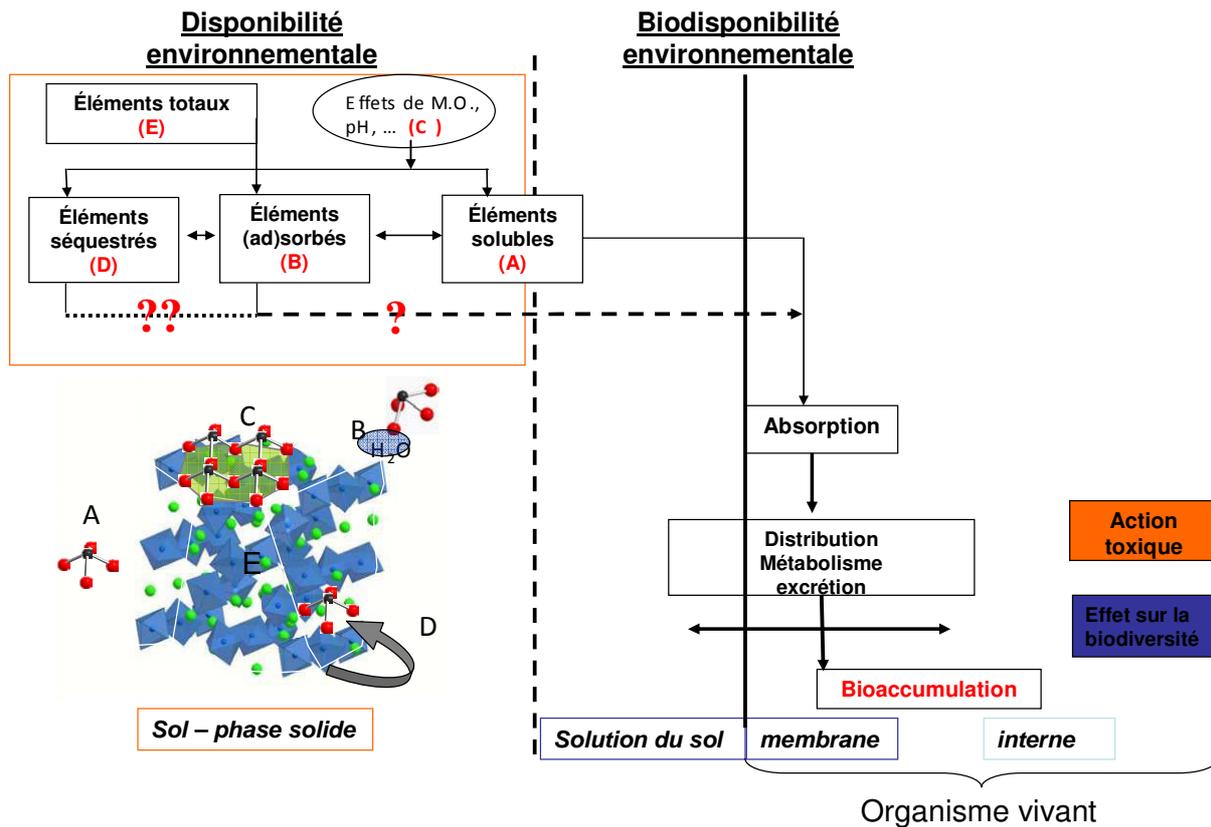


Figure 2-4 : Compartimentation des ETM dans les stériles miniers et notion de disponibilité (Adapté de Peijnenburg et Jager (2003), Lanno et al. (2004) et Becquer et al. (2005))

3.4.1 Dosage des solutions d'extraction

- Dosage des éléments totaux en solution par spectroscopie d'émission à plasma induit (ICP-AES, Liberty II, Varian).

Les concentrations en éléments des solutions d'extraction (aluminium, cobalt, cuivre, fer, magnésium, manganèse, nickel, silicium et chrome) ont été mesurées par spectroscopie d'émission optique après acidification (1 % HNO₃). La limite de quantification lors des dosages était de 0,001 mg l⁻¹ pour tous les éléments. Afin d'assurer la validité des concentrations mesurées, une solution d'eaux usées a été utilisée comme témoin à chaque début d'analyse (eau usée EU-H-2 CRM Plasmacal SCP science), un échantillon d'eau distillée acidifiée à 1 % a été dosé tous les dix échantillons et un étalonnage a été réalisé tous les 40 échantillons.

- Dosage des anions : chromatographie ionique en phase liquide (Dionex)

La détermination des concentrations en ions nitrate, sulfate et chlorure a été réalisée par chromatographie ionique en phase liquide (modèle DIONEX IC25 en utilisant KOH comme éluant (générateur d'éluant EG40)). Les échantillons ont préalablement été filtrés à 0,22 μm .

- Dosage du chrome hexavalent par spectrophotométrie

La mesure des teneurs du chrome VI dans les échantillons a été réalisée par spectrophotométrie du complexe qu'il forme avec le diphenyl-carbazide (Bartlett et James 1996). La solution de diphenyl-carbazide (0,5 % P/V) est obtenue par mélange de 250 mg de 1,5-diphenylcarbazide avec 50 ml d'acétone. Pour chaque dosage, 5,0 ml d'échantillon sont mélangés à 4,0 ml d'acide sulfurique 2,0 M, 0,2 ml de solution de diphenylcarbazyde et 0,8 ml d'eau distillée. Le complexe Cr(VI) forme un complexe variant de rose à violet avec le diphenylcarbazide, complexe qui absorbe à la longueur d'onde de 540 nm. La concentration en CrVI est obtenue à partir de la mesure de l'absorbance donnée par un spectrophotomètre qui mesure la densité optique des solutions.

3.4.2 Compartiments labiles

- Hydrosoluble (Figure 2-4 A)

Afin de déterminer la fraction d'ETM soluble, des extractions à l'eau ont été réalisées. Pour cela une prise d'essai d'un gramme d'échantillon solide a été mise en suspension dans 10 ml d'eau ultrapure. Le mélange solide-solution a été agité pendant 30 mn à 20°C puis centrifugé et filtré à 0,22 μm (Rotilabo®-Spritzenfilter). Les échantillons ont été conservés à 6°C avant analyse des cations et anions.

- Cations échangeables (Figure 2-4 A et B)

La détermination de la capacité d'échange cationique (Bertin et al.) des matériaux d'intérêt a été réalisée au Laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRA à Arras en novembre 2009 par une extraction au chlorure de cobaltihexamine. 5,0 g d'échantillon ont été pesés et mélangés à 100 ml de solution de chlorure de cobaltihexamine à 5,0 cmol l^{-1} , le mélange a ensuite été agité à 20°C pendant une heure puis centrifugé et filtré. L'ion cobaltihexamine absorbe une radiation de 475 nm de longueur d'onde et sa concentration résiduelle en solution se détermine par spectrophotométrie, la fraction adsorbée étant déterminée par différence. La technique utilisée et décrite dans la norme NF X 31-130.

- Chromate (Figure 2-4 B)

Les teneurs en chrome étant relativement importantes dans les sols latéritiques ultramafiques et le chrome pouvant se trouver en solution sous forme cationique et anionique (Becquer et al. 2006; Garnier et al. 2006), il a semblé nécessaire de s'intéresser aux teneurs en chromate extractibles des solides étudiés. Ces teneurs ont été évaluées par agitation d'un gramme de sol avec 25 ml d'une solution de KH_2PO_4 0,1 M, pendant une heure à 20°C (Bartlett et James 1996). Après centrifugation, le surnageant est prélevé, filtré (0,45 μm), et stocké à 6°C avant analyse (voir paragraphe 3.3 a.). Le fort pouvoir complexant de l'ion PO_4^{3-} pour le Cr(Baes Iii et Sharp) comparé à celui du Cr(VI) devrait mettre également en solution le Cr(Baes Iii et Sharp) disponible, mais la majorité du $\text{Cr(Baes Iii et Sharp)PO}_4$ solubilisé ne reste certainement pas en solution, puisque son produit de solubilité est très faible ($K_s = 2,4 \times 10^{-23}$). Le Cr(Baes Iii et Sharp) disponible ne constitue donc pas un artefact important lors de l'évaluation du Cr(VI) disponible par extraction au KH_2PO_4 .

- Compartiment disponible (Figure 2-4 A, B et C)

Parmi les nombreux extractants utilisés pour déterminer la disponibilité des éléments en traces métalliques, le DTPA est l'un des plus utilisés (Lebourg *et al.* 1996; McLaughlin *et al.* 2000). Pour l'extraction au DTPA, 5 g de solide ont été mélangés avec 25 ml d'une solution de DTPA 0,005 M et CaCl_2 0,01 M à un pH de 5,3 pendant 1 h. Le nickel a ensuite été dosé par ICP-AES dans les solutions filtrées obtenues.

3.4.3 Compartiment associé à des phases minérales spécifiques

- Oxydes de manganèse (Figure 2-4 D et E)

Les oxydes de manganèse se forment lors de l'altération de la roche mère péridotitique. Lors de leur formation ils sont susceptibles d'intégrer par piégeage ou adsorption des quantités non négligeables d'ETM. Ces teneurs ont été déterminées à l'aide de la méthode proposée par Chao (1972), en mélangeant un gramme de solide avec 10 ml d'une solution d'hydroxylamine 0,1 M. Le mélange a ensuite été agité pendant 30 mn à 20°C puis centrifugé et filtré à 0,22 μm . Le culot a ensuite été rincé avec 10 ml d'eau distillée. L'échantillon final a été conservé à 6°C avant analyse (voir paragraphe 3.3 a.).

- Oxydes de fer cristallisés (Figure 2-4 D et E)

Les stériles miniers sont constitués de garniérite et de limonite mais la garniérite étant naturellement plus riche en nickel que la limonite, on va retrouver au niveau des piles de stériles une plus grande quantité de matériel limonitique. La limonite étant majoritairement

constituée d'oxydes de fer, ce compartiment a été étudié grâce à une extraction au citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) (Mehra et Jackson 1960). Pour cela, un gramme d'échantillon a été mélangé avec 40 ml de solution de Na-citrate (0,3 M) et 5 ml de solution de bicarbonate de sodium (1,0 M). Le mélange a été chauffé à 70°C en maintenant une agitation magnétique. Une fois la température atteinte, un gramme de dithionite a été ajouté en maintenant l'agitation et la température à 70°C pendant 15 mn. Les mélanges ont ensuite été laissés à refroidir à l'air libre puis centrifugés à 3500 G pendant 10 mn. Après récupération du surnageant les culots ont été lavés deux fois au CBD et trois fois à l'eau distillée. Tous les surnageants ont été récupérés, filtrés à 0,22 µm et conservés à 6°C avant analyse.

3.4.4 Extraction totale

L'analyse totale des échantillons a été réalisée au Service d'Analyses des Roches et des Minéraux du CRPG-CNRS (Vandoeuvre-lès-Nancy, France) par fusion alcaline au LiBO₂ et dissolution par l'acide nitrique 2 % (Carignan *et al.* 2001). Les éléments majeurs (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, K₂O, P₂O₅) et traces (Co, Cr, Cu, Ni, Zn) contenus dans les échantillons ont ainsi pu être déterminés.

II Etude de la mobilisation du Ni en suspension

1. Paramétrisation du modèle de spéciation

La modélisation des processus impliqués dans la spéciation chimique des ETM sur PHREEQC implique la connaissance des paramètres suivants (Figure 2-5) :

- La composition initiale de la solution du sol
- Les caractéristiques des phases minérales réactives, à savoir :
 - les réactions mises en jeu et constantes réactionnelles correspondantes ;
 - la densité de sites réactionnels à la surface des phases réactives ;
 - la teneur en nickel associé aux sites réactifs de surface.

Les analyses d'eau de pluie réalisées sur site ont permis de déterminer **la composition initiale de la solution** amenée à circuler dans les stériles. La caractérisation des matériaux constituant les stériles (CHAP. III) a ensuite permis de décomposer le système « stérile » en deux phases minérales réactives conditionnant la mobilité des ETM dans les stériles. Comme il n'était pas possible de purifier ces phases réactives, des phases minérales modèles, une goethite de synthèse et la fraction argile (< 2 µm) d'une smectite (bentonite sodique de Géorgie) ont été sélectionnées pour représenter les deux phases minérales réactives de la limonite et de la garniérine respectivement. **Les constantes de fixation du nickel sur ces phases modèles** ont été déterminées par la réalisation d'isothermes d'adsorption du nickel. Pour la réalisation des isothermes 0,03 g de solide a été mis en contact avec des solutions de 30 ml de concentrations

croissantes en nickel. Après 24 h de contact solide – solution, les concentrations en nickel dans les surnageants ont été déterminées par ICP – AES (Chapitre II).

En parallèle, des modèles d’adsorption du nickel ont été construits sur PHREEQC et ajustés « manuellement » aux isothermes expérimentaux pour obtenir la valeur des constantes des réactions gouvernant la mobilité du nickel (nombre de moles de nickel adsorbés (n_{ads}) en fonction de la concentration en nickel à l’équilibre (C_e)) (Figure 2-5).

La densité de sites réactionnels à la surface des phases porteuses d’ETM a été déterminée par deux méthodes selon la nature des échantillons :

- pour la densité de sites d’échange par détermination de la CEC
- pour la densité de sites de complexation de surface par la détermination de la surface spécifique des échantillons (méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)) et division de cette valeur par le nombre de sites par nm^2 (valeurs de la littérature).

Enfin, la part de nickel mobilisable dans les échantillons a été définie à partir des résultats des extractions effectuées sur les solides et est présentée au troisième chapitre.

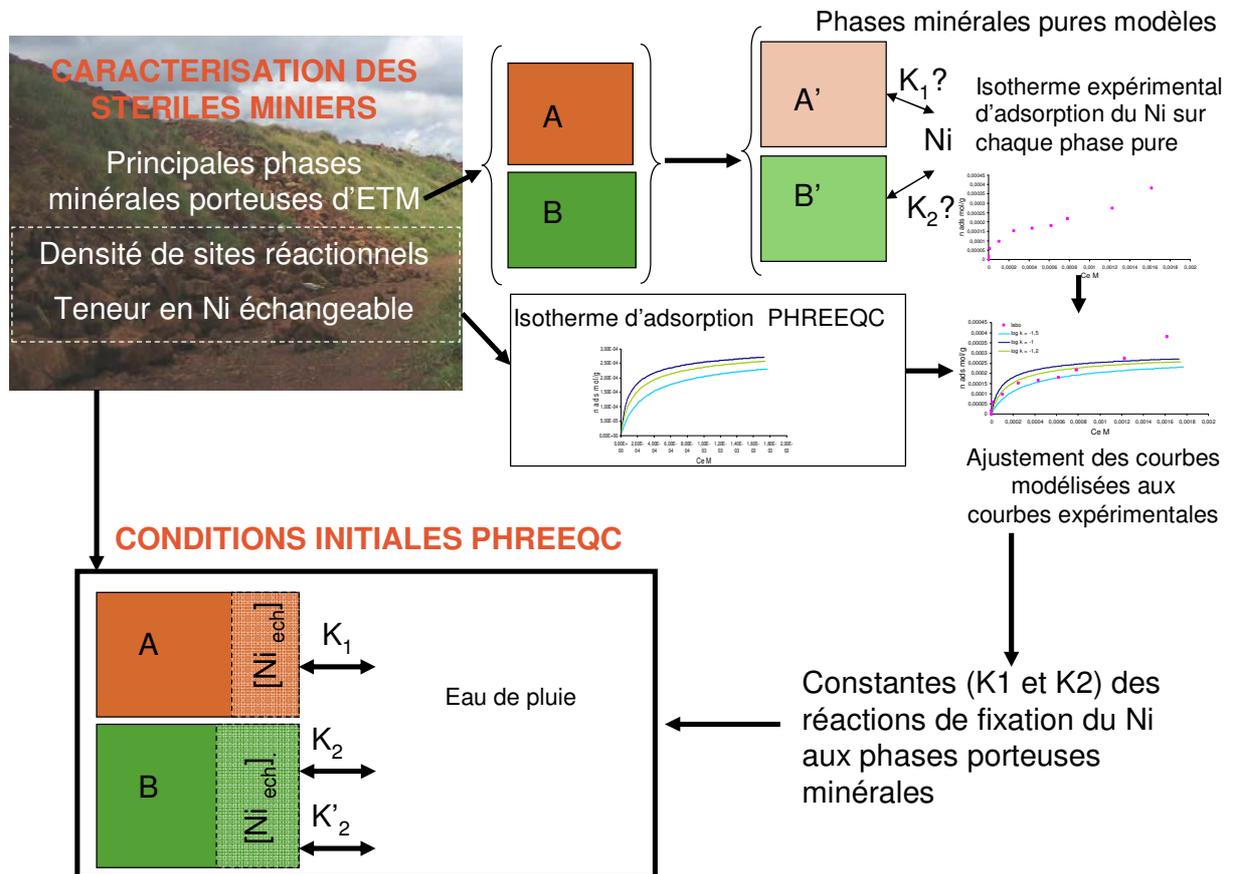


Figure 2-5 : Méthode de détermination des paramètres nécessaires à la définition des conditions initiales du modèle de spéciation PHREEQC : fraction de Ni mobilisable et constantes de réaction d’adsorption du Ni (K_1 , K_2 et K'_2) sur les phases minérales majeures

2. Etude expérimentale de la mobilisation du Ni en suspension

2.1 Mobilisation du Ni dans l'eau et en présence de NaNO_3

Les cinétiques de désorption des éléments de la limonite et de la garniériste ont été suivies dans l'eau et dans le NaNO_3 pour évaluer l'effet de l'augmentation de la force ionique sur la mobilisation des éléments. Pour cela un gramme de solide (garniériste ou limonite) ont été mélangés à un litre d'eau distillée et homogénéisés pendant 24 h. Après ce temps d'équilibration, du NaNO_3 a été ajouté à 3 des six mélanges réalisés pour chaque matériau afin d'obtenir des concentrations de 10mM en solution. Les suspensions ont été agitées (agitateur rotatif) pendant 246 h en prenant un échantillon de 10 ml toutes les six heures en moyenne et en maintenant le pH aux valeurs naturelles des échantillons par ajout d'HCl ou de NaOH. Chaque échantillon a été filtré à 0,22 μm et conservé à 6°C avant analyse (paragraphe 3.3 a).

2.2 Mobilisation du Ni en présence de complexants

L'effet de deux types de complexants, le citrate et l'EDTA, sur la mobilisation des ETM a également été testé. En effet l'objectif final étant d'étudier la faisabilité de la phytoremediation sur les stériles miniers, il semblait intéressant d'évaluer l'effet de la présence de complexants forts (EDTA) ou faibles (citrate) dans les stériles sur la mobilité des ETM. Après 24h d'homogénéisation dans l'eau, citrate et EDTA ont été ajoutés aux systèmes afin d'obtenir des concentrations en complexants de 10mM. Les suspensions ont été agitées (agitateur rotatif) pendant 246 h en prenant un échantillon de 10 ml toutes les six heures en moyenne et en maintenant le pH aux valeurs naturelles des échantillons par ajout d'HCl ou de NaOH. Chaque échantillon a été filtré à 0,22 μm et conservé à 6°C avant analyse.

2.3 Mobilisation du Ni en fonction du pH

Le pH est un des facteurs ayant le plus d'influence sur la mobilisation des métaux (ref), il semblait donc intéressant d'évaluer l'impact de variations de pH sur la mobilité des éléments des deux phases porteuses. Pour cela un gramme de solide (garniériste ou limonite) a été mis en contact avec un litre de solution de NaNO_3 10 mM et mis en équilibre pendant 24 h. Les pas de pH désirés ont été atteints par ajout de HNO_3 aux suspensions pour atteindre le pH le plus acide puis par ajout de NaOH pour atteindre les pH désirés. Pour chaque valeur de pH, une heure de mise à l'équilibre du système a été respectée.

3. Modélisation de la désorption du Ni de la garniériste et de la limonite

La partie modélisation de cette étude a été principalement réalisée grâce au logiciel PHREEQC, code de calcul d'accès libre et largement utilisé dans la communauté scientifique

(Appelo et Postma 1993). Les constantes d'adsorption du Ni déterminées sur la goethite et la smectite ont été utilisées pour réaliser des programmes de mobilisation du Ni dans l'eau, le NaNO_3 , le citrate, l'EDTA et en fonction du pH.

Les réactions intégrant les autres éléments présents dans la garniérite et dans la limonite ont été intégrés aux programmes de désorption en utilisant la base de données minteq_v4 (Allison et al. 1990). Cette base de données a été choisie car elle constitue une des principales sources de données utilisées par le BRGM pour l'établissement d'une base de données thermodynamiques (Thermoddem) dédiée aux déchets minéraux et visant à limiter la latitude qui existe autour des modélisations prévisionnelles sur la dégradation des déchets. Cependant le projet Thermoddem n'inclut pas les composés organiques, c'est pour cette raison que nous avons conservé le choix de minteq_v4.

La comparaison des résultats de modélisation avec les compositions des solutions mesurées in vitro a permis d'évaluer si les mécanismes pris en compte dans les modèles étaient suffisants pour expliquer la mobilisation de Ni en suspension.

III Etude de l'influence du transport sur la mobilité des ETM

Deux types d'expérience ont été réalisés pour caractériser l'influence du transport sur la mise à disposition des ETM dans les stériles ultramafiques à savoir un suivi de la composition des percolats de colonne saturée et un de colonne insaturée. Les essais de colonne saturée et insaturée constituent en effet une étape préliminaire pour la compréhension du système d'écoulement des eaux dans des stériles ultramafiques tant sur le plan hydrodynamique que chimique.

1. Détermination des paramètres hydrodynamiques du transport

1.1 Equations régissant le transport en régime saturé et insaturé

La prise en compte du transport de solutés dans un modèle est fondée sur l'application de la loi de conservation de la masse à chaque espèce chimique du système qui se traduit par la résolution de l'équation d'advection – réaction – dispersion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t}$$

où C est la concentration de l'espèce chimique dans l'eau (mol kg^{-1}), t est le temps (s), v est la vitesse moyenne de l'eau dans les pores, x la distance, D_L est le coefficient de dispersion hydrodynamique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), $D_L = De + \alpha_L v$, avec De le coefficient de diffusion effectif, α_L la dispersivité (m) et q la concentration dans la phase solide (mol kg^{-1}). L'hypothèse

couramment utilisée est que v et D_L sont égaux quelque soit la substance transportée considérée.

La résolution de cette équation implique la connaissance de v et D_L . v est fixée par le débit de circulation de l'eau dans le système et D_L est caractéristique du milieu considéré.

La principale différence entre régime saturé et régime insaturé est la variation de la teneur en eau selon l'endroit où l'on se trouve dans le milieu, et par conséquent la variation de la vitesse ($v=q/\theta$). En considérant une dimension, on obtient l'équation de Richards (1931) :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{d}{dz} \cdot \left(K(\theta) \frac{dh}{dz} - \mathbf{1} \right)$$

Où h et K sont fonctions de la teneur en eau volumique θ . L'équation de Richards peut être résolue par la méthode des différences finies comme le fait HYDRUS. L'utilisation de ce type d'équation nécessite de définir les relations entre les paramètres hydrodynamiques insaturés des sols à savoir h , K et θ .

1.2 Détermination des paramètres hydrodynamiques en régime saturé

L'étape préliminaire de traçage en colonne permet d'estimer De et α_L des deux milieux poreux (garniérite et limonite). L'expérience de traçage consiste à observer le comportement d'une substance considérée comme inerte, ou traceur, au sein d'une colonne de matériau. Pour cela, un volume de 5 mL de KBr à 0,1 mol L⁻¹ est déposé à la surface de la colonne afin d'observer la forme de sa courbe de restitution en sortie de colonne. La mesure de la concentration du traceur en fonction du temps est réalisée via la mesure de la conductivité. L'analyse de la courbe de restitution du traceur ($C(t)/C_0$ en fonction $V(t)/V_0$) permet de caractériser le coefficient de dispersion du milieu (D_L). Le volume poreux V_0 (ou volume poral) représente le volume cumulé de tous les pores de la colonne ou le volume minimal de solution à injecter dans une colonne saturée pour renouveler toute la phase liquide qu'elle contient.

Les hypothèses de cette expérience sont les suivantes :

- le fluide injecté est considéré comme incompressible ;
- le système d'écoulement est unidirectionnel et sans fuites ;
- le régime d'écoulement est considéré comme permanent ;
- l'expérience est reproductible du point de vue des écoulements, il n'y a pas de modification de la structure physique (tortuosité et porosité) de la matrice solide au cours de l'expérience.
- le traceur (ici Br⁻) ne réagit pas avec la phase solide.

L'analyse de la courbe de restitution du traceur a permis de vérifier l'absence de chemins préférentiels ou d'identifier l'existence de zones immobiles au sein de la colonne. Les chemins préférentiels permettent au fluide de circuler plus rapidement et préférentiellement suivant des pores où les écoulements sont facilités (faible tortuosité, fort diamètre) ; ceci entraîne une restitution de traceur précoce, c'est à dire en avance par rapport au temps de

parcours de v^*V_0 et dont la valeur dépend du débit en entrée de colonne. Si la différence des temps de séjour du traceur empruntant les passages préférentiels et les pores plus fins est particulièrement marquée, la courbe de restitution peut présenter deux pics (Figure 2-6 3).

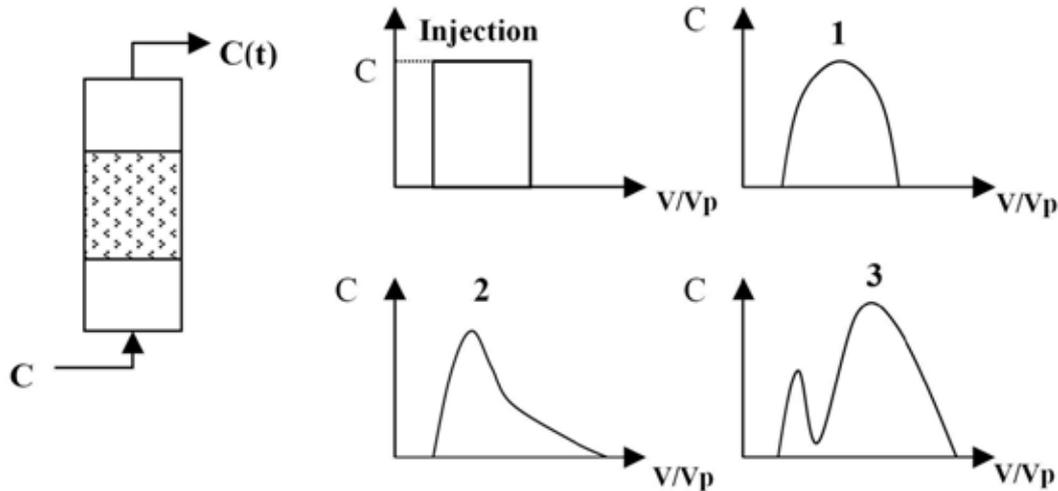


Figure 2-6 : Profils de courbes de restitution d'un traceur (1 à 3) suite à une injection en créneau dans une colonne ($V_p = V_0 =$ volume poral du milieu) (Lieto 1996).

En l'absence de phénomènes de diffusion, dans le cas d'un écoulement du type piston, on retrouverait à la sortie le créneau de concentration appliqué. Dans un cas réel, on obtient une courbe d'éluion symétrique de type gaussienne (Figure 2-6 1). La déformation de la courbe par rapport au créneau résulte de la dispersion hydrodynamique engendrée par la structure du milieu poreux. Lorsque la dispersion est non négligeable par rapport à l'advection du fluide, la courbe expérimentale est asymétrique, on peut observer une traînée du signal correspondant à une rétention du traceur par le milieu (Figure 2-6 2). Ce profil de courbe d'éluion témoigne de l'existence de zones de faible perméabilité où le traceur est comme piégé pour ensuite être restitué avec un certain retard ou bien de la réactivité du traceur avec les phases minérales constituant le milieu poreux. Dans ce dernier cas, la courbe de traçage est inutilisable.

1.3 Détermination des paramètres hydrodynamiques en régime insaturé

L'utilisation de ce type d'équation nécessite de définir les relations entre les paramètres hydrodynamiques insaturés des sols à savoir h , K et θ . Il existe une grande diversité de méthodes pour déterminer les propriétés hydrauliques de matériaux *in situ* ou en laboratoire (Klute 1986; Ma *et al.* 2010). Même si les mesures amènent aux déterminations les plus rigoureuses, elles demandent un investissement important de temps et de moyens qui n'ont pas pu être dégagés dans le cadre de cette étude. Par ailleurs les propriétés hydrauliques *in situ* au niveau des piles de stériles doivent probablement présenter une hétérogénéité spatiale difficile à prendre en compte dans les mesures *in situ*. Un certain nombre de méthodes

indirectes ont été développées ces dernières années pour pouvoir déterminer les propriétés hydrauliques des sols (Ma et al. 2010) et la plupart peuvent être classifiées comme des fonctions de pédotransfert car elles traduisent des données structurales mesurées sur les sols (distribution granulométrique, densité réelle, teneur en matière organique), en terme de données hydrauliques. Les fonctions de pédotransfert présentent un haut degré d'empirisme puisque les paramètres qui les constituent ont été calibrés sur des bases de données hydrauliques existantes.

Dans le modèle HYDRUS, c'est le modèle Rosetta (Schaap *et al.* 2001) qui implémente 5 fonctions de pédotransfert pour parvenir à estimer les valeurs de la teneur en eau résiduelle (θ_r) et à saturation (θ_s), les paramètres de forme α et n et la conductivité hydraulique à saturation (K_s).

L'obtention de ces paramètres permettant ensuite de résoudre l'équation de Richards grâce aux relations suivante :

$$\theta(h) = \theta_r + (\theta_s - \theta_r)[(1 + (\alpha h)^n)^{1/n-1}]$$

$$K(\theta) = K_s Se^\lambda [1 - (1 - Se^{n/(n-1)})^{(1-1/n)}]^2$$

Avec $Se = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r)$.

2. Expérience de désorption en colonne saturée

2.1 Appareillage

Les expériences d'écoulement en colonnes saturées ont été réalisées au LCPME au moyen d'une colonne Pharmacia Biotech[®] XK26 reliée avec un collecteur de fractions et à un système permettant le suivi en continu du pH, de la conductivité et de la température des éluas de la colonne (Äktaprime plus GE[®]) (Figure 2-7). Le suivi des paramètres durant les expériences ainsi que leur exportation pour exploitation ont été réalisés à l'aide du logiciel PrimeView[®]. Deux matériaux ont été étudiés, la garniélite (G) et la limonite (L) :

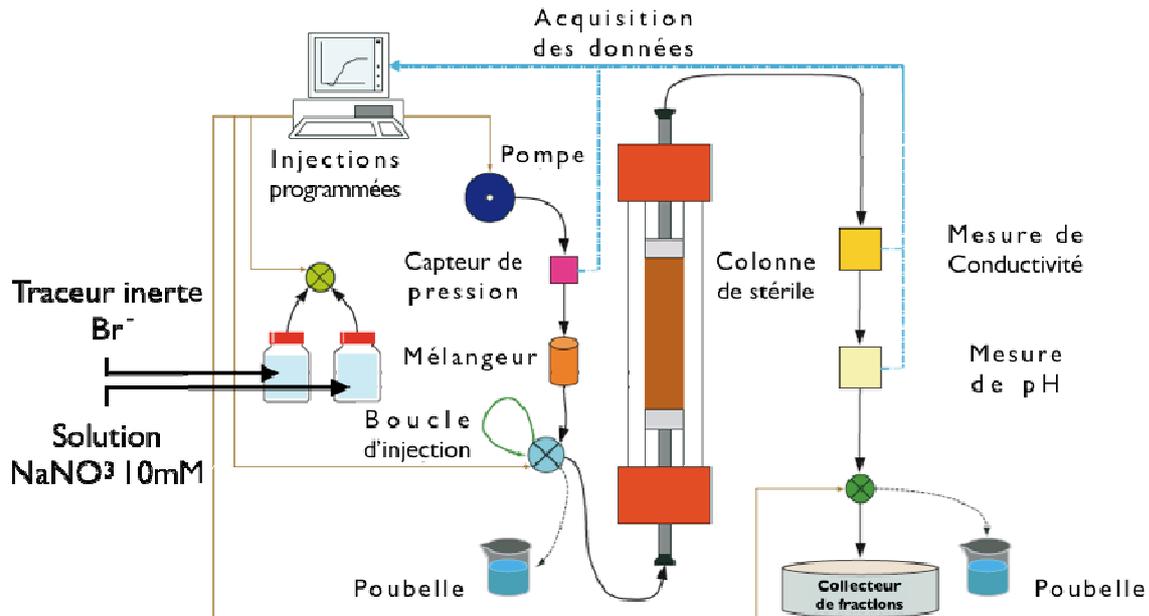


Figure 2-7: Schéma du circuit utilisé pour les expériences en colonnes saturées ((Durin 2006) modifié)



La colonne utilisée pour ce type d'expérience est présentée en Figure 2-8, son diamètre (d) est de 2,6 cm pour une hauteur (H) maximale de 30 cm de solide. La tête des pistons est surmontée d'une grille qui assure un flux homogène sur l'ensemble de la section de la colonne, un filtre de 40 μm permet de filtrer les particules supérieures à cette taille. Pour les expériences réalisées, une masse de 80 g de solide sec a été pesée et introduite dans la colonne en effectuant un tassement manuel tous les cm au moyen d'une baguette de 2,5 cm de diamètre. Cette masse permet en effet d'avoir un rapport de H/d supérieur à 3 de manière à s'affranchir des effets probables de perturbations en entrée et en sortie de colonne (Marcos, 2001). La colonne ainsi remplie a été pesée en début et en fin d'expérience. Le débit d'injection a été fixé à $0,1 \text{ ml min}^{-1}$, débit qui correspond au débit minimal délivrable par l'appareillage, et qui permet de se rapprocher au mieux des conditions de terrain (régime des précipitations) et d'assurer une saturation homogène de la colonne.

Figure 2-8 : Descriptif de la colonne

2.2 Etapes de l'expérience

Chaque expérience s'est déroulée en trois étapes :

- Une phase de saturation de la colonne où l'on injecte une solution de NaNO_3 10 mM à débit constant q de 0,1 ml par minute en bas de colonne. Cette phase permet de vérifier la valeur de V_0 obtenue par la mesure de la densité apparente. L'injection d'une solution de NaNO_3 10 mM plutôt que de l'eau distillée permet d'obtenir une solution de force ionique non nulle qui se rapproche plus de la solution du sol. D'autre part le NaNO_3 est un sel peu réactif vis-à-vis des ETM étudiés, qui ne va pas par conséquent modifier de manière significative leur spéciation.

- Une phase de récupération d'éluats d'une durée de $8 V_0/q$ après atteinte du régime stationnaire (débit constant en sortie de colonne) ou l'on injecte toujours du NaNO_3 10 mM. Cette phase permet d'observer la fraction d'éléments facilement mobilisables dans les deux systèmes.

- Une phase d'injection d'un complexant à 10 mM (citrate ou EDTA) dans une solution de NaNO_3 10mM afin d'évaluer l'effet de la présence de ligands organiques exsudés par les racines sur la mobilisation des ETM (Jean *et al.* 2007).

- Une phase de rinçage du système avec injection de NaNO_3 10 mM.

Les éluats récupérés au niveau du collecteur sont ensuite filtrés à $0,22 \mu\text{m}$ et répartis en 3 fractions :

- 6,0 ml de solution filtrée et acidifiée pour l'analyse des cations : Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ca et Si (voir paragraphe 3.1),
- 3,0 ml de solution filtrée pour l'analyse des anions (voir paragraphe 3.1),
- 3,0 ml de solution filtrée pour analyse du chrome hexavalent.

3. Expérience de désorption en colonne insaturée

3.1 Appareillage

Les expériences d'écoulement en colonne insaturées ont été réalisées au LSE d'avril 2010 à juin 2010 sur la limonite et la garniérite. Le dispositif d'étude du transport en régime insaturé utilisé est décrit sur la Figure 2-9. 15 g de matériel tamisés à 2,0 mm ont été ajoutés dans des cylindres en plexiglas de 4,8 cm de hauteur sur 2,7 cm de largeur et recouvert de 10 g de sable afin d'assurer une homogénéisation des volumes d'eau apportés à la surface. Un débit de 5,0 ml par jour a été conservé par un apport manuel à la surface des cylindres pour toutes les étapes de l'expérience. Pour chaque type de traitement, 3 répétitions ont été effectuées.

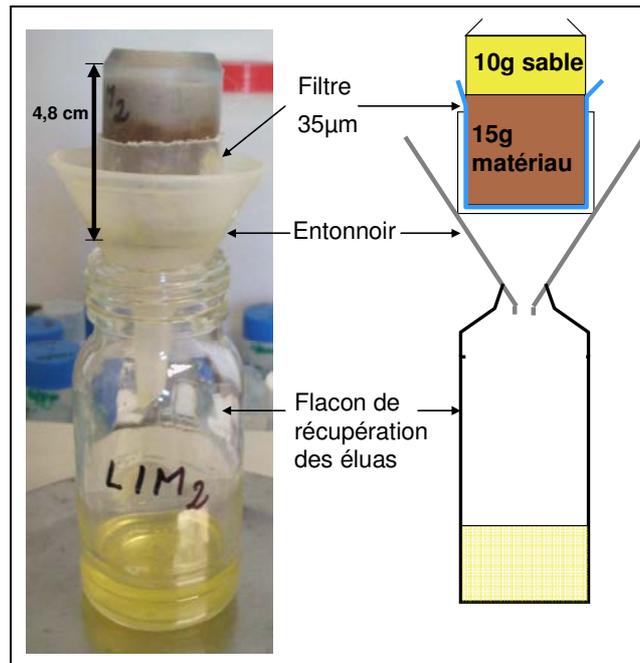


Figure 2-9 : Dispositif expérimental d'étude du transport réactif insaturé

3.2 Etapes de l'expérience

Deux séries d'expériences ont été réalisées :

- La première série a été réalisée avec les deux matériaux (GAR, LIM) selon cinq phases :
 - Mise à saturation pendant 48 h dans des bacs d'eau ultrapure
 - Ajout d'eau pendant 12 jours
 - Ajout de NaNO_3 10 mM pendant 14 jours
 - Ajout d'une solution composée de citrate 10mM + NaNO_3 10 mM pendant 25 jours
 - Ajout d'une solution composée d'EDTA 10 mM + NaNO_3 10 mM pendant 12 jours
- Une deuxième série a été réalisée pour étudier l'effet indépendant de l'EDTA sur la garnièrite et la limonite pure (GAR_{EDTA} et LIM_{EDTA}) selon quatre phases :
 - Mise à saturation pendant 48 h dans des bacs d'eau ultrapure
 - Ajout de NaNO_3 10 mM pendant six jours
 - Ajout d'une solution composée d'EDTA 10 mM + NaNO_3 10 mM pendant 12 jours
 - Ajout de NaNO_3 10 mM + NaNO_3 10 mM pendant 6 jours

Pour chaque série d'expériences un échantillonnage de percolats a été réalisé tous les trois jours, filtré à $0,22 \mu\text{m}$ et séparé en trois fractions pour analyse des cations, anions et ions chromate. Plusieurs échantillons d'eau non filtrée ont également été analysés durant l'expérience pour évaluer la part d'ETM associés aux colloïdes de diamètre inférieur à $35 \mu\text{m}$ (la taille du filtre situé à la base de la colonne pour maintenir le sol).

IV Suivi de la composition de l'eau circulant dans les matériaux *in situ* pendant une saison des pluies

La composition de la solution circulant dans les matériaux *in situ* a pu être réalisée par l'installation de céramiques poreuses d'une part sur des parcelles de stériles construites et d'autre part sur les sols naturels. La localisation des différentes parcelles étudiées est présentée sur la Figure 2-10.

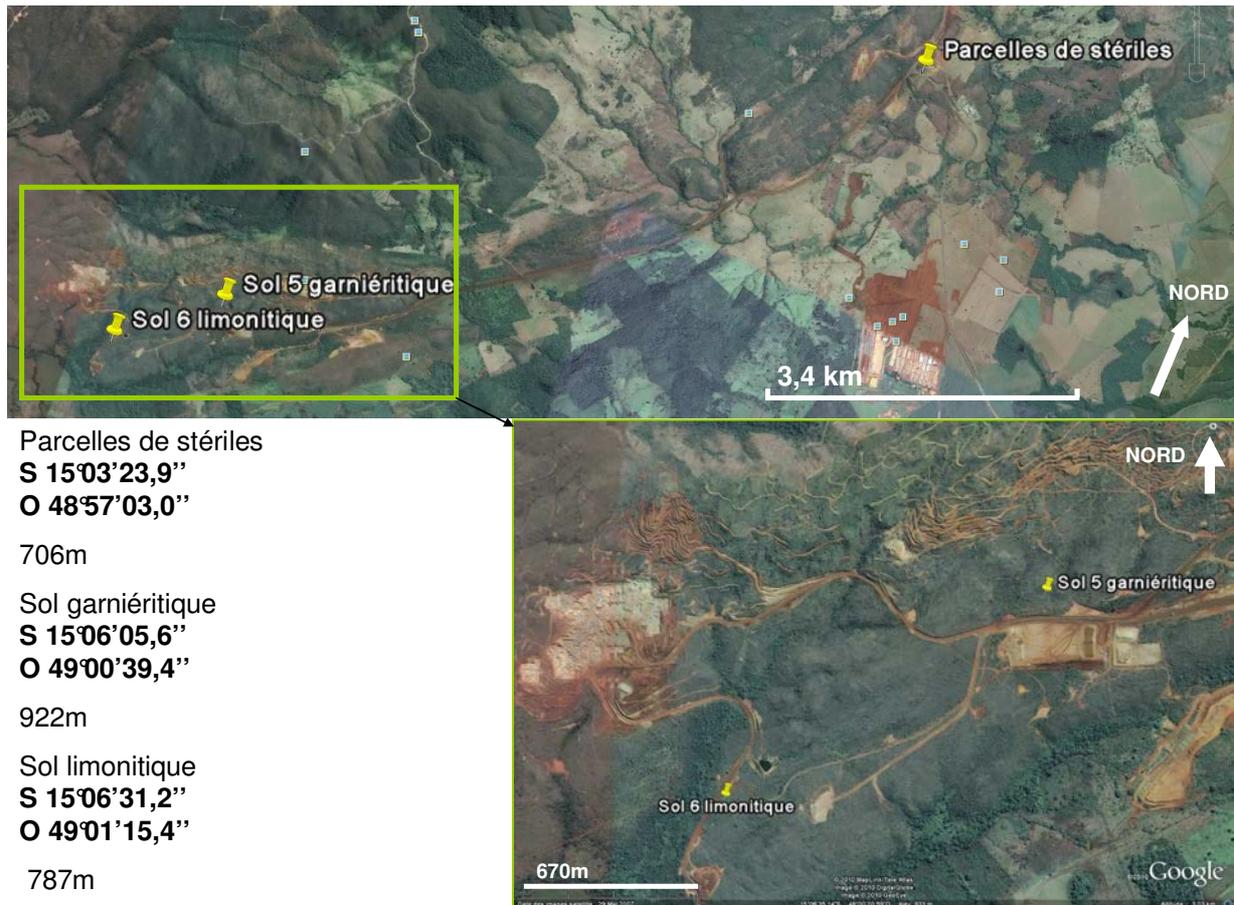


Figure 2-10 : Vue aérienne de la localisation des parcelles de stériles et des sols étudiés du massif de Barro Alto

1. Suivi de la composition de la solution circulant dans les sols naturels du massif de Barro Alto

L'objectif final étant de pouvoir réinstaller des espèces natives de la région sur les sites miniers après exploitation, il semblait intéressant de pouvoir analyser la composition de l'eau circulant dans des parcelles végétalisées afin de connaître la composition de la solution nutritive des plantes endémiques.

1.1 Sélection de profils de sols caractéristiques du massif

Une étude détaillée à l'échelle du paysage des sols ultramafiques du massif de Niquelândia a permis de décrire les différents types de sols développés sur ce type de massif (Garnier 2009). Deux sols représentatifs de cette diversité ont été sélectionnés sur le massif de Barro Alto :

- Un cambisol peu profond (Profil BA 5)
- Un ferralsol profond (Profil BA 6)

Les différents horizons des profils ont été décrits (structure, texture, couleur, présence d'eau, de pierres ou de racines) et des échantillons ont été récupérés pour analyser l'évolution du pH, de la teneur en matière organique de la densité particulaire et de la conductivité hydraulique à saturation avec la profondeur.

1.2 Dispositif de suivi de la composition de la solution du sol

Des céramiques poreuses (n° 653X02B1M3, Soilmoisture Equipment Corp., Goleta, CA, USA, Figure 2-11) ont été installées sur les deux sols à 20 cm de profondeur avec six répétitions par sol. Le choix de ce modèle permettait d'assurer qu'hormis le Cr(Baes Iii et Sharp), les éléments en traces métalliques n'allaient pas être adsorbés sur les céramiques poreuses (Becquer et al. 2010). Ces céramiques poreuses ont permis de suivre la composition de la solution du sol pendant toute la durée de la saison des pluies (novembre 2008-mars 2009). Un dernier échantillon a pu être prélevé en novembre 2009.

Des prélèvements des eaux du sol ont été réalisés tous les 15 jours environ, à partir de fin novembre et tant que de l'eau était disponible dans les sols (mai 2009). Un dernier prélèvement a pu être réalisé en novembre 2009 lors d'une mission sur le site. Pour la réalisation d'un prélèvement, les bougies étaient mises en dépression (0,6 atm) à l'aide d'une pompe 24 h avant le prélèvement effectué grâce à une seringue. Chaque prélèvement était séparé en cinq fractions :

- Une fraction filtrée et acidifiée pour l'analyse des cations,
- Une fraction filtrée et non acidifiée pour l'analyse des anions et la mesure du pH,
- Une fraction filtrée et enrichie en bactéricide pour l'analyse du carbone organique dissous,
- Une fraction non filtrée et acidifiée pour déterminer la part d'ETM associés aux matières en suspension de diamètre inférieur à 1,5 µm,
- Une fraction résiduelle de secours.

Le volume d'eau récupéré étant dépendant de la pluviométrie, il n'a pas toujours été possible de le séparer en cinq fractions. Lorsque les quantités de solution collectées étaient faibles, les deux premières fractions (analyse des cations et anions) ont été privilégiées. Par soucis de conservation, les échantillons ont été analysés par le département de géochimie de l'Université de Brasilia selon les mêmes méthodes que celles décrites dans ce chapitre. Les

cations et les anions ont été respectivement mesurés par ICP-AES (SPECTRO) et les anions par chromatographie ionique (ICS 90 DIONEX).

2. Suivi de la composition de la solution circulant dans des parcelles de stériles miniers de la mine de Barro Alto

2.1 Dispositif

Trois parcelles de stériles miniers de 8 m² chacune ont été mises en place en novembre 2008 au niveau de la mine du massif de Barro Alto : une parcelle de stérile garniéritique, une de stérile limonitique et une constituée d'un mélange de 30 % de garniérite et 70 % de limonite (Figure 2-11). Un échantillonnage représentatif a été réalisé sur les parcelles afin de caractériser les matériaux du point de vue de leur minéralogie (DRX), de leurs teneurs totales en ETM et de leur capacité d'échange cationique. Les parcelles ont été tassées mécaniquement avant l'installation du même type de céramiques poreuses que celles utilisées dans les sols (une semaine après la mise en place des parcelles) avec six répétitions sur les parcelles de stérile garniéritique et de mélange et cinq répétitions sur la parcelle de stérile limonitique (Figure 2-11). Ces céramiques poreuses ont permis de suivre la composition de la solution au contact des stériles de novembre 2008 à novembre 2009.

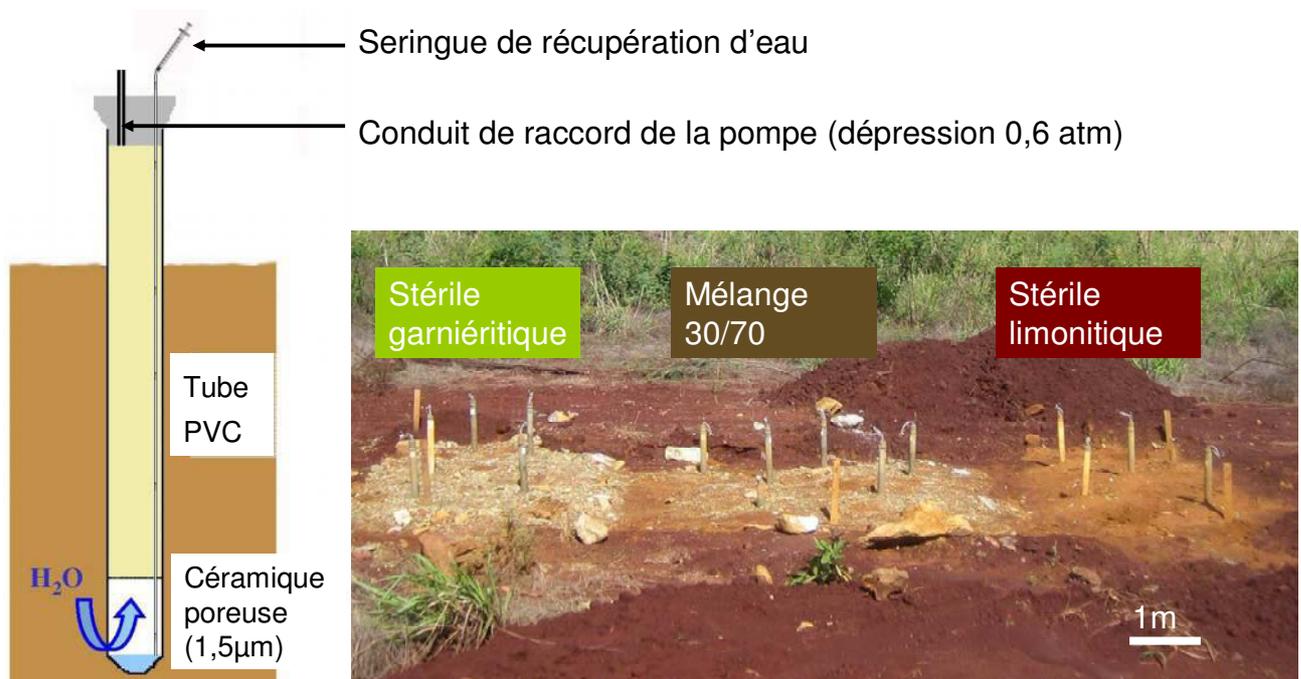


Figure 2-11 : Dispositif de suivi de la composition de l'eau au contact des stériles

2.2 Etapes de l'expérience

Les échantillons d'eau des parcelles ont été réalisés en même temps que ceux des sols. Malgré la bonne structure des matériaux des parcelles, les événements pluvieux étant trop intenses, du ruissellement a été observé. Les eaux de ruissellement sont colorées et ainsi probablement chargées de nombreux colloïdes. Le ruissellement joue ainsi probablement un rôle non négligeable dans la dispersion des ETM depuis les piles de stériles mais leur échantillonnage est complexe. Des prélèvements d'eau de pluie ont également été réalisés afin de connaître le signal d'entrée du système.

Chapitre 3

Caractérisation des phases porteuses de nickel

I Introduction

Les produits d'altération des roches ultramafiques ont été étudiés jusqu'alors principalement pour les gisements nickélifères qu'ils constituent (Trescases 1975; Colin et al. 1985; Melfi et al. 1988; de Oliveira et al. 1992; Garnier *et al.* 2009). Dans ce sens un grand nombre d'études se sont concentrées sur la caractérisation de la garniérinite, principalement sur les gisements de Nouvelle Calédonie (Guillon 1973; Trescases 1975; Wells *et al.* 2009). Avec l'augmentation des besoins en ressources minérales, la garniérinite devient un minerai rare et de plus en plus de sociétés minières s'emploient à extraire le nickel contenu dans la limonite d'où l'existence d'études récentes sur la caractérisation des profils d'altération latéritiques (Perrier *et al.* 2005) et de la limonite (Marker *et al.* 1991).

Plus que la caractérisation minéralogique ou les teneurs totales en nickel, c'est la teneur en nickel échangeable qui va déterminer sa toxicité et contrôler sa biodisponibilité (Echevarria *et al.* 1998; Echevarria *et al.* 2006). D'un point de vue environnemental, l'évaluation de la disponibilité des métaux est un facteur clé pour permettre la revégétalisation des milieux dégradés par l'exploitation minière. Outre les minerais, présentant des teneurs exploitables de Ni, il est également important de s'intéresser aux stériles miniers, présentant des teneurs légèrement inférieures en Ni, qui représentent une large part des dépôts à revégétaliser. Pour mieux comprendre la mobilité du nickel dans les stériles miniers ultramafiques il est important de commencer par caractériser les phases minérales porteuses d'ETM dont les particularités vont conditionner la mobilité du nickel. Ceci est l'objet de ce chapitre qui s'articule autour de deux grandes parties :

- La caractérisation minéralogique des différentes phases porteuses d'ETM des deux matériaux (garniérinite et limonite) représentatifs des stériles miniers ultramafiques.

- La caractérisation de l'interphase c'est-à-dire de l'espace comprenant la surface des phases minérales des échantillons et le volume de solution dont la composition est influencée par la structure de la surface. Cette caractérisation aboutissant à la détermination des réactions conditionnant la mobilité des ETM dans ces matériaux.

II Matériel et méthodes

1. Echantillonnage

La garniérinite et la limonite ont été échantillonnées en juillet 2008 dans une zone en cours d'exploitation minière du massif de Niquelândia (S 14 ° 21' 55.29" W 48°24' 41.79") à une profondeur d'environ 6 m. Des échantillons d'environ 50 kg ont été collectés pour chaque type de minerai puis séchés à l'air libre et tamisés à 6 mm pour obtenir un matériel homogène (Figure 3-1).



Figure 3-1 : Echantillonnage de garniérinite et limonite à Niquelândia (juillet 2008)

En novembre 2009, une nouvelle mission a été organisée sur les sites miniers ayant pour but d'échantillonner des matériaux stériles sur le site de Niquelândia afin d'avoir des éléments de comparaison entre les données obtenues sur les minerais avec celles déterminées sur les stériles. L'accès au site de stockage des stériles de Niquelândia nous ayant cette fois été refusé par la société minière (Votorantim), nous avons réalisé un échantillonnage sur les stériles de la mine de Barro Alto, exploitée par la société minière Anglo American. Des échantillons de 50 kg de stérile limonitique et garniéritique ont été récoltés sur les dépôts de matériaux stériles de la mine, en prenant un échantillon tous les 5 mètres (Figure 3-2).

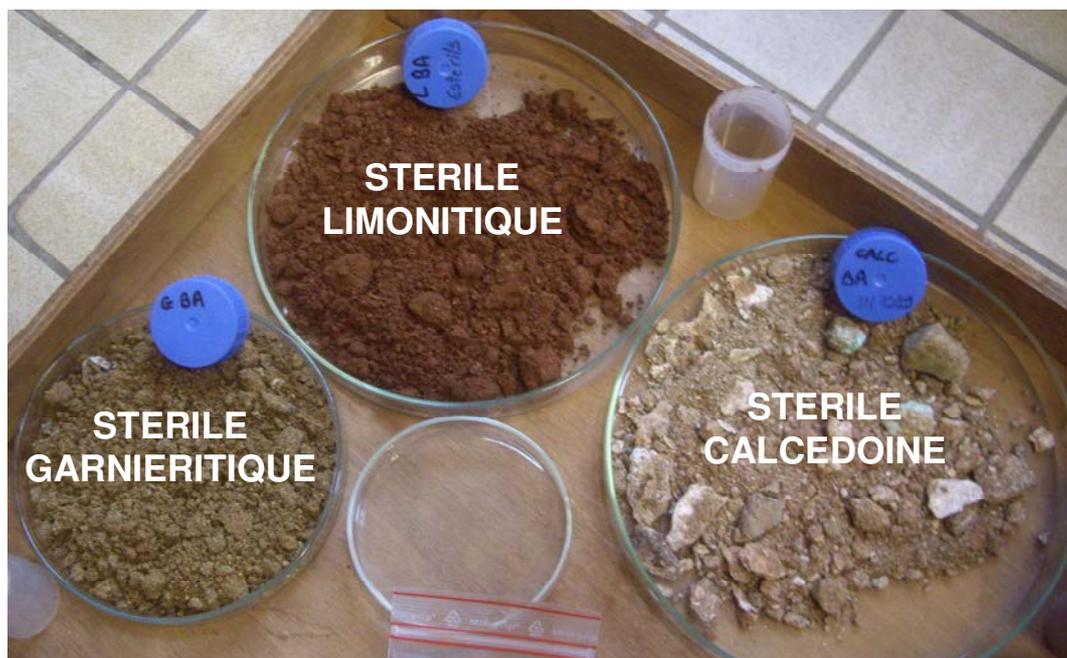


Figure 3-2 : Echantillons de stériles du massif de Barro Alto

Lors de cet échantillonnage, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'un troisième type de matériau, riche en calcédoine. Ce matériau, présent en quantités non négligeables au niveau des stériles de Barro Alto, est enrichi en chrysotile. En effet lors de l'altération de la roche mère péridotitique, il peut se produire la dissolution préférentielle de silice qui après avoir circulé sous forme de fluide, précipite pour former, après érosion, une silcrète dans les fissures de la roche en décomposition (voir King (1956) pour plus de détail sur l'évolution des paysages ultramafiques et la formation des silcrètes).

2. Caractérisation minéralogique

2.1 Comparaison stériles – minerais : choix de systèmes modèles

Une analyse totale et DRX préliminaire (Tableau 3-1) a été réalisée sur les quatre échantillons à savoir les deux minerais de Niquelândia et les deux stériles correspondants de Barro Alto (stériles garniéritique et limonitique) afin d'avoir des éléments de comparaison des caractéristiques des minerais avec celles des stériles. Les détails des analyses DRX et de la détermination de la composition totale des échantillons sont donnés au Chapitre II.

2.2 Analyse minéralogique fine des systèmes modèles garniérite et limonite

Les méthodes d'analyse utilisées pour caractériser la garniérite et la limonite sont résumées dans le Tableau 3-1 et détaillées au Chapitre II.

Concernant la limonite, une analyse en spectrométrie Mössbauer a été réalisée pour quantifier la part relative de chaque type d'oxyde de fer mis en évidence dans l'échantillon. L'analyse a été réalisée au LCPME-CNRS à 77K avec un appareil susceptible de descendre à basse température (7 K).

Concernant la garniérite, un traitement à l'éthylène glycol de l'échantillon a été réalisé avant une deuxième analyse DRX afin de mettre en évidence la présence de smectite. Pour cela la garniérite a été mélangée à de l'eau pour obtenir une pâte puis étalée sur une lame de silice. La lame a ensuite été placée une nuit dans un dessiccateur contenant de l'éthylène glycol avant la réalisation du spectre DRX élargi (2θ compris entre 0 et 80 degrés).

Tableau 3-1 : Méthodes utilisées pour la caractérisation de la garniérîte et de la limonite (voir au Chapitre II pour plus de détails)

	Garniérîte Niquelândia	Limonite Niquelândia	Sterile garniérîtique Barro Alto	Sterile limonitique Barro Alto
Caractérisation préliminaire	DRX et analyse totale			
Caractérisation des systèmes modèles	GARNIERITE		LIMONITE	
<u>Caractérisation minéralogique</u>	DRX MET RAMAN DRX après traitement EG + Lithium + Glycérol		DRX MET RAMAN Mössbauer	
<u>Caractérisation de l'interphase solide – solution</u>	-XPS -Mobilité électrophorétique -pH			
<u>Compartimentation des ETM dans les matériaux</u>	Compartiment hydrosoluble			
	Compartiment échangeable : -CEC (cobaltihexamine) -Chromate extractible au KH_2PO_4			
	Compartiments associés à des phases minérales spécifiques : -Oxydes de manganèse (hydroxylamine) -Oxydes de fer (CBD)			

3. Caractérisation des surfaces minérales

L'interphase solide - solution a été caractérisée pour les deux matériaux grâce à l'étude du pH des échantillons dans l'eau et dans le KCl, de leur mobilité électrophorétique et de la spéciation solide des ETM à la « surface » (50µm d'épaisseur) des phases porteuses (XPS). Les méthodes utilisées ont été détaillées au Chapitre II.

4. Compartimentation des ETM dans les échantillons

Différents compartiments de chaque phase porteuse ont été étudiés grâce à des extractions chimiques sélectives (Tableau 3-1) dont les protocoles sont détaillés au Chapitre II. L'objectif de ces extractions étant d'évaluer l'énergie de liaison des éléments en traces aux phases minérales identifiées et leur réactivité potentielle dans différents environnements physicochimiques.

III Résultats et discussion

1. Etude minéralogique

1.1 Comparaison des minerais de Niquelândia avec les stériles de Barro Alto

1.1.1 Analyse totale

La composition élémentaire totale des quatre échantillons, déterminée par ICP-AES après fusion alcaline, est donnée dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Composition élémentaire des minerais et stériles

	Limonite	Stérile limonitique	Garniérite	Stérile garniéritique	Chalcédoine
SiO₂ %	3,1	34,8	41	40,5	42,8
Al₂O₃ %	6,4	5,1	5,8	2,2	1,1
Fe₂O₃ %	66,6	45,8	20,6	9,9	7,1
MnO %	0,9	0,6	0,4	0,1	0,07
MgO %	1,9	2,2	3,3	25,4	29,3
CaO %	0,08	0	0,4	1,9	1,8
Na₂O %	0	0	0	0,06	0
P₂O₅ %	0	0,2	0	0,1	0,09
PF %	9,1	8,5	23,5	19,5	17
C %	0,11		0,03		
CoO mg kg⁻¹	526,8	1016	868	172	123
Cr₂O₃ mg kg⁻¹	68400	19660	16502	4781	4337
CuO mg kg⁻¹	1430	117	5051	27,9	28,2
NiO mg kg⁻¹	9855	9141	23570	4168	3954
ZnO mg kg⁻¹	961	419	1568	163	115
Total %	100,6	97,3	99,8	99,8	99,3

Dans la limonite, le fer est l'élément majeur (66,6 % Fe₂O₃) suivi par le chrome (6,8 % de Cr₂O₃), l'aluminium (6,4 % Al₂O₃), le silicium (3,1 % SiO₂), le magnésium (1,9 % MgO), le nickel (1 % de NiO) et le manganèse (0,9 % MnO). Ainsi, les principaux éléments en traces présents sont le chrome (46800 mg kg⁻¹), le nickel (7744 mg kg⁻¹) et le cuivre (1143 mg kg⁻¹). Le stérile limonitique présente les mêmes tendances au niveau des éléments majeurs, mis à part une teneur en silicium plus importante (34,8 % SiO₂) et au niveau des éléments en traces avec des teneurs en chrome et en cuivre plus faibles (13590 mg kg⁻¹ et 93,4 mg kg⁻¹ respectivement). On remarque cependant que les teneurs en Ni du stérile et du minerai sont du même ordre de grandeur avec des teneurs respectives de 7183 mg kg⁻¹ et 7744 mg kg⁻¹. Le stérile limonitique présente une perte au feu (eau constitutionnelle, carbonates et matière organique) légèrement inférieure à la limonite (Tableau 3-2).

Dans la garniérite, le silicium est l'élément majeur (41 % SiO₂) suivi par le fer (21 % Fe₂O₃), l'aluminium (5,8 % Al₂O₃) et le magnésium (3,3 % MgO) (Tableau 3-2). Les principaux éléments en traces présents dans la garniérite sont le Ni, le Cr et le Cu avec des teneurs respectives de 18520 mg kg⁻¹, 11290 mg kg⁻¹ et 4035 mg kg⁻¹. Le stérile garniéritique est également essentiellement composé de silicium (40,5 %) mais possède une concentration en Mg (25,4 % de MgO) supérieure à celle du Fe (9,9 % de Fe₂O₃). Les principaux éléments en traces présents dans le stérile sont le Ni et le Cr avec des concentrations plus faibles que dans le minerai de garniérite (respectivement 3275 mg kg⁻¹ et 3271 mg kg⁻¹). La garniérite et le stérile garniéritique présentent une perte au feu similaire (respectivement 23,5 et 19,5).

1.1.2 Analyse minéralogique (DRX)

La limonite (Figure 3-3) est principalement constituée de goëthite ($d = 4,19$) et d'hématite ($d = 2,52$). On observe également la présence de spinelles de type $MgAl_2O_4$. L'analyse de l'échantillon de stérile limonitique a mis en évidence les mêmes phases minérales principales que la limonite (goëthite et hématite) avec la présence additionnelle de chrysotile et d'un pic correspondant au quartz, indiquant probablement la présence de calcédoine (Figure 3-3).

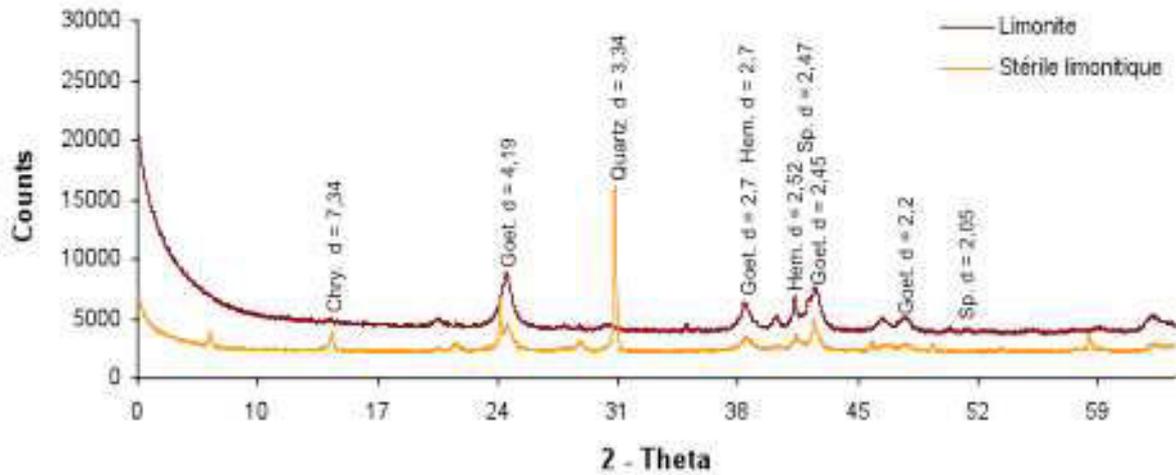


Figure 3-3 : Comparaison des spectres DRX de la limonite et du stérile limonitique (Goet. = goëthite ; Hem. = hématite ; Chry. = chrysotile ; Quartz = quartz ; Sp. = spinelle $MgAl_2O_4$; Diop. = diopside ; MnOx. = oxyde de manganèse MnO_2)

La garniërite est constituée d'un mélange de phyllosilicates comprenant des smectites ($d = 14,9$) et un talc nickélicifère ($d = 14,54$) identifié comme de la willemseite (Figure 3-4). L'analyse du spectre DRX de la garniërite sur une plus large gamme de valeurs de 2θ a mis en évidence la présence de smectite dioctahédrique dans la garniërite ($d = 1,7$) (groupe de la beidellite/montmorillonite). Le signal principal des spinelles étant confondu avec celui de la smectite ($d = 2,58$), l'analyse DRX n'a pas permis d'attester de leur présence.

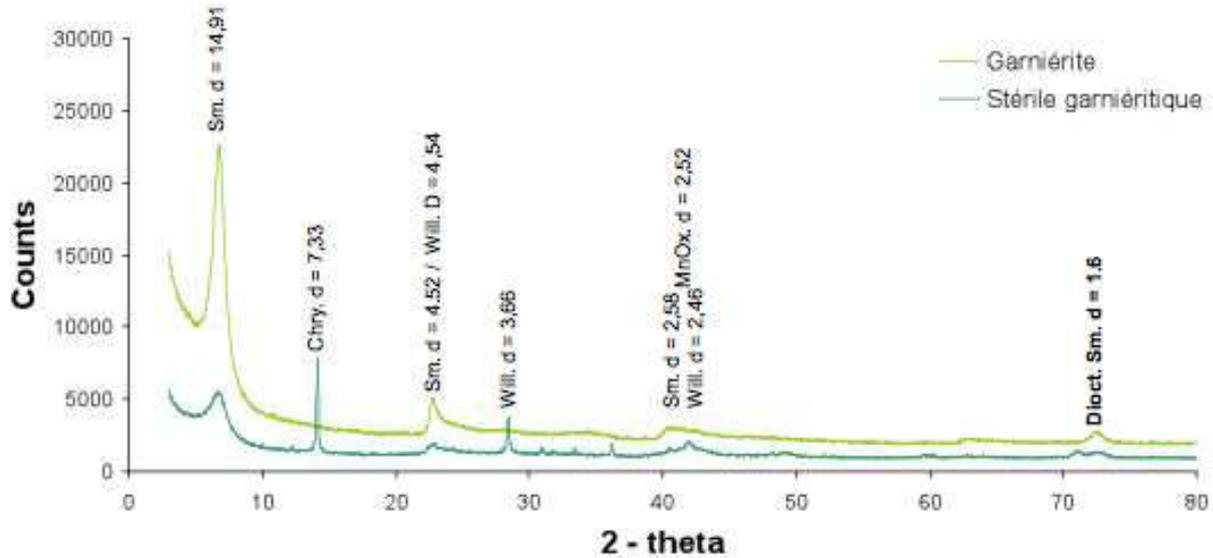


Figure 3-4 : Comparaison des spectres DRX de la garniérîte et du stérile garniéritique (Sm. = smectite ; Will. = willemsite ; Chry. = Chrysotile ; Diop. Sm. = smectite dioctahédrique ; Diop. = diopside)

Le stérile garniéritique présente les mêmes phases minérales que la garniérîte à savoir smectite et talc (Figure 3-4). L'analyse DRX met également en évidence dans le stérile la présence additionnelle de chrysotile ($d=7,33$).

1.1.3 Bilan sur la comparaison minerais – stériles

Concernant les compositions totales des stériles et minerais garniérîtiques, on retrouve les mêmes tendances dans les deux matériaux (richesse en silice et en ETM) mais avec des teneurs plus importantes en Fe dans le minerai et en Mg dans le stérile. Le minerai et le stérile garniéritique présentent des phases minérales communes à savoir la smectite et le talc, avec en plus au niveau du stérile, la présence de chrysotile et de diopside. La différence de teneurs en Mg et en Fe entre les deux matériaux pourrait s'expliquer par des taux de substitution des smectites différentes dans les deux matériaux : smectites à pôle ferrifère dans le minerai et smectites à pôle magnésien dans le stérile. Ceci peut s'expliquer par une différenciation plus poussée des profils d'altération dans les sols de Niquelândia (minerai garniéritique). On peut également penser que la teneur en talc est plus importante dans le stérile que dans le minerai. De plus amples investigations sur les deux matériaux seraient nécessaires pour conclure sur ce point.

Le même type de conclusion peut être fait concernant les matériaux limonitiques. En effet, le minerai et le stérile présentent les mêmes tendances de composition élémentaire avec une prédominance de Fe due aux oxydes. Cependant le stérile limonitique contient 35 % de SiO_2 qui pourrait provenir de la calcédoine, du chrysotile ou du diopside observés par DRX. La présence de diopside est souvent associée à celle de péridotite, c'est donc un minéral fréquent

dans les milieux ultramafiques qu'on peut également trouver sous une forme enrichie en chrome ($(Ca,Na,Mg,Fe,Cr)_2(Si,Al)_2O_6$) (Wilkinson et Binns 1977).

Ainsi les phases minérales principales identifiées dans les minerais sont présentes au niveau des stériles de Barro Alto même si ces derniers présentent des compositions plus complexes en raison d'une altération moins poussée se traduisant notamment par la présence additionnelle de calcédoine ou de diopside. La présence de calcédoine, très pauvre en ETM, explique pour une grande part la relative pauvreté des stériles, par un simple effet de dilution, les phases porteuses des métaux étant probablement similaires. Ceci justifie le choix des phases pures, garniérite et limonite, pour l'étude de la dynamique des ETM dans les stériles.

1.2 Association des ETM avec les phases minérales mises en évidence

1.2.1 Limonite

-Analyses MET

La limonite est principalement constituée d'agrégats de cristaux de goëthite en forme d'aiguilles formant des ensembles compacts (Figure 3-5 a) ; quelques rares minéraux granulaires ont également été observés et identifiés grâce aux spectres de diffraction comme de l'hématite ou de la maghémite (Figure 3-5 b).

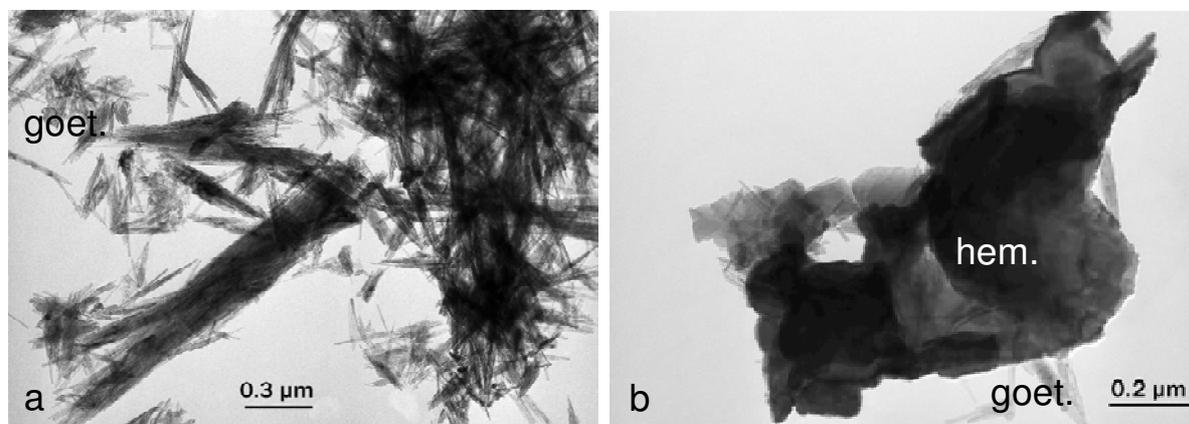


Figure 3-5 : Observation des minéraux de la limonite par microscopie électronique en transmission (Ponizovsky et al.) : agrégats de goëthite en forme d'aiguilles (a) ; agrégats granulaires d'hématite (b). goet. = goëthite ; hem. = hématite.

La composition moyenne des 27 cristaux de goëthite analysés (Tableau 3-3) montre que l'oxygène est le principal élément composant ces cristaux avec 59 pourcents atomiques (At. %), suivi du Fe (37,4 At. %), de l'Al (1,8 At. %), du Si (1,2 At. %), du Mn (0,8 At. %), du Co (0,7 At. %), du Ni (0,5 At. %) et du Cr (0,2 At. %).

Tableau 3-3 : Teneurs élémentaires moyennes (\pm écart type), minimales et maximales (en At. %) des cristaux de goethite (moyenne sur 27 cristaux) de la limonite, déterminée par MET - EDX

	Moyenne	Min	Max
O	59,0 (\pm 2,1)	53,7	64,8
Si	1,2 (\pm 0,2)	0,8	1,6
Fe	37,4 (\pm 2,0)	32,8	41,2
Al	1,8 (\pm 0,3)	1,3	2,8
Mg	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	0 (\pm 0)	0	0
Ni	0,5 (\pm 0,2)	0,2	0,8
Cr	0,2 (\pm 0,1)	0	0,6
Mn	0,8 (\pm 0,2)	0,6	1,4
Co	0,7 (\pm 0,3)	0	1,1

n.d. = teneur non déterminée

Les teneurs en Ni et en Cr des goethites sont faibles et varient de 0,2 à 0,8 At. % pour le Ni et de 0 à 0,6 At. % pour le Cr. Tous les rapports O/Fe mesurés dans les goethites se sont avérés inférieurs à 2, valeur de rapport correspondant à la goethite pure. Il était donc impossible de se fonder sur ce rapport pour déterminer la part relative des différents oxydes de Fe présents. L'analyse de l'échantillon en spectrométrie Mössbauer a ainsi permis de déterminer les pourcentages relatifs des différentes oxydes de Fe à savoir 73,4 % de goethite, 12,3 % d'hématite et 14,3 % d'une phase résiduelle présentant du Fe III paramagnétique. Cette troisième phase pourrait être composée d'un mélange de maghémite, de Fe(Baes Iii et Sharp) amorphe (Fe(OH)₃) et d'éventuelles traces de phyllosilicates ferri-fères.

Par ailleurs, un fort caractère magnétique a été mis en évidence par passage d'un aimant sur l'échantillon de limonite. Goethite et hématite étant des phases faiblement magnétiques à paramagnétiques, cette tendance observée pourrait confirmer la présence de spinelles chromifères à caractère magnétique dans l'échantillon.

-Analyses en spectroscopie RAMAN

La réalisation du spectre RAMAN de la limonite (Figure 3-6) a permis de mettre en évidence les pics caractéristiques des oxydes de Fe et spécialement ceux correspondant à la goethite à 240, 297, 394, 475 et 548 cm⁻¹. La présence de chromite dans la limonite a pu être confirmée par la présence d'un pic à 550 cm⁻¹, caractéristique du groupement Cr₂O₃.

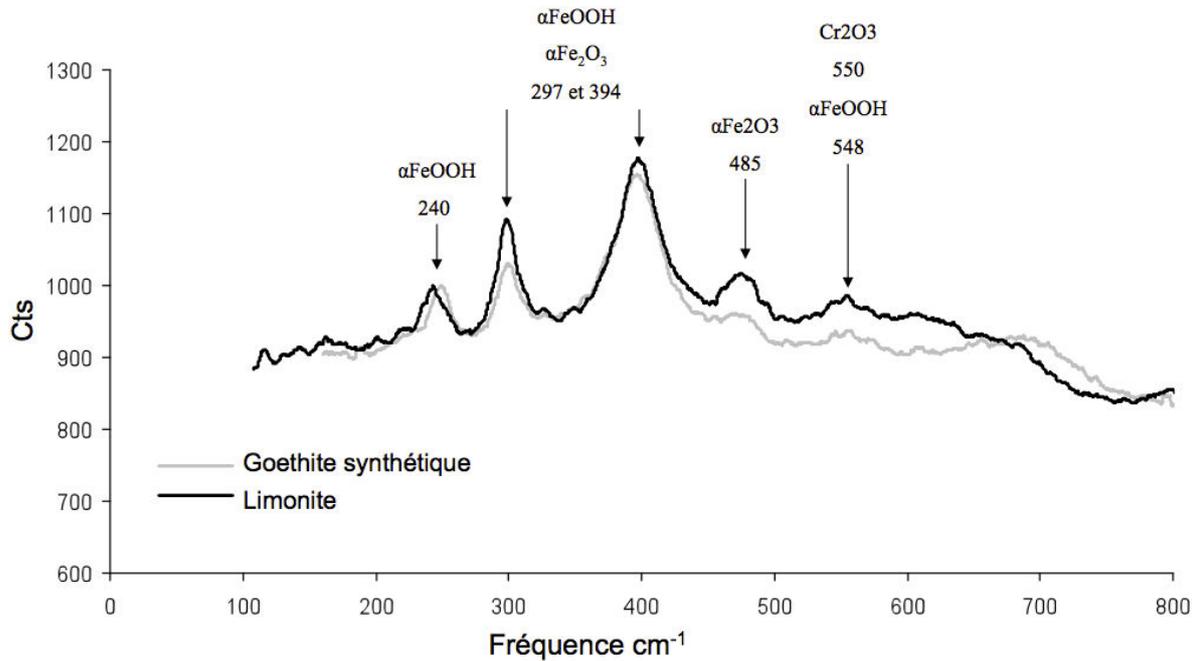


Figure 3-6 : Spectre RAMAN de la limonite

- Bilan sur la caractérisation minéralogique de la limonite

Contrairement à la garniérine, peu d'études ont porté sur la caractérisation de la limonite (Schellmann 1978; Brand *et al.* 1996; Lavaut Copa 1998; Lewis *et al.* 2006). La limonite de cette étude est un matériel composé majoritairement de goéthite et d'hématite et relativement pauvre en minéraux primaires altérables (enstatite, olivine et serpentine) ou de phyllosilicates. L'analyse DRX des matériaux limonitiques a cependant indiqué la présence de diopside, un clinopyroxène précédemment observé dans les environnements ultramafiques latéritiques (Colin *et al.* 1990). Cette composition est ainsi en accord avec celle recensée par Schellmann *et al.* (1978) en Birmanie ou par Lewis *et al.* (2006) dans les Caraïbes. Les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer de la limonite ont confirmé la goéthite comme étant la phase minérale principale de la limonite à 74%. Les images MET ont permis d'observer la forme en aiguille des cristaux de goéthite, similaire à une des formes observée par Becquer *et al.* (2006) en Nouvelle-Calédonie, et ont mis en évidence la faiblesse de leurs rapports O/Fe (moyenne de 0,6 au lieu de 2). Ceci pourrait être expliqué par le recouvrement des cristaux de goéthite par un matériau possédant un rapport O/Fe inférieur à 2 (comme l'hématite ou la maghémite) ou par l'existence d'un précipité recouvrant la surface des goéthites (précipité carbonaté ou silicaté). Cette dernière hypothèse semble probable si l'on considère qu'en Nouvelle Calédonie des goéthites fibreuses riches en Si ont pu être observées par Becquer *et al.* (2006). L'analyse par MET des goéthites a également mis en évidence un taux de substitution des goéthites à l'Al important avec des pourcentages atomiques compris entre 1,3 % et 2,8 %. Les substitutions alumineuses sont connues pour constituer un facteur de résistance à l'altération

des oxydes de Fe (Jeanroy et al. 1991; Nowack et Sigg 1996). Enfin, les teneurs importantes en Cr dans l'échantillon peuvent être expliquées par la présence de spinelles chromifères. Ces données nous ont permis d'avoir une estimation de la répartition des éléments dans les goethites de la limonite, cette composition est présentée en Annexe 1.

1.2.2 Garniérite

- Compléments d'analyse DRX

Le traitement de l'échantillon de garniérite à l'éthylène glycol a permis de confirmer la nature smectitique du phyllosilicate majeur composant l'échantillon. En effet, ce traitement a entraîné le gonflement des feuillets des smectites de la garniérite et le passage de l'équidistance interfoliaire de ces minéraux de 15,0 Å à 16,6 Å (passage de $2\theta = 8,4^\circ$ à $2\theta = 7,3^\circ$) ce qui est caractéristique du comportement des smectites (Figure 3-7).

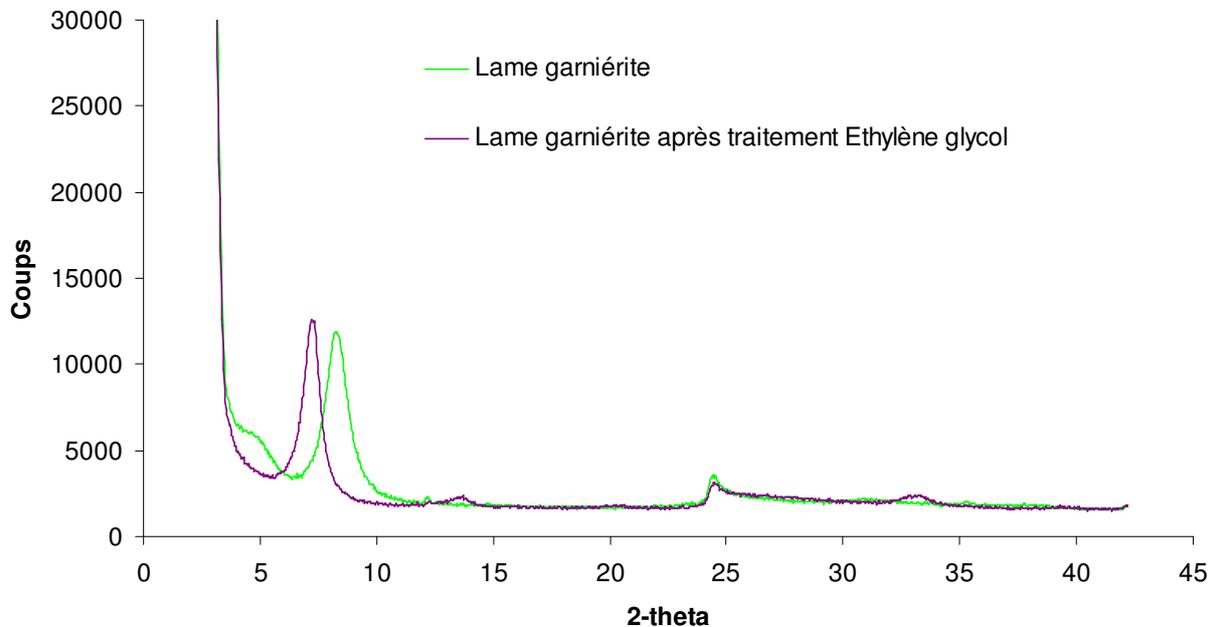


Figure 3-7 : Spectres DRX des lames de garniérite naturelle et après traitement à l'éthylène glycol

- Analyses MET

Comme présenté sur la Figure 3-8, l'analyse au MET a permis l'observation des phases minérales principales de la garniérite à savoir la smectite et le talc.

Un minéral riche en Cr a également été observé à quatre points différents de l'échantillon de garniérite et l'analyse de son spectre de diffraction a permis d'identifier une spinelle chromifère $((\text{Fe},\text{Mg})(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4)$ (Figure 3-8 b).

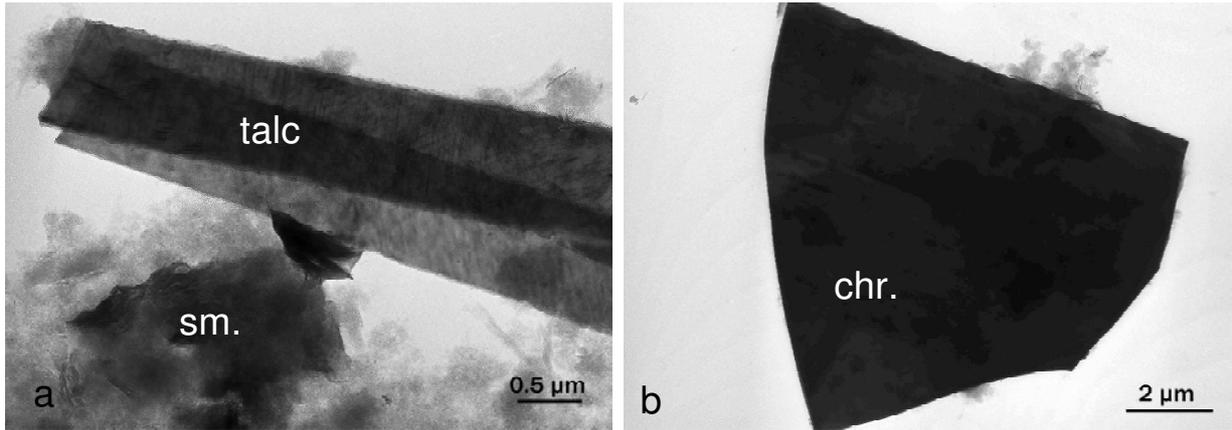


Figure 3-8 : Observation de la garniériste (a et b) par microscopie Electronique en Transmission (Ponizovsky et al.) : particules argileuses de smectite et talc (a) ; spinelle chromifère (b). talc = talc ; sm. = smectite ; chr. = spinelle chromifère.

La composition (en pourcentage atomique) de 10 cristaux de talc et 17 cristaux de smectite a été déterminée et est présentée dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Teneurs élémentaires moyennes (\pm écart-type), minimales et maximales (en At. %) des cristaux de smectite et de talc de la garniériste, déterminées par MET-EDX.

	Smectite (17 cristaux)			Talc (10 cristaux)		
	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max
O	60,1 (\pm 4,7)	44,3	64,1	60,2 (\pm 1,5)	58,7	62,4
Si	22,9 (\pm 3,8)	11,2	28,1	23,5 (\pm 1,1)	21,4	24,3
Fe	8,8 (\pm 3,0)	6	19,3	1,8 (\pm 0,9)	0,6	3,1
Al	3,3 (\pm 0,9)	1,4	4,9	0,6 (\pm 0,3)	0,16	1,2
Mg	1,8 (\pm 0,9)	0,5	3,7	13,6 (\pm 1,5)	11,3	16
Ca	0,3 (\pm 0,1)	0,2	0,6	0,08 (\pm 0,03)	0,05	0,1
Ni	1,2 (\pm 0,96)	0,3	4,3	0,15 (\pm 0,07)	0,04	0,24
Cr	0,5 (\pm 0,4)	0	1,3	0,09 (\pm 0,02)	0,07	0,1
Mn	0,9 (\pm 2,9)	0,05	12	0,03 (\pm 0,008)	0,02	0,04
Co	0,2 (\pm 0,7)	0	2,8	0	0	0

Les cristaux de talc présentent de faibles quantités d'ETM par rapport à ceux de smectite avec des teneurs en Ni et Cr entre 0,04 et 0,24 At. % et 0,07 et 0,1 At. % respectivement (Tableau 3-4). En moyenne, les éléments composant les smectites sont par ordre d'importance : O (60 At. %), Si (23 At. %), Fe (8,8 At. %), Al (3,3 At. %), Mg (1,8 At. %), Ni (1,2 At. %), Cr (0,5 At. %), Mn (0,9 At. %) et Ca (0,3 At. %). Les teneurs en Mg et Ni des smectites sont caractéristiques des argiles garniéristiques, qu'il s'agisse de nontronites (smectites ferrifères dioctahédriques) ou de saponites (smectites trioctahédriques) (Brindley et Thi Hang 1973). Puisque les teneurs en Ni et Cr des smectites atteignent 4,3 At. % Ni et 1,3 At. % Cr, ces

phases minérales sont des porteurs significatifs de Ni et Cr dans les premiers stades de l'altération latéritique. L'importance des valeurs d'écart types concernant les pourcentages atomiques mesurés indique une variabilité dans la distribution des ETM pendant la formation des smectites et ce spécialement concernant le Co et le Mn. Cette dernière observation pourrait indiquer que ces deux éléments ne sont pas en substitution dans les smectites mais associés sous forme d'oxydes de manganèse ce qui est fréquent dans ce type de milieu (Quantin et al. 2002; Garnier 2009). Des analyses de composition atomique en Ni et Cr ont été réalisées à quatre points différents d'un même cristal de smectite et on montré l'absence d'hétérogénéités dans les teneurs en ces éléments d'un même cristal. Par ailleurs, dans tous les cristaux analysés le pourcentage atomique de fer dans les smectites est important et peut atteindre 19,3 % alors que celui de l'aluminium reste inférieur à 4,9 %, les rapports Al/Si et Fe/Si étant respectivement de 0,15 et de 0,39 (Tableau 3-4). Ces observations traduisent un taux important de substitution de l'Al par le Fe, substitutions caractéristiques des nontronites. Les spinelles chromifères de l'échantillon, constituent un pôle important de Cr puisqu'elles en contiennent de 11 à 14% at., et présentent des compositions similaires à celles observées dans la limonite. L'analyse totale (protocole CHAP II I.3) d'un échantillon récupéré dans une veine de spinelles chromifères d'un ferralsol de Niquelândia par J.Garnier (2008) a permis d'avoir une idée de la composition totale de ces spinelles (Tableau 3-5). Une étude détaillée de la composition des spinelles chromifères est présentée dans Garnier et al. (2008).

Tableau 3-5 : Analyse totale des spinelles chromifères

Elément	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
Teneur	1,3	24,5	20,2	0,16	11,2	281300	21,5	583,7	560,8

- Analyses en spectroscopie RAMAN

Le spectre RAMAN de la garniélite a permis d'observer le pic asymétrique caractéristique des tétraèdres de SiO₄ à 700 cm⁻¹ (Figure 3-9). L'autre groupement majeur observé a été celui d'AlFe-OH à 886 cm⁻¹ ainsi que celui d'AlMg-OH à 846 cm⁻¹. Le pic correspondant normalement au groupement Al₂OH à 926 rcm n'a pas été observé sur le spectre de la garniélite.

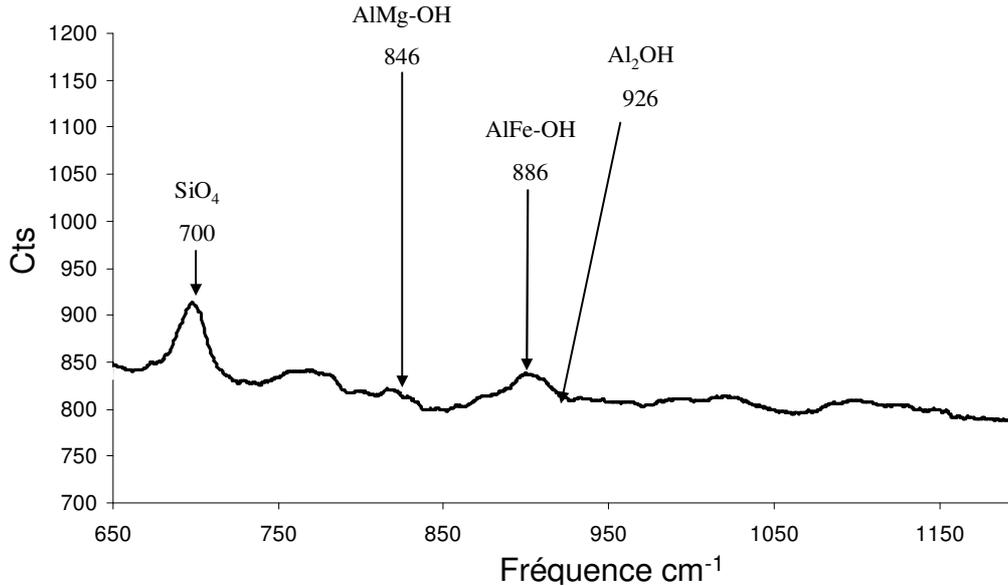


Figure 3-9 : Spectre RAMAN de la garniérîte

Ces résultats confirment les taux importants de substitution de l'Al par le Fe dans les smectites de la garniérîte et sont en accord avec ceux de (Bosio et al. 1975; Decarreau et al. 1987), qui ont trouvé de la nontronite dans les garniérîtes de Jacuba (i.e. une ancienne mine à ciel ouvert située sur le complexe de Niquelândia).

La caractérisation minéralogique de la garniérîte a permis d'identifier ses principales phases porteuses d'ETM à savoir les smectites. Les résultats de MET ont permis de distinguer différents types de smectites présentant des teneurs variables en cations divalents (Mg, Ni)²⁺ et trivalents (Fe,Cr)³⁺ et Al³⁺ (Figure 3-10).

La présence de différents types de smectites dans un même échantillon de garniérîte met en valeur le fait que la nature de la smectite dépend principalement du minéral primaire altéré et par conséquent de la composition locale de la solution, plutôt que de l'évolution d'un type de smectite vers un autre type. Les smectites analysées dans cette étude ont une composition similaire à la smectite II analysée par Garnier et al (2009) dans les gisements de garniérîte sur le site de Niquelândia. On remarque que Garnier et al. (2009) ont également mis en évidence un deuxième type de smectite (smectite I), localisée dans les fissures des roches en début d'altération, qui est plus riche en Mg et moins riche en Ni que la smectite II qu'on trouve dans les gisements plus importants (Figure 3-10). La composition des smectites analysées est également similaire à celles étudiées par Gaudin (Gaudin *et al.* 2004) sur le gisement nickélicifère latéritique de Murin Murin (Australie) (Figure 3-10). C'est cette étude qui a mis en évidence pour la première fois l'existence de smectites présentant des teneurs en Mg comprises entre 0,2 % at. et 0,4% at. et des teneurs en Fe-Al intermédiaires entre les pôles alumineux et ferrifères (Figure 3-10), contredisant la théorie de Güven (Güven et Huang 1991) assurant l'existence d'un large fossé de composition chimique entre les smectites

alumineuses et les smectites ferrifères (Figure 3-10). A l'échelle du complexe un certain nombre de smectites ont déjà été échantillonnées (Bosio et al. 1975; Decarreau et al. 1987; de Mello Ferreira Guimaraes *et al.* 2009) et leur analyse a confirmé la possible coexistence de smectite dioctahédriques (nontronite, beidellite) et trioctaédriques (pimelite).

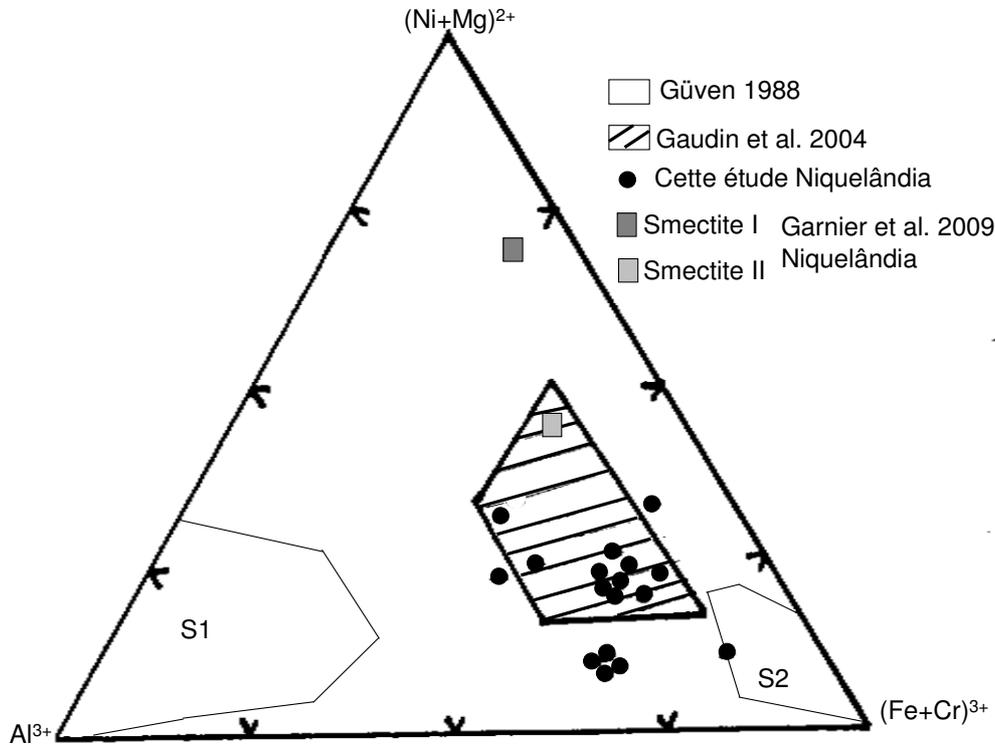


Figure 3-10 : Analyses MET des smectites présentes dans l'échantillon de garniérinite reportées dans un diagramme (Al/Mg+Ni/Fe+Cr) (%at.) et comparaison avec d'autres smectites recensées sur terrain ultramafique.

Le chrome présent dans la garniérinite était supposé être principalement localisé dans les spinelles chromifères, minéraux primaires connus pour être peu altérables. Les analyses MET indiquent toutefois que les smectites comportent 0,5 At. % de Cr (Tableau 3-4). Si l'on considère que la garniérinite est composée approximativement de 60% de smectites, on peut obtenir une approximation du pourcentage massique de Cr (%_mCr) dans ces smectites par le calcul suivant :

$$\%_m\text{Cr} = \frac{m \text{ Cr dans 100 moles de garniérinite}}{m \text{ totale de 100 moles de garniérinite}} = \frac{\text{At. \% Cr} * M_{\text{Cr}}}{\sum_i \text{At. \% Ei} * M_{\text{Ei}}}$$

Avec M_{Cr} la masse molaire de Cr, E_i les différents éléments présents dans la garniérinite et M_{E_i} leurs masses molaires respectives. On obtient de cette manière 1,1 % de Cr dans les smectites de la garniérinite soit 6500 mg kg⁻¹ de Cr associé aux smectites de la garniérinite (voir Annexe 2 pour l'estimation de la composition totale des smectites de la garniérinite). La teneur totale de Cr dans la garniérinite étant de 11290 mg kg⁻¹, on aurait 57 % du Cr de la garniérinite qui serait associé aux smectites. Le même type de calcul a été réalisé pour déterminer la part respective

des autres éléments de la garniérinite localisée dans les smectites. Ainsi en considérant qu'on ait 60 % de smectite dans la garniérinite on aurait 84% de Si, 85% de Fe, 73 % d'Al, 55 % de Mg, 100 % de Ca et 95 % de Ni associés à ces smectites, les teneurs résiduelles en Fe, Al et une part du Mg pouvant être associées aux spinelles, tandis que celles en Si et le reste du Mg pouvant l'être au talc.

Pour le Mn et le Co, les teneurs dans les smectites calculées de cette manière sont supérieures aux teneurs totales dans la garniérinite. Ceci pourrait indiquer que ces éléments ne sont pas intégrés au squelette des smectites mais concentrés sous forme d'oxydes à la surface des smectites. Il a été démontré que dans les milieux ultramafiques, d'une part l'essentiel de Mn et Co était associé dans les oxydes de Mn (Quantin *et al.* 2001; Quantin et al. 2002; Becquer et al. 2006), d'autre part que les teneurs importantes de Mn était associé aux goethites (1,1 à 5,1 % At. de Mn dans les goethites analysées par EDXS dans des Ferralsols de Nouvelle Calédonie par Becquer et al. (2006), laissant supposer que les oxydes de Mn se formaient en surface des goethites. On pourrait donc supposer que dans la garniérinite les oxydes de manganèse se forment à la surface des smectites modifiant ainsi leurs teneurs apparentes en Mn et Co.

L'étude minéralogique de la garniérinite a également mis en évidence la présence talc et de diopside dans les échantillons garniérinitiques, il se pourrait qu'une part du nickel de la garniérinite soit intégrée en substitution du Mg dans le squelette de ces minéraux (Nahon (White et al. 1971; Nahon *et al.* 1982).

2. Etude de l'interphase solide – solution

2.1 Mesure du pH des échantillons

Les pH des minerais sont légèrement acides, la limonite présente les pH les plus alcalins avec un pH_{H_2O} de 6,7 et un pH_{KCl} de 7,1. Le pH de la garniérinite est plus acide ($pH_{H_2O} = 5,8$ et $pH_{KCl} = 4,0$) (Tableau 3-6).

Tableau 3-6 : Valeurs de pH des minerais

	pH H ₂ O (écart type)	pH KCl (écart type)	$\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$
Garniérinite	5,8 (0,1)	4,0 (0,1)	-1,78
Limonite	6,7 (0,1)	7,1 (0,2)	0,42

Le ΔpH négatif de la garniérinite indique que la Capacité d'Echange Cationique (Bertin et al.) est supérieure à la Capacité d'Echange Anionique (CEA). Ceci est en accord avec la prédominance de smectites dans la garniérinite qui présentent un excès de charges de surface négatives neutralisées en partie par des protons. Concernant la limonite, la CEA est supérieure à la CEC, les oxydes présentant un excès de charge de surface positive, neutralisées en partie

par des hydroxydes. Aux pH naturels, la garniérite va ainsi adsorber plus facilement les cations et la limonite les anions comme le présupposait leurs compositions minéralogiques respectives.

2.2 Mesure de la charge de surface par l'étude de la mobilité électrophorétique

2.2.1 Limonite

La limonite présente une mobilité électrophorétique positive aux pH acides, comprise entre $3 \mu\text{m s}^{-1} \text{V}^{-1} \text{cm}^{-1}$ et $0 \mu\text{m s}^{-1} \text{V}^{-1} \text{cm}^{-1}$ isoélectrique de $1 \text{V}^{-1} \text{cm}^{-1}$ et négative aux pH alcalins, comprise entre $0 \mu\text{m s}^{-1} \text{V}^{-1} \text{cm}^{-1}$ et $-2,3 \mu\text{m s}^{-1} \text{V}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (Figure 3-11). Le point isoélectrique de la limonite est situé entre $\text{pH} = 7,1$ et $\text{pH} = 8,5$ selon la force ionique de la solution considérée. En effet, la limonite ne présente pas de point d'effet de sel nul. L'augmentation de la force ionique de la suspension entraîne une diminution de la mobilité des particules de limonite (Figure 3-11). Ceci peut être dû à un « effet d'écran » exercé par les ions en solution sur les particules de limonite.

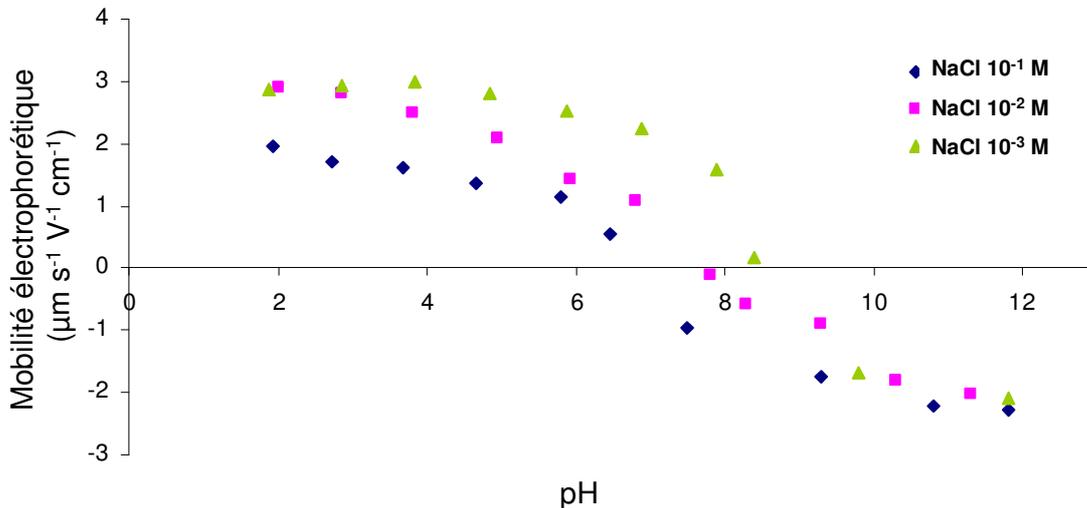


Figure 3-11 : Variations de la mobilité électrophorétique de la limonite en fonction du pH et de la force ionique

La goëthite étant la principale phase minérale constitutive de la limonite, l'étude de la mobilité électrophorétique d'une goëthite synthétique a été réalisée en parallèle pour comparer avec celle de la limonite (voir CHAP IV pour le protocole de synthèse de la goëthite). Le comportement des deux phases (goëthite et limonite) est comparable, avec des valeurs de mobilité dépendantes du pH de la solution (Figure 3-11 et Figure 3-12). Concernant la goëthite le point isoélectrique est confondu avec le point d'effet de sel nul et est située à un $\text{pH} = 6,5$. Le point isoélectrique de la goëthite est ainsi inférieur à celui mesuré pour la limonite.

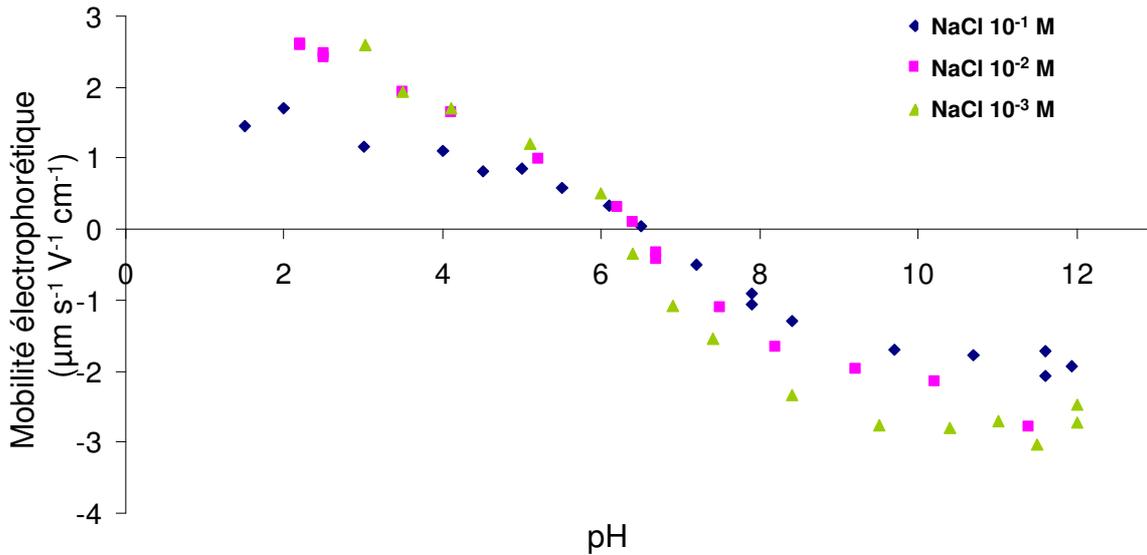


Figure 3-12 : Variations de la mobilité électrophorétique de la goethite en fonction du pH et de la force ionique

Le fait de ne pas observer de point d'effet de sel nul sur la limonite peut également être mis en relation avec la présence de différentes phases minérales dans la limonite ou d'espèces adsorbées à la surface des oxydes de Fe pouvant modifier leur potentiel de surface. Les analyses Mossbauer ont en effet montrées que, si la limonite est composée principalement de goethite, d'autres oxydes de Fe sont présents, notamment de l'hématite et du Fe(Baes Iii et Sharp) amorphe, ce dernier pouvant recouvrir les particules des autres oxydes et en modifier les caractéristiques de surface. De plus, il a en effet été démontré que l'adsorption spécifique en sphère interne, notamment d'ions chromate (Lumsdon *et al.* 1984) ou de carbonates (Su et Suarez 1997), pouvait produire des décalages dans les valeurs du point de charge nulle et modifier les valeurs de mobilité électrophorétique.

2.2.2 Garniérite

Les courbes de mobilité électrophorétique des particules de la garniérite en fonction du pH et de la force ionique sont présentées sur la Figure 3-13. Quelle que soit la force ionique envisagée et le pH imposé, les valeurs de mobilité électrophorétique de la garniérite sont négatives et comprises entre $-1,67 \mu\text{m s}^{-1} \text{V}^{-1} \text{cm}^{-1}$ et $-2,23 \mu\text{m s}^{-1} \text{V}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Ceci traduit une charge de surface négative relativement constante quelque soit le pH envisagé, les charges variables développées à la bordure des feuillets d'argile étant peut importantes comparativement aux charges permanentes provenant de substitutions isomorphiques.

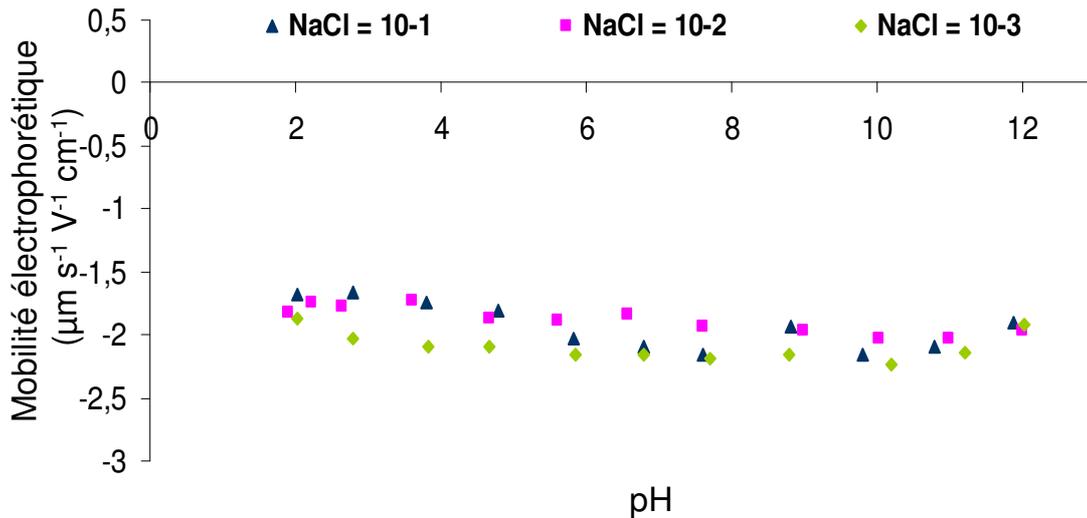


Figure 3-13 : Variations de la mobilité électrophorétique de la garniérinite en fonction du pH et de la force ionique

L'augmentation de la force ionique de la suspension n'a pas d'effet remarquable sur la mobilité des particules de la garniérinite.

Les mesures réalisées en parallèle sur une smectite de type montmorillonite ont mis en évidence le même comportement des particules avec une mobilité négative pratiquement constante quelque soit la force ionique ou le pH envisagés (Figure 3-14).

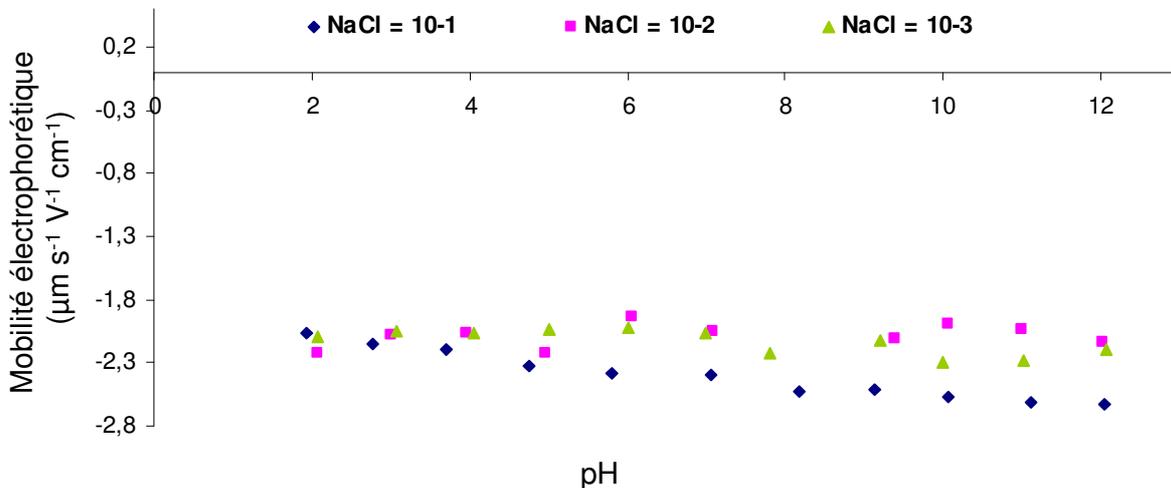


Figure 3-14 : Variations de la mobilité électrophorétique de la montmorillonite en fonction du pH et de la force ionique

Cependant, en ce qui concerne la montmorillonite, l'augmentation de la force ionique de la suspension entraîne une diminution de la mobilité électrophorétique des particules ($-2,6 \mu\text{m s}^{-1} \text{V}^{-1} \text{cm}^{-1}$), les molécules de l'électrolyte jouant le rôle d'écran sur les particules et pouvant entraîner des phénomènes de floculation. Le fait que ce phénomène ne soit pas observable pour la garniérinite peut être dû à la présence de phases minérales autres que la smectite dans la

garniérîte (talc, spinelle chromifères, carbonates), phases minérales qui pourraient avoir une influence sur la migration des particules de smectite.

2.3 Spéciation solide des ETM à la surface des phases porteuses (XPS).

L'analyse en spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS) permet d'obtenir la composition d'un volume d'échantillon de 50 Å de profondeur pour une surface elliptique de 300 µm sur 700 µm.

2.3.1 Limonite

La surface de la limonite est principalement constituée d'oxygène (47,2 At. %), de carbone (35,6 At. %) et de fer (13,3 At. %) et secondairement d'Al (3,3 At. %), de Cr (0,4 At. %) et de Ni (0,2 At. %) (Tableau 3-7). L'analyse des spectres XPS de la limonite a également mis en évidence la présence de soufre mais qui n'a pas été quantifié.

Tableau 3-7 : Composition de la limonite mesurée par XPS en pourcentages atomiques (At. %)

	Ni	Cr	Fe	O	C	Al	Mg	Si
Limonite	0,2	0,4	13,3	47,2	35,6	3,3	0	0
Limonite pH3	0,3	0,5	18,1	55,2	19	3,6	0	0

Si l'on considère d'une part la surface spécifique de la limonite de 52,25 m² g⁻¹ (mesure BET) et une épaisseur de pénétration du faisceau d'XPS de 50 Å, en moyenne, on peut calculer le volume moyen que représente la mesure XPS. Le calcul indique un volume de 2,6 10⁻⁷ m³ pour un gramme de limonite. D'autre part si l'on prend la densité de la goethite de 4,3 g cm⁻³ pour avoir une approximation de la masse de solide que représente la surface par rapport au solide complet, on remarque que le volume que représente la surface est supérieur au volume du solide (1,1 g de surface de goethite pour 1,0 g de goethite total). Ceci semble indiquer que dans notre cas, l'analyse faite par XPS ne rend pas compte uniquement de la surface des minéraux mais de plusieurs minéraux superposés les uns aux autres, et que l'épaisseur des minéraux est inférieure à la profondeur de pénétration du faisceau XPS. La technique XPS, dans cette étude nous donne ainsi plutôt, au même titre que le MET, une idée de la répartition atomique des éléments dans la totalité du solide. Les différences obtenues entre les différences techniques sont plus à mettre en relation avec une hétérogénéité du solide qu'avec des différences entre la surface et le cœur des phases minérales (Tableau 3-8).

Tableau 3-8 : Comparaison des pourcentages atomiques (At. %) en Ni mesurés dans les minerais par analyse totale (fusion alcaline), par MET et par XPS.

	At. % (analyse totale)		At. % MET		At. % XPS	
	Nickel	Chrome	Nickel	Chrome	Nickel	Chrome
Limonite	0,3	2,4	0,5	0,2	0,2	0,4

La déconvolution du pic de l'oxygène a permis de déterminer la proportion de ses différentes formes présentes dans la limonite à savoir O^{2-} (39 At. %), O^- (31 At. %) et OH (24 At. %). L'existence de ces trois formes de l'oxygène est en accord avec le caractère amphotère de la goëthite constituant la phase minérale principale de la limonite.

Le carbone est principalement présent sous forme C-H (78 At. %) et secondairement sous les formes C-O (14,3 At. %) et C=O (7,7 At. %). Le fait de ne pas avoir d'azote sur les spectres XPS écarte la possibilité qu'il s'agisse de matières humiques. De plus, contrairement aux analyses XPS, l'analyse totale élémentaire de la limonite indique un pourcentage atomique de carbone de 0,20 % (0,11 % massique). Des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour pouvoir mieux comprendre l'origine et la nature de ce carbone identifié par XPS.

L'analyse XPS indique également la présence de Fe(II) et de Fe(Baes Iii et Sharp) dans la limonite. Le Fe(Baes Iii et Sharp) est le constituant majeur des oxydes de fer présents dans le système (goëthite, hématite, maghémite, magnétite). La présence de Fe(II) pourrait être expliquée par la magnétite qui est un oxyde mixte de Fe(II) / Fe(Baes Iii et Sharp) ou par la présence de Fe amorphe. L'aluminium est présent en surface sous forme Al_2O_3 ou $Al(OH)_3$, il peut être intégré dans le squelette des oxydes de Fe ou bien sous forme d'oxydes indépendants.

Le nickel est présent en faible concentration, la position de son pic permet néanmoins d'affirmer qu'il est sous forme oxydée : NiO (854,9 eV) (Vieira Coelho *et al.* 2000). Le pic du chrome est également présent sur le spectre XPS de la limonite mais la faiblesse du signal n'a pas permis d'analyser les pics Auger de cet élément, analyse indispensable à la différenciation du Cr(Baes Iii et Sharp) et du Cr(VI). Enfin, malgré la concentration importante en Cu dans la limonite, celui-ci n'est pas visible sur le spectre XPS (Cu < 0,02 At. %).

2.3.2 Garniérite

La garniérite est principalement composée d'oxygène (53,7 At. %), de silicium (25,5 At. %) et de carbone (18,5 At. %) et secondairement de Fe (4,4 At. %), Al (3,5 At. %), Mg (1,5 At. %) et Ni (0,6 At. %) (Tableau 3-9).

Tableau 3-9: Composition de la surface (50A°) de la garniérite en pourcentages atomiques (At. %)

	Ni	Cr	Fe	O	C	Al	Mg	Si
Garnierite	0,6	0	4,4	53,7	18,5	3,5	1,5	25,5
Garnierite pH3	0,8	0	4,3	56,3	13,7	3,6	1,2	19,2

L'épaisseur des feuillets de smectite est de 14 Å à 17 Å, on peut donc penser que pour la garniérite les pourcentages atomiques obtenus ne correspondent pas à des valeurs en surface mais à des moyennes sur plusieurs minéraux de smectite puisque le faisceau XPS va pouvoir traverser environ trois feuillets de smectite. Finalement l'analyse XPS va plutôt nous renseigner sur la spéciation des éléments dans la garniérite que sur leurs quantités en surface des phases minérales.

L'oxygène est principalement sous forme OH (66,4 At. %), et secondairement sous forme O⁻ (10,2 At. %) et H₂O (3,4 At. %). On remarque la présence de 18,5 At. % de carbone principalement sous forme C-H (76 At. %) alors que la mesure du carbone total indiquait 0,05 % de C (0,03 % massique, Tableau 3-9). La mesure en XPS ayant été réalisée que sur un échantillon de 1,5 mm de diamètre pour 50 Å de profondeur il semble difficile de considérer que cette teneur en C soit homogène dans toute la garniérite. Afin de confirmer ces valeurs il faudrait pouvoir refaire des analyses en XPS ou utiliser d'autres techniques permettant de caractériser la source et la nature de ce carbone.

Le fer est présent sous forme Fe(II) (710,8 eV) et Fe(Baes Iii et Sharp) (725 eV). La présence de Fe(Baes Iii et Sharp) peut être expliquée par le taux de substitution important de l'Al par le Fe dans les smectites constituant la garniérite. L'aluminium est sous forme Al₂O₃ ou AlOH₃. La présence du pic du Ni à 856,2 eV a permis d'affirmer que cet élément est sous forme Ni²⁺ dans les smectites, soit principalement sous forme échangeable (Vieira Coelho et al. 2000). L'analyse XPS n'a pas mis en évidence de Cr dans les minéraux de la garniérite. Enfin, le traitement de la garniérite à pH = 3,0 a pour principal effet la diminution de la teneur en C et en Si et l'augmentation de l'oxygène et du nickel tout en conservant la spéciation de ces éléments.

3. Compartimentation / Labilité des ETM dans les échantillons

3.1 Limonite

3.1.1 Extraction à l'eau

Dans la limonite, le silicium est le principal élément extrait par l'eau avec 6,1 mg kg⁻¹. Les éléments en traces mobilisés par l'eau sont par ordre d'importance le Ni (0,7 mg kg⁻¹), le Cr (0,5 mg kg⁻¹) et le Cu (0,3 mg kg⁻¹) (Tableau 3-10).

Tableau 3-10 : Teneurs en éléments (mg kg⁻¹) associés aux compartiments de la limonite mobilisables à l'eau, à la cobaltihexamine, au DTPA à l'hydroxylamine et au CBD. Les valeurs entre parenthèse indiquent les pourcentages massiques des teneurs totales présentes dans la limonite.

	Eau	Cobaltihexamine	DTPA	Hydroxylamine	CBD
Si	6,1 (0,04)	<LD	6,4 (0,04)	17 (0,1)	830 (5,7)
Al	<LQ	<LQ	58 (0,3)	3,4 (0,02)	2630 (15,5)
Fe	0,2 (0,00)	67,5 (0,03)	<LQ	31,4 (0,01)	18438 (7,9)
Mg	1,3 (0,01)	7 (0,06)	0,4 (0,00)	19,7 (0,17)	85,3 (0,7)
Mn	0,1 (0,00)	<LD	<LQ	2347,6 (33,7)	32,3 (0,5)
Ni	0,7 (0,01)	<LQ	0,9 (0,01)	83,4 (1,1)	425 (5,6)
Cr	0,5 (0,00)	32,8 (0,07)	24,6 (0,05)	181,3 (0,4)	3134 (6,7)
Ca	<LQ	29 (5,1)	<LQ	22,6 (4,0)	227,4 (39,8)
Co	<LQ	<LQ	0,06 (0,01)	138,8 (33,5)	188 (43,6)
Cu	0,3 (0,03)	<LQ	5,4 (0,5)	2,02 (0,2)	589 (51,5)

LQ = Limite de quantification

3.1.2 Extraction à la cobaltihexamine

L'extraction à la cobaltihexamine est un moyen de déterminer la capacité d'échange cationique (Bertin et al.) d'un échantillon. La CEC de la limonite est de 0,3 cmol kg⁻¹ et occupée principalement par le Fe (67,5 mg kg⁻¹), de Cr (32,8 mg kg⁻¹), de Ca (29 mg kg⁻¹) et de Mg (7 mg kg⁻¹). On remarque ainsi que le Ni contenu dans la limonite n'est pas sous forme cationique échangeable (Tableau 3-10).

3.1.3 Extraction au KH₂PO₄

La plus grande efficacité du KH₂PO₄ par rapport à la cobaltihexamine pour mobiliser le Cr de la limonite (2,1 % du Cr total (980 mg kg⁻¹)) indique que le Cr échangeable dans la limonite est principalement sous forme anionique Cr(VI). On peut noter que cette teneur en Cr(VI) échangeable est dix fois plus importante que la moyenne de celles recensées par Becquer sur un site de Nouvelle Calédonie (Becquer *et al.* 2003) mais similaire à celles déterminées par Garnier (Garnier et al. 2006) sur les sols de Niquelândia.

3.1.4 Extraction au DTPA

L'aluminium, le Cr, le Si et le Cu sont les principaux éléments mobilisés par le DTPA dans la limonite avec des teneurs respectives de 58,0 mg kg⁻¹, 24,6 mg kg⁻¹, 6,4 mg kg⁻¹ et 5,4 mg kg⁻¹. Leurs concentrations en solution restent cependant très faibles par rapport aux teneurs totales présentes dans le solide (Tableau 3-10).

3.1.5 Extraction à l'hydroxylamine

Sur les 5,7 g de Mn présents dans un 1 kg de limonite, 33,7 % sont extraits par le traitement à l'hydroxylamine ainsi que 33,5 % du Co total. Cette association du Co aux oxydes de Mn avait déjà été observée par Garnier et al. (2006) dans les sols de Niquelândia et par Quantin et al. (2002) sur ceux de Nouvelle Calédonie. Les autres éléments sont peu mobilisés par cet extractant, supposé extraire spécifiquement les oxydes de manganèse (Chao 1972).

3.1.6 Extraction au CBD

L'extraction CBD (réduction des oxydes de fer par le dithionite dans une solution de citrate tamponnée par du bicarbonate de sodium) a pour objectif d'évaluer la part d'éléments en traces associés aux oxydes de Fe bien cristallisés. Dans la limonite les éléments ayant été extraits sont par ordre d'importance : Fe (8 % du Fe total), Al (16 % de l'Al total), Si (6 % du Si total), Ca (40 % du Ca total), Mg (0,7 % du Mg total) et Mn (0,5% du Mn total) (Tableau 3-10). Le chrome est le principal élément en trace extrait par le CBD (3134 mg kg⁻¹) suivi par Cu (589 mg kg⁻¹), Ni (425 mg kg⁻¹) et Co (188 mg kg⁻¹). Ces quantités représentent, respectivement, 7%, 51%, 5,5% et 45% des teneurs totales en Cr, Cu, Ni et Co (Tableau 3-10). Le traitement au CBD ne mobilise pas des quantités importantes de Ni et de Cr par rapport à leurs teneurs totales alors qu'une part relativement importante du Cu, du Co, de l'Al et du Ca est extraite. Ces résultats sont contradictoire avec la plupart des extractions de ce type réalisées sur des sols ultramafiques (Trolard et al. 1995; Quantin et al. 2002; Becquer et al. 2006; Garnier et al. 2006). L'hypothèse de la présence de différents types d'oxydes de Fe plus ou moins substitués et plus ou moins résistant à la dissolution en fonction des cations substituant le fer, les goethites riches en Cr et Al étant plus résistantes que celles riches en Ni (Trolard et al. 1995) ne paraît pas suffisante pour expliquer cette très faible solubilisation. D'autre part la quantité de Mn extraite par le CBD est inférieure à celle extraite par l'hydroxylamine ce qui est impossible si l'on considère les pouvoirs réducteurs respectifs de ces deux extractants. Compte tenu des quantités importantes de Fe de l'échantillon (> 0,5 g g⁻¹ d'échantillon) il est possible que les quantités de réducteur et de complexant soient insuffisantes ou que la quantité de tampon soit insuffisante pour maintenir le pH, pouvant alors provoquer l'apparition de soufre colloïdal et la précipitation de FeS (Pansu et Gautheyrou 2003), associé à divers métaux préalablement dissous.

3.2 Garniérite

3.2.1 Extraction à l'eau

Dans la garniérite les éléments majeurs mobilisés par l'eau sont par ordre d'importance : Si (118,1 mg kg⁻¹), Fe (24,5 mg kg⁻¹), Mg (13,8 mg kg⁻¹) et Al (4,7 mg kg⁻¹) (Tableau 3-11). Le

Ni et le Cr étant les deux principaux éléments en traces mobilisés par l'eau avec des teneurs respectives de $5,5 \text{ mg kg}^{-1}$ et $2,3 \text{ mg kg}^{-1}$.

Tableau 3-11 : Teneurs en éléments associés aux compartiments de la garniérinite mobilisables à l'eau, à la cobalthexamine, au DTPA et à l'hydroxylamine. Les valeurs entre parenthèse indiquent les pourcentages massiques des teneurs totales présentes dans la limonite.

	Eau	Cobalthexamine	DTPA	Hydroxylamine
Si	118,1 (0,06)	n.d.	89 (0,05)	74,2 (0,04)
Al	4,7 (0,03)	3,6 (0,02)	1,1 (0,01)	10,2 (0,07)
Fe	24,5 (0,03)	5,5 (0,01)	n.d.	48,2 (0,07)
Mg	13,8 (0,07)	7533 (37,86)	486,5 (2,44)	2335,5 (11,74)
Mn	0,4 (0,01)	11,2 (0,36)	n.d.	446,3 (14,41)
Ni	5,5 (0,03)	1232 (6,65)	1834 (9,9)	439,7 (2,37)
Cr	2,3 (0,02)	0,17 (0,00)	0,2 (0,00)	0,4 (0,00)
Ca	<LQ	3868 (135,25)	n.d.	221,4 (7,74)
Co	<LQ	n.d.	0,5 (0,07)	95,7 (14,03)
Cu	1,7 (0,04)	448 (11,1)	79,3 (1,97)	266,7 (6,61)

n.d. = teneur non déterminée

LQ = Limite de quantification

3.2.2 Extraction à la cobalthexamine

La CEC totale de la garniérinite est de $87,1 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ et est composée de 71,2 % de Mg, 22,2 % de Ca, 4,8 % de Ni et 1,6 % de Cu (Tableau 3-11). Dans la garniérinite, seuls $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cr sont sous forme cationique échangeable (Tableau 3-11). Ainsi, la garniérinite va constituer une source significative de Ni facilement mobilisable probablement localisée en position interfoliaire dans les smectites, équilibrant avec Ca et Mg la charge négative des feuillets tétraédriques. On peut noter que la teneur extraite en Ca est supérieure à la teneur totale analysée dans la garniérinite (Tableau 3-11) ce qui pourrait signifier d'une part que le Ca n'est pas réparti de manière homogène et d'autre part que la totalité du Ca est sous forme échangeable dans la garniérinite.

3.2.3 Extraction au KH_2PO_4

Dans la garniérinite, 0,7 % du Cr total est sous forme Cr(VI) à savoir 80 mg kg^{-1} de Cr(VI) échangeable.

3.2.4 Extraction au DTPA

Le Ni est le principal élément mobilisé par le DTPA dans la garniérinite avec 9,9 % du Ni total, soit environ 1,5 fois plus que les teneurs extraites par la cobalthexamine (Tableau 3-11). On remarque cependant que la quantité de Mg extraite par le DTPA (2,4 %) est beaucoup plus faible que celle extraite par la cobalthexamine (11,7%). Ceci peut être mis en relation avec

une constante de complexation du Ni avec le DTPA ($\log K = 20,1$, base de données NIST) bien plus importante que celle du Mg ($\log K = 9,27$, base de données NIST)

3.2.5 Extraction à l'hydroxylamine

Proportionnellement aux teneurs totales présentes dans la garniérinite, les éléments les plus mobilisés par l'hydroxylamine sont le Mn (14 % du total), le Mg (11,7 % du total) et le Co (14 % du total). On remarque qu'une partie seulement des éléments échangeables est mobilisée par cette extraction à savoir Mg (2335 mg kg^{-1}), Ni (440 mg kg^{-1}), Cu (267 mg kg^{-1}) et Ca (222 mg kg^{-1}) (Tableau 3-11).

4. Bilan sur la labilité du Ni et du Cr dans la garniérinite et la limonite

La limonite présente une charge de surface variable en fonction du pH qui reflète le comportement amphotère des oxydes de Fe qui la compose. Aux pH inférieurs à 8, la limonite présente une charge de surface positive et est donc plus à même d'adsorber des anions (selon la force ionique de la solution). Ce matériau présente en effet une quantité d'ions chromate potentiellement disponibles de 980 mg kg^{-1} (Figure 3-15). Ces ions chromate semblent principalement adsorbés en surface des oxydes.

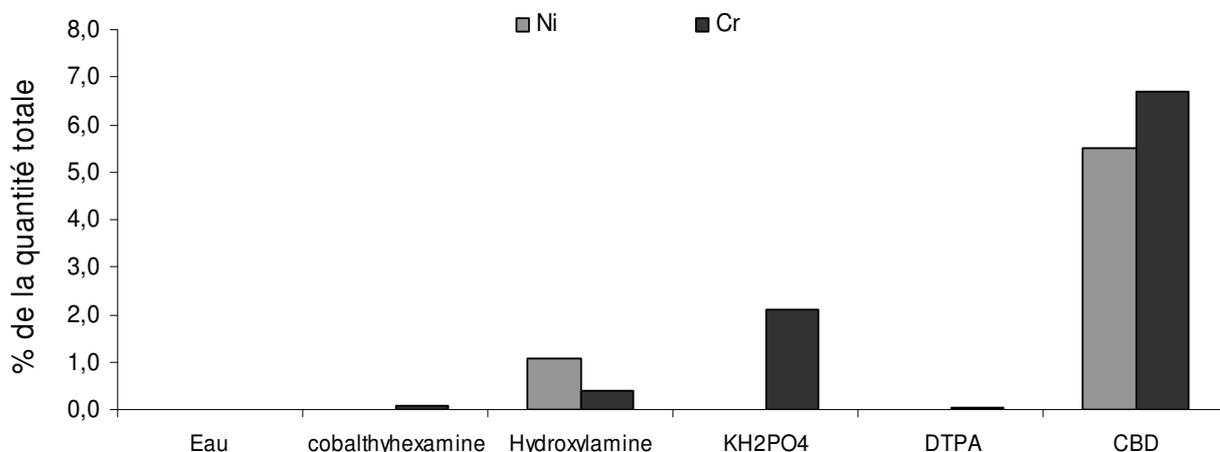


Figure 3-15 : Bilan sur la labilité du Ni et du Cr dans la limonite

Le nickel de la limonite est peu mobilisable même s'il est également présent à la surface des goethites (sous forme oxydée). Le fait d'avoir probablement eu des phénomènes de précipitations dans les solutions d'extraction au CBD ne nous a pas permis de conclure sur la part d'éléments associés aux oxydes de fer. On remarque cependant que la fraction de nickel associée aux compartiments échangeables et aux oxydes de manganèse reste faible (globalement inférieure à 1,1 %) tandis qu'une quantité de chrome importante se trouve mobilisable, probablement par dissociation des complexes formés entre le Cr(VI) et la surface des oxydes de fer.

La garniérinite possède une charge de surface négative pratiquement constante quelque soit le pH ce qui est en accord avec sa composition minéralogique (prédominance de smectites). Le nickel est présent dans la garniérinite sous forme de cation Ni^{2+} hexahydraté. Ce matériau présente une capacité d'échange cationique élevée composée principalement de Mg, Ca et de 5% de nickel ce qui représente plus de 1200 mg kg^{-1} de Ni sous forme échangeable (Figure 3-16). La garniérinite constitue ainsi une source de nickel facilement mobilisable par échange ionique au niveau de l'espace interfoliaire des smectites.

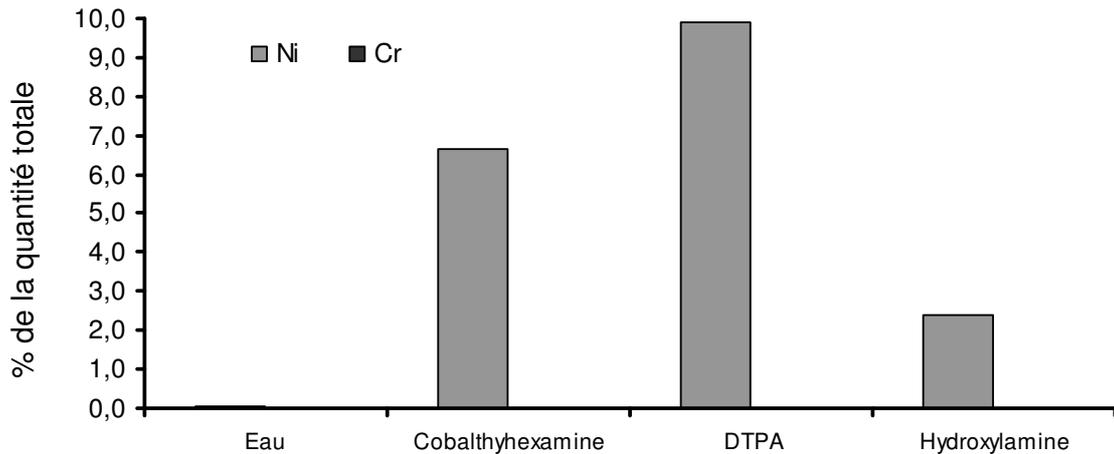


Figure 3-16 : Bilan sur la labilité du Ni et du Cr dans la garniérinite

Le chrome n'est pas mobilisable sous forme cationique mais l'extraction au KH_2PO_4 a mis en évidence l'existence d'une fraction échangeable de Cr sous forme d'ions chromate (80 mg kg^{-1}). Ces ions chromate pourraient être complexés soit en périphérie des feuillets de smectite aux groupements aluminols ou silanols, soit à la surface des oxydes de Mn présents dans la garniérinite. Concernant les oxydes de manganèse, il semble que seulement 14% du Mn soit sous cette forme dans la garniérinite et étroitement associé au Co comme dans la limonite. Cette phase mobilise peu de Ni (2,4 % du Ni total) ce qui est en accord avec les études menées par Trolard et al. (1995) mais en désaccord avec celles de Quantin et al. (2002).

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, la caractérisation de la limonite et de la garniérinite a été réalisée afin d'amener des éléments de compréhension sur la mobilité du Ni et du Cr dans les stériles miniers ultramafiques. Le nickel et le chrome sont en effet les deux principaux ETM présents dans les stériles miniers des complexes ultramafiques de Barro Alto et Niquelândia.

La garniérinite et la limonite contiennent les principales phases minérales porteuses d'ETM identifiées dans les stériles miniers de Barro Alto (*i.e.* smectite, talc, oxydes de manganèse et spinelle chromifère pour la garniérinite et goéthite, hématite, oxydes de manganèse et spinelle chromifère pour la limonite) (Figure 3-17). Dans la garniérinite, le Ni mobilisable (1230 mg kg^{-1}) est principalement en position interfoliaire dans les smectites sous forme cationique hexahydratée (Figure 3-17). Cette mobilisation de Ni pourrait être augmentée par une diminution du pH, effet qui peut être le résultat de la croissance de la végétation (Basta et Tabatabai 1991). Le chrome dans la garniérinite est peu disponible et pourrait être soit intégré dans la structure des smectites (substitutions tétraédriques) ou séquestré dans le squelette des spinelles chromifères.

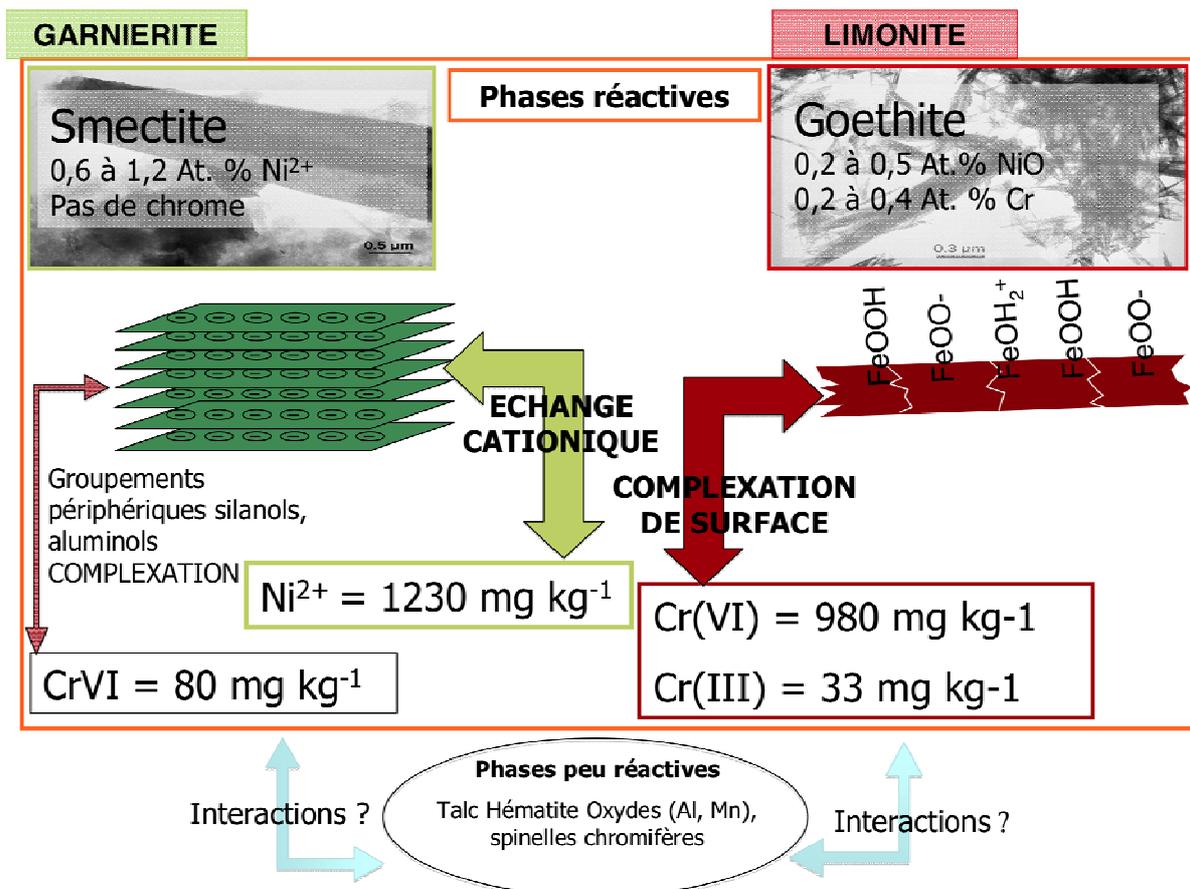


Figure 3-17 : Bilan de la caractérisation des principales phases minérales porteuses de nickel et d'autres métaux dans la garniérinite et la limonite

Dans la limonite, une part du Ni et du Cr est associée aux goethites, adsorbée à la surface ou intégrés dans le squelette de ces minéraux (Figure 3-17). Une fraction du nickel et du chrome pourrait également être associée aux diopsides mises en évidence dans la limonite (White et al. 1971). Par ailleurs, une part du Cr est probablement séquestrée dans les spinelles chromifères qui peuvent constituer, à long terme une source de Cr (Baes Iii et Sharp) dans les sols (Garnier et al. 2008). La mobilité du Ni et du Cr intégré dans les goethites semble être affectée par l'agrégation et la résistance de celles-ci ou par la présence de précipités à la surface des minéraux. Le chrome est peu disponible sous forme cationique mais les extractions réalisées au KH_2PO_4 ont montré qu'une fraction importante de chrome est mobilisable sous forme de chromate. En effet dans la limonite, 980 mg kg^{-1} d'ions chromate complexés à la surface des oxydes peuvent être extrait par le KH_2PO_4 .

Les oxydes de manganèse MnO_2 sont les seules espèces assez puissantes pour oxyder le Cr (Baes Iii et Sharp) en Cr(VI) (Bartlett et James 1979; Fendorf et Zasoski 1992; Oze et al. 2007). Même si les vitesses de réaction sont très lentes, la présence de ce type d'oxydes dans la limonite et la garniérinite pourrait entraîner la production de Cr(VI) par oxydation des spinelles chromifères (Oze et al. 2007). Le Cr(VI) ainsi formé serait ensuite adsorbé à la surface des oxydes de la limonite, la garniérinite ne possédant pas suffisamment de phases minérales susceptibles de retenir les anions.

Ce chapitre a ainsi permis de définir la smectite et la goëthite comme deux phases minérales conditionnant la mobilité du Ni et du Cr dans les stériles miniers ultramafiques, ainsi que les réactions conditionnant cette mobilité à savoir l'échange cationique pour le nickel de la garniérinite et la complexation de surface pour les ions chromate de la limonite (Figure 3-17). Il est cependant important de garder à l'esprit l'existence de phases minérales secondaires comme les oxydes de manganèse, le talc et les spinelles chromifères qui peuvent interagir avec les phases principales et modifier la mobilité des ETM dans ces matériaux.

Dans la suite de cette étude nous proposons donc d'évaluer si le fait de considérer la smectite et la goëthite comme seules phases minérales conditionnant la mobilité du Ni peut nous amener à expliquer sa mobilisation potentielle dans la garniérinite et dans la limonite.

Chapitre 4

Modélisation mécaniste de la mobilisation du nickel en suspension

I Introduction

La caractérisation des deux minerais nous a permis de mettre en évidence deux phases porteuses de nickel majeures, à savoir la goethite pour la limonite et la smectite pour la garniérinite. Plus que les teneurs totales en métaux, c'est la mobilité et la biodisponibilité qui vont contrôler d'une part la capacité d'absorption des métaux par les plantes ou la toxicité de ces métaux pour des organismes non adaptés et d'autre part l'importance de la fraction de ces métaux pouvant se disperser dans l'environnement (Peijnenburg et Jager 2003).

La goethite et la smectite étant des minéraux très répandus dans les sols, de nombreuses études se sont ainsi intéressées à leurs rôles dans la mobilité des ETM dans les sols (Bonneville 2005; Marcussen et al. 2009; Gu et al. 2010). Parmi ces études un certain nombre comportent une approche de modélisation de type mécaniste aboutissant à la définition de constantes décrivant les réactions d'adsorption des ETM à la surface des phases minérales. Même si l'approche mécaniste permet d'obtenir des constantes applicables à des conditions variées de pH, température et force ionique, on constate une grande variabilité dans les valeurs des constantes déterminées, variabilité pouvant principalement être reliée à la variabilité de la densité de sites de surface des minéraux utilisés pour construire les modèles (Buerge-Weirich et al. 2002; Marcussen et al. 2009; Gu et al. 2010). Dans cette étude nous avons donc fait le choix de déterminer les constantes réactionnelles d'adsorption du Ni sur une goethite de synthèse et une smectite pure pour pouvoir ensuite utiliser ces constantes pour la compréhension des mécanismes de mobilisation du Ni des minerais garniérinitique et limonitique. Ce chapitre propose ainsi :

- de caractériser les mécanismes réactionnels impliqués dans la fixation du Ni sur une goethite de synthèse et sur une smectite purifiée (fraction < 2 μm d'une bentonite) et d'en déterminer les constantes thermodynamiques réactionnelles ;

- de construire des programmes sur PHREEQC simulant la désorption du Ni de la garniérinite et de la limonite naturelles en fonction de la solution en contact avec les solides, à savoir dans de l'eau, dans du nitrate de sodium, dans des solutions d'acides organiques (citrate et EDTA). L'utilisation d'acides organiques ayant pour but d'introduire l'effet de l'excrétion d'exsudats racinaires par les plantes sur la mobilisation de nickel.

- de comparer les teneurs en Ni calculées avec celles obtenues expérimentalement sur la garniérinite et la limonite pour finalement évaluer la possibilité d'expliquer la mobilisation du Ni des minerais ultramafiques par la seule prise en compte des réactions à la surface de la goethite et de la smectite.

II Matériel et méthodes

1. Paramétrisation du modèle de spéciation sur des phases minérales pures

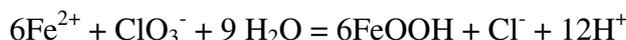
1.1 Synthèse et conditionnement des phases minérales pures représentatives des systèmes d'étude

1.1.1 Synthèse de la goethite

L'emploi d'une goethite commerciale n'a pas été retenu car il ne garantissait pas un produit de qualité constante lors de plusieurs approvisionnements successifs (impuretés).

Nous avons cherché alors à produire une goethite facile à préparer, si possible sans étape de chauffage ni dialyse qui de toute façon n'interviennent pas dans les milieux naturels.

La méthode par oxydation/précipitation a été retenue car elle conduit généralement à un produit pur et possédant une grande surface spécifique (Gilbert *et al.* 2008). Parmi les différentes méthodes de synthèse par oxydation/précipitation (Solcova *et al.* 1984; Gilbert *et al.* 2008), une étude récente de Rusch (Rusch *et al.* 2010) a montré que celle utilisant du chlorate de sodium était la plus efficace en termes de rendements et de pureté de la goethite synthétisée (spectres infrarouges). La goethite a ainsi été synthétisée par oxydation d'une solution de chlorure de fer ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) par du chlorate de sodium (NaClO_3) selon la réaction :



La solution de Fe(II) à 0,2 M a été préalablement préparée par dissolution de 39,76 g de FeCl_2 dans un litre d'eau distillée puis mise en agitation magnétique pendant 10 mn. Une solution tampon de NaHCO_3 0,6 M a été préparée en parallèle pour maintenir le pH à 7,0 durant la réaction d'oxydation. Les deux solutions ont ensuite été mélangées et 4 g de NaClO_3 ont été ajoutés rapidement au mélange. Le mélange obtenu a été agité pendant 12 h par retournement (15 tr mn^{-1}) en débouchant le flacon régulièrement pour laisser échapper le gaz formé pendant la réaction. Au bout des 12 h d'agitation, le mélange a été mis à décanter puis rincé six fois à l'eau distillée. La goethite ainsi synthétisée a été mise à sécher pendant 24 h dans une étuve à 50°C puis conservé dans un flacon à l'abri de l'humidité.

La surface spécifique de la goethite mesurée par la technique BET était de $123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ce qui est légèrement supérieur aux données de la littérature (Sigg *et Stumm* 1981; Tipping *et Cooke* 1982; Torrent *et Schwertmann* 1987; Ali *et Dzombak* 1996)

1.1.2 Préparation de la smectite

La smectite utilisée dans cette étude a été obtenue par séparation des argiles granulométriques d'une bentonite sodique de Géorgie dont la composition est détaillée dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Composition élémentaire de la bentonite utilisée pour l'obtention de la smectite (% massique).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	S	Total
51,9	16,1	3,7	0,1	3,9	2,3	2,8	1,2	0,4	0,1	17,5	0,2	100,1

P.F. : Perte au feu

Pour la séparation de la fraction argileuse de la bentonite (particules de taille comprise entre 0 et 2 µm de diamètre), 12 flacons contenant chacun 20 g de bentonite, 200 ml d'eau déminéralisée (résistivité de 18 MΩ) et 40 ml de dispersant (résine Amberjet 1200Na, Rohm & Haas) ont été préparés. Les mélanges obtenus ont été préalablement agités manuellement pour permettre une meilleure pénétration de l'eau et éviter la formation de floccs, puis agités par retournement pendant 16 h. En fin d'agitation, les mélanges ont été récupérés et tamisés à 200 µm pour récupérer la résine puis placés dans des allonges d'un litre en complétant avec de l'eau déminéralisée pour remplir les allonges. Afin d'obtenir la fraction correspondant aux particules de diamètre inférieur à 2 µm, les mélanges ont été laissés à sédimenter pendant 15 h 36, durée fixée par la loi de Stokes pour la sédimentation des particules supérieures à 2µm, pour une température de 21°C et une profondeur de prélèvement de 20 cm. Les 20 cm supérieurs ont ensuite été siphonnés, placés dans des flacons de 250 ml et centrifugés (4000 tr mn⁻¹). Les 12 culots obtenus ont ensuite été mélangés et la teneur totale en eau a été calculée par séchage de 20 g du culot total à l'étuve à 75°C pendant 24 h. Le reste du culot (215 g) a été mélangé à une solution de NaCl 10 mM pour obtenir une suspension contenant 10,2 g de solide par litre de NaCl. La smectite en suspension a été conservée à 6°C pendant toute la durée des expériences.

La mesure de la CEC de la bentonite a donné une valeur de $90 \pm 10 \text{ cmol}^+\text{kg}^{-1}$.

1.2 Etude préliminaire : cinétique d'adsorption

Afin de déterminer les temps de contact entre le nickel et la phase solide (goethite ou smectite) nécessaire pour atteindre l'équilibre des systèmes, des expériences préliminaires de cinétique d'adsorption en suspension ont été réalisées. La matrice choisie pour cette expérience est du NaCl 10 mM, et le Ni est apporté sous forme de solutions de NiNO₃ permettant d'obtenir trois concentrations en Ni :

-solution A : $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

-solution B : $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

-solution C : $1,0 \cdot 10^{-6}$ M.

La première phase de l'expérience consiste à mettre en contact les solides (goethite et smectite) avec la matrice NaCl (rapport solide : solution 1 g l^{-1}) et homogénéiser par agitation magnétique pendant 24 h (Figure 4-1).

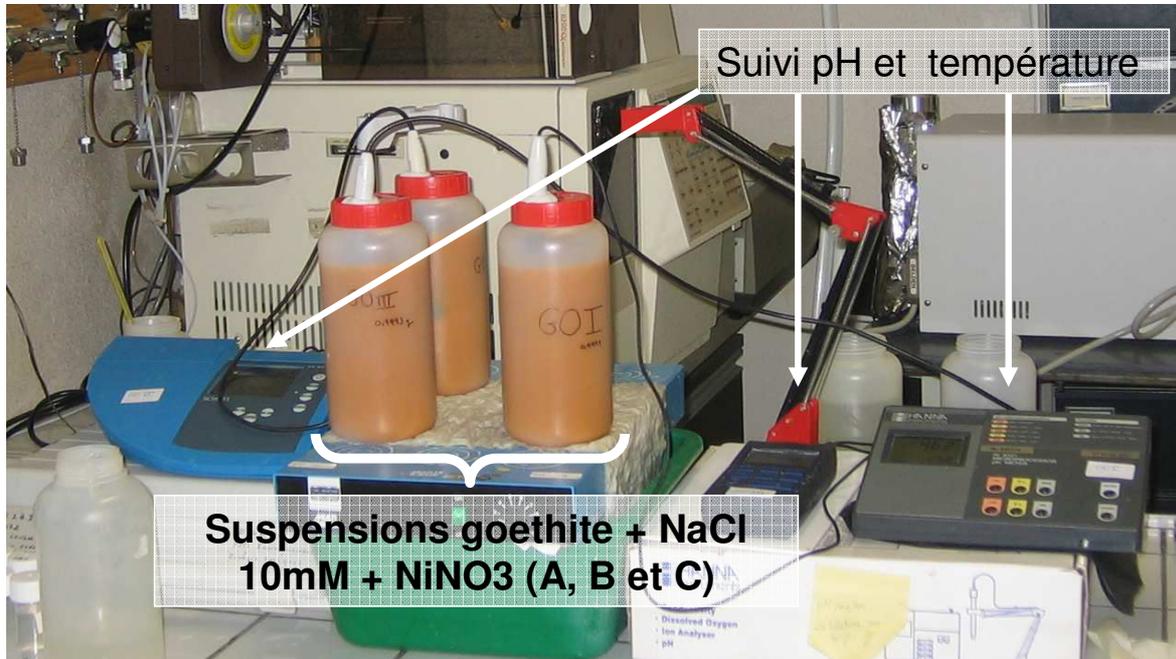


Figure 4-1 : Dispositif expérimental pour le suivi de la cinétique d'adsorption du nickel ; exemple de la goethite

L'ajout à la suspension de 1 ml de solutions mères de nickel, concentrées 1000 fois [$A_0 = 58,14 \text{ g l}^{-1} \text{ NiNO}_3$; $B_0 = 15,99 \text{ g l}^{-1} \text{ NiNO}_3$; $C_0 = 0,29 \text{ g l}^{-1} \text{ NiNO}_3$] permet d'obtenir les concentrations respectives A, B et C. Les suspensions sont maintenues en agitation avec suivi du pH et de la température et échantillonnées (10 ml) à 11 temps répartis entre 0 et 81 h (toutes les demi-heures en début de suivi (5 premiers points de mesures) puis à des temps plus espacés). Les échantillons ont ensuite été filtrés à $0,22 \mu\text{m}$, acidifiés et conservés à 6°C avant analyse par ICP-AES. Le dosage de la concentration en nickel dans les échantillons prélevés a ensuite permis la construction des courbes d'adsorption en fonction du temps et la détermination du temps nécessaire pour obtenir la stabilisation du rapport $(\text{Ni}_{\text{adsorbé}})/(\text{Ni}_{\text{solution}})$. Au delà de 24,3 h, aucune variation du rapport $(\text{Ni}_{\text{adsorbé}})/(\text{Ni}_{\text{solution}})$ n'a été constatée dans les deux types de solides (goethite et smectite).

1.3 Isothermes d'adsorption sur la smectite et la goethite

La construction des isothermes d'adsorption du Ni sur les deux phases modèles implique la connaissance des concentrations en Ni en solution et adsorbé sur la phase solide à l'équilibre et ce pour des concentrations initiales en Ni en solution variables. Les gammes de concentrations initiales en Ni ont été choisies en fonction des capacités d'adsorption des deux

phases modèles (goethite et smectite). Ces capacités d'adsorption respectives ont été déterminées par des essais préliminaires d'adsorption (données non présentées) et par les caractéristiques des deux échantillons présentées au paragraphe II 1.1 (CEC et surface spécifique).

Les gammes de concentrations initiales choisies pour la réalisation des isothermes d'adsorption sur la smectite et la goethite sont présentées dans les Tableau 4-2 et Tableau 4-3 respectivement. 0,03 g de chaque solide a été mis en contact avec 30 ml de solution de NaCl 10 mM comportant des concentrations en Ni croissantes dans des flacons de 35 ml et mis en agitation rotative pendant 24 h. Au cours des 24 h le pH a été mesuré régulièrement et ajusté si nécessaire (HCl 10^{-1} M et NaOH 10^{-1} M) pour maintenir sa valeur aux pH naturels des deux phases solides (pH = $6,0 \pm 0,5$).

Tableau 4-2 : Gamme de concentrations initiales en Ni utilisées pour la réalisation de l'isotherme d'adsorption du Ni sur la smectite (M)

Ech.	SM₁	SM₂	SM₃	SM₄	SM₅	SM₆	SM₇	SM₈	SM₉
Ci M	0	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Ech.	SM₁₀	SM₁₁	SM₁₂	SM₁₃	SM₁₄	SM₁₅	SM₁₆	SM₁₇	SM₁₈
Ci M	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$

Tableau 4-3 : Gamme de concentrations initiales en Ni utilisées pour la réalisation de l'isotherme d'adsorption du Ni sur la goethite (M)

Ech.	GO₁	GO₂	GO₃	GO₄	GO₅	GO₆	GO₇	GO₈
Ci M	0	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Ech.	GO₉	GO₁₀	GO₁₁	GO₁₂				
Ci M	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$				

Au bout des 24 h d'agitation, les échantillons ont été centrifugés, acidifiés et filtrés à $0,22 \mu\text{m}$ puis conservés à 6°C avant analyse par ICP-AES.

1.4 Éléments de validation de la valeur des constantes d'adsorption obtenues

1.4.1 Isothermes d'adsorption à pH variable

Afin d'assurer la validité des constantes obtenues pour une autre valeur du pH du milieu, l'influence d'une diminution du pH sur l'adsorption de Ni par les deux phases porteuses modèles a également été déterminée par la réalisation d'isothermes d'adsorption du Ni à pH = 4,0. Ces isothermes ont été construits à partir des mêmes concentrations initiales en Ni (Tableau 4-2 et Tableau 4-3) et en ajustant le pH à 4,0 avec du HCl 10^{-1} M.

1.4.2 Influence de la nature de la matrice sur l'adsorption de Ni

Afin d'assurer la validité des constantes obtenues pour une matrice différente, les isothermes ont également été réalisés avec une matrice de NaNO_3 10 mM.

2. Modélisation de la mobilisation du Ni de la limonite et de la garniériste

Les cinétiques de désorption des éléments de la limonite et de la garniériste ont été suivies dans l'eau et dans une solution de NaNO_3 pour évaluer l'effet de l'augmentation de la force ionique sur la mobilisation des éléments. Pour cela, dans 6 flacons pour chaque stériles, 1g de solide a été mélangé à un litre d'eau distillée et agité par retournement pendant 24 h. Après ce temps d'équilibrage, du NaNO_3 a été ajouté à la moitié des flacons afin d'obtenir des concentrations de 10 mM en solution. Les suspensions ont été agitées par retournement pendant 246 h en prenant un échantillon de 10 ml toutes les six heures en moyenne et en maintenant le pH à 6,5 par ajout d'HCl ou de NaOH. Chaque échantillon a été filtré à $0,22 \mu\text{m}$ et conservé à 6°C avant analyse.

L'effet de la variation du pH a été testée dans une solution de NaNO_3 10 mM. Les pH désirés ont été ajustés par ajout de NaOH ou HCl aux suspensions. Pour chaque valeur de pH, une heure de mise à l'équilibre du système a été respectée avant échantillonnage.

Des cinétiques de désorption des éléments de la limonite et de la garniériste ont été suivies dans les mêmes conditions en présence de complexants : le citrate ou l'EDTA. En effet, l'objectif final étant d'étudier la faisabilité de la phytoremediation sur les stériles miniers, il semblait intéressant d'évaluer l'effet de complexants forts (EDTA) ou plus faibles (citrate), sur la mobilité des ETM, des molécules à caractère complexant étant excrétées par les racines ou les microorganismes du sol.

Les équilibres des solutions obtenues ont été vérifiés grâce au logiciel PHREEQC en mettant en contact une phase solide, préalablement chargée en éléments constitutifs des phases porteuses, avec de l'eau, une solution de NaNO_3 ou un complexant et en intégrant dans le programme les constantes de fixation du Ni obtenues pour les phases porteuses modèles.

III Résultats et discussion

1. Paramétrisation du modèle de spéciation

1.1 Constante d'adsorption du Ni sur la goethite

1.1.1 Détermination de la constante d'adsorption du nickel sur la goethite

La concentration de nickel en solution à l'équilibre varie de 0 à $2,6 \cdot 10^{-3}$ M, et la quantité de Ni adsorbé varie de 0 à $4,2 \cdot 10^{-4}$ mol g⁻¹ (Figure 4-2). Cette courbe présente deux paliers : un premier à $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol g⁻¹ de nickel adsorbé, un second autour de $4,0 \cdot 10^{-4}$ mol g⁻¹ de Ni adsorbé. Plus les concentrations initiales en Ni sont importantes, plus les écarts types du nombre de moles adsorbées sont grands. Cette grande variabilité apparaît à partir d'une concentration initiale en Ni de $1,0 \cdot 10^{-3}$ M. Ces deux paliers d'adsorption peuvent correspondre à deux types de réactions ayant lieu à la surface des goethites :

- le premier palier (Figure 4-2) peut correspondre à la saturation des sites de complexation de sphère interne (SI) de la goethite. Pour une surface spécifique de la goethite synthétique de $123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et en considérant que la totalité du Ni fixé au premier palier est complexé en SI sous forme de complexe monodentate, on obtient une densité de sites de complexation de $1,63 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$. Cette valeur est inférieure aux données de la littérature, qui propose des densités de sites de surface pour la goethite comprises entre $5,0 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ et $8,0 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ (Hiemstra et Van Riemsdijk 2000).

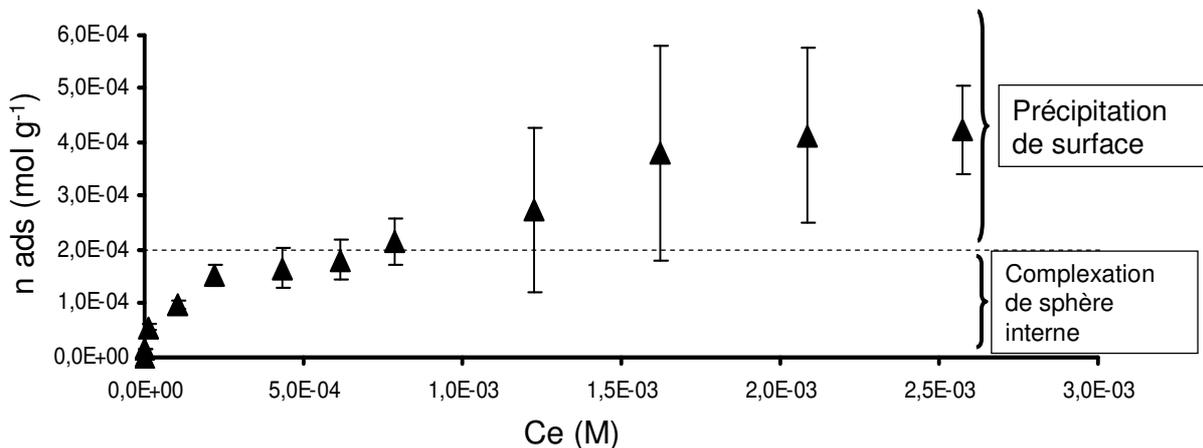
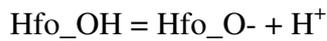


Figure 4-2 : Isotherme d'adsorption du nickel sur la goethite. Matrice : NaCl 10 mM, pH = 6,5.

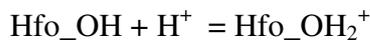
- la deuxième phase d'adsorption (Figure 4-2) peut correspondre à de la précipitation de surface intervenant après la saturation des sites de complexation de sphère interne de la goethite.

L'isotherme d'adsorption du Ni à pH = 6,5 dans une matrice NaCl 10 mM a été modélisée sur PHREEQC pour des concentrations initiales en Ni comprises entre 0 et $1,0 \cdot 10^{-3}$ M. Ce choix permet en effet de modéliser les réactions d'adsorption du Ni pour des concentrations dans la solution du sol comprises entre 0 et $58,7 \text{ mg l}^{-1}$, ce qui englobe largement la teneur totale en nickel de la limonite ($1,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$) et plus largement la gamme de concentrations que l'on peut recenser dans les solutions des sols ultramafiques.

Le caractère amphotère de la surface de la goethite a été pris en compte par l'intégration au programme des réactions suivantes (Dzombak et Morel 1990; Sahai et Sverjensky 1997; Richter et al. 2005) :

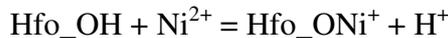


$$\log(K) = -10,2 \text{ à } -7,0$$



$$\log(K) = 6,5 \text{ à } 7,3$$

La réaction de complexation du Ni à la surface de la goethite s'écrit :



Les données de la littérature donnent une valeur de $\log(K)$ pour cette réaction variant entre $\log(K) = -2,5$ et $\log(K) = 0,46$ (Buerge-Weirich et al. 2002; Marcussen et al. 2009).

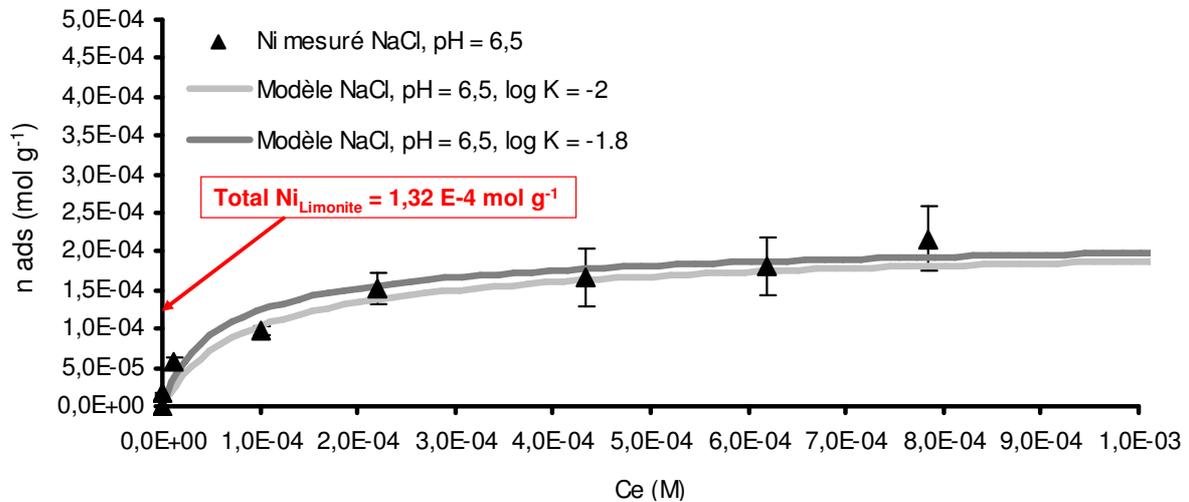


Figure 4-3 : Détermination de la constante de complexation de surface du Ni sur la goethite par ajustement de la courbe expérimentale aux isothermes modélisés sur PHREEQC

Plusieurs valeurs de $\log(K)$ ont été testées par itérations successives pour pouvoir ajuster la courbe modélisée à la courbe expérimentale ; le meilleur ajustement a été obtenu pour une valeur de $\log(K) = -2,0$ (Figure 4-3) ce qui est en accord avec les données de la littérature.

1.1.2 Eléments de validation de la valeur de la constante obtenue

- Isothermes d'adsorption à pH variable

La diminution du pH entraîne une nette diminution du nombre de moles de Ni adsorbé à la surface de la goethite (Barrow et al. 1989; Fischer et al. 2007). Pour les concentrations inférieures à $1,0 \cdot 10^{-3}$ M, la concentration initiale est égale à la concentration à l'équilibre, l'adsorption étant alors nulle (Figure 4-4). L'utilisation de la constante de complexation du Ni avec la surface de la goethite obtenue précédemment pour modéliser l'adsorption du Ni à un pH de 4,0 donne un nombre de moles de Ni adsorbé nul pour une concentration initiale en solution comprise entre 0 et $1,0 \cdot 10^{-3}$ M (Figure 4-4), ce qui est cohérent avec les données expérimentales.

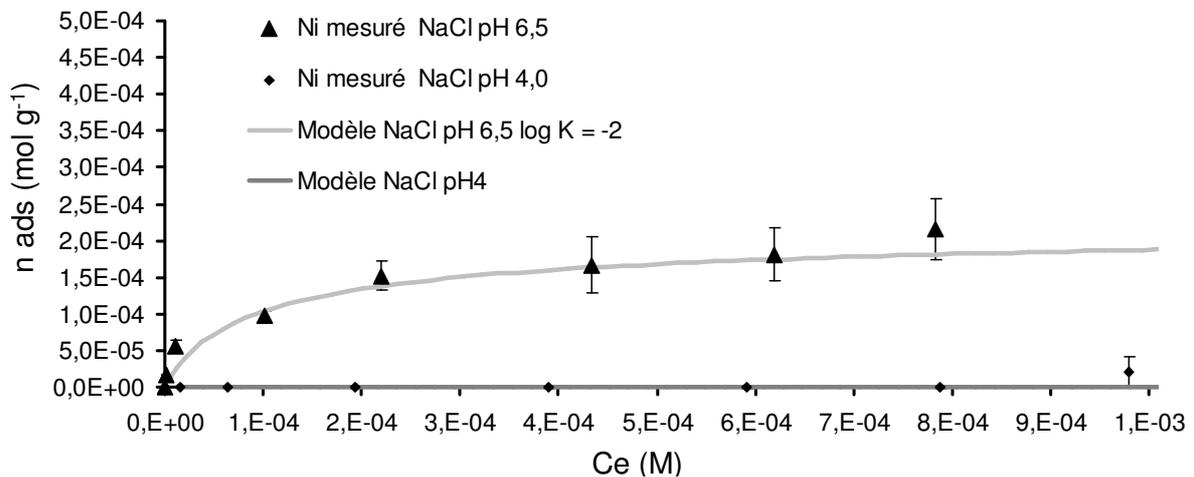


Figure 4-4 : Isothermes d'adsorption du Ni sur la goethite à pH = 4 en présence de $NaNO_3$ ou de NaCl et comparaison avec l'isotherme à pH = 6,5 en présence de NaCl

Ceci est en accord avec la caractéristique amphotère de la goethite qui, aux pH acides, possède une surface chargée majoritairement positivement, et donc une capacité d'adsorption du Ni^{2+} plus faible qu'aux pH alcalins où la surface est chargée négativement.

- Isotherme d'adsorption dans le $NaNO_3$

L'utilisation de $NaNO_3$ 10 mM au lieu de NaCl 10 mM n'entraîne pas de modification majeure de l'isotherme d'adsorption (Figure 4-5). Ceci est confirmé par la modélisation de l'isotherme d'adsorption du Ni sur la goethite en présence de $NaNO_3$ qui est identique à celle obtenue en présence de NaCl (Figure 4-5).

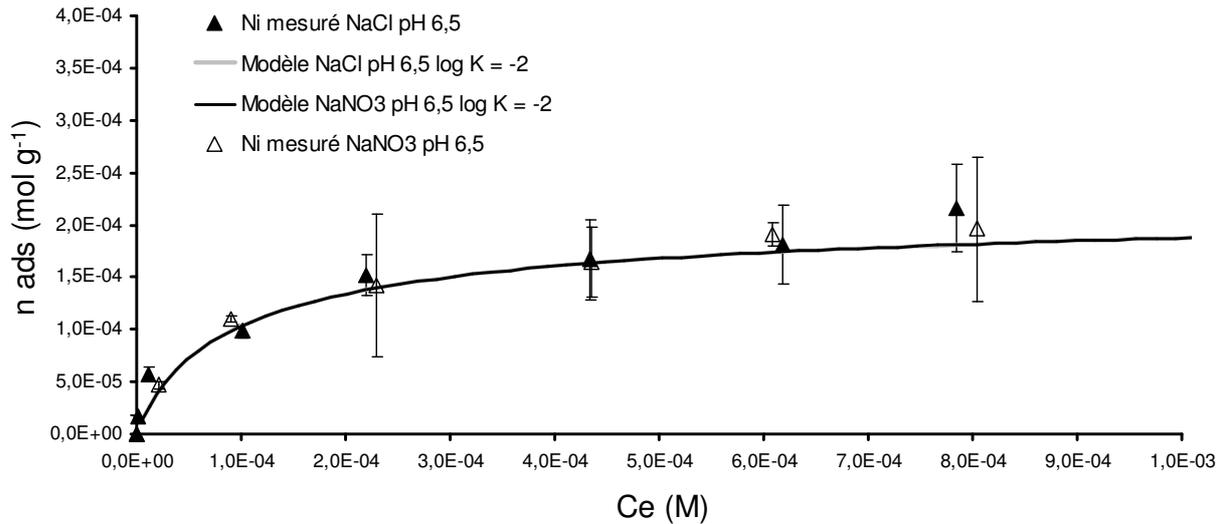


Figure 4-5 : Comparaison des isothermes d’adsorption sur la goethite en présence de NaNO₃ (Ni mesuré NaNO₃, pH = 6,5, log(K) = -2) et NaCl 10 mM (Ni mesuré NaCl, pH = 6,5, log(K) = -2) et résultats de modélisation.

La constante obtenue pour la modélisation de la complexation du Ni à a surface de la goethite est comparable aux valeurs des constantes de la littérature. De plus, elle permet également de décrire le comportement du Ni à pH acide et en présence d’un autre type de matrice.

1.2 Constantes d’adsorption du Ni sur la smectite

1.2.1 Détermination de la constante d’adsorption du nickel sur la smectite

La concentration de nickel en solution à l’équilibre varie de 0 à $1,6 \cdot 10^{-2}$ M, et la concentration en Ni adsorbé varie de 0 à $4,0 \cdot 10^{-3}$ M. Cette courbe présente deux paliers dont un bien marqué à $4,5 \cdot 10^{-4}$ mol g⁻¹ de Ni adsorbé et un deuxième plus diffus autour de $3,5 \cdot 10^{-3}$ mol g⁻¹ de Ni adsorbé (Figure 4-6). Comme pour la goethite, les écarts-types du nombre de moles de Ni adsorbées augmentent avec la valeur de la concentration initiale en Ni. L’augmentation de la variabilité du nombre de moles de Ni adsorbées est nette à partir d’une concentration initiale en Ni de 0,001 M. L’isotherme peut ainsi être décomposée en deux phases pouvant correspondre à trois types de réaction à la surface des smectites :

- Aux faibles concentrations (Figure 4-6 b), le nombre de moles de Ni adsorbées augmente pour atteindre un premier palier à $4,0 \cdot 10^{-4}$ mol g⁻¹. La capacité d’échange cationique de la smectite étant de $90 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$ ce premier palier peut correspondre à la saturation des sites d’échange cationique de la smectite par le Ni²⁺ (complexation de sphère externe (SE)).

- La deuxième partie de l’isotherme (Figure 4-6 a) correspond à des teneurs en Ni adsorbé supérieures à $4 \cdot 10^{-4}$ mol g⁻¹. Cette phase est similaire à la seconde phase mise en

évidence sur la goethite présentant des écarts types importants entre les différentes teneurs en Ni adsorbé. Après la saturation des sites de complexation de SE, deux mécanismes peuvent être envisagés, sans qu'ils puissent être différenciés clairement sur la courbe d'adsorption. Le premier correspond à la saturation des sites silanols et aluminols de complexation de SI en périphérie des feuillets de smectite. Le second peut correspondre à une augmentation locale de la concentration en Ni à différents endroits de la surface, pouvant aboutir à la précipitation d'hydroxyde de Ni (dépassement du coefficient de solubilité).

L'isotherme aurait pu être divisée en trois paliers avec un deuxième palier pour $n_{ads} = 4 \cdot 10^{-4}$ mol g⁻¹ (Figure 4-6 a), pouvant correspondre à la saturation des sites silanols et aluminols de complexation de SI en périphérie des feuillets de smectite. Cependant, le fait que le nombre de moles de Ni adsorbé à cet éventuel deuxième palier de l'isotherme soit supérieur au nombre de moles de Ni adsorbé au cours du premier palier rend peu probable l'hypothèse que ce palier corresponde à la saturation des sites de complexation de sphère interne. Il semble en effet plus probable que l'isotherme soit séparé en deux parties correspondant respectivement à la saturation des sites de complexation de SE puis à de la précipitation de surface (palier 2 et 3) et que la complexation de sphère interne soit simultanée avec celle de sphère externe.

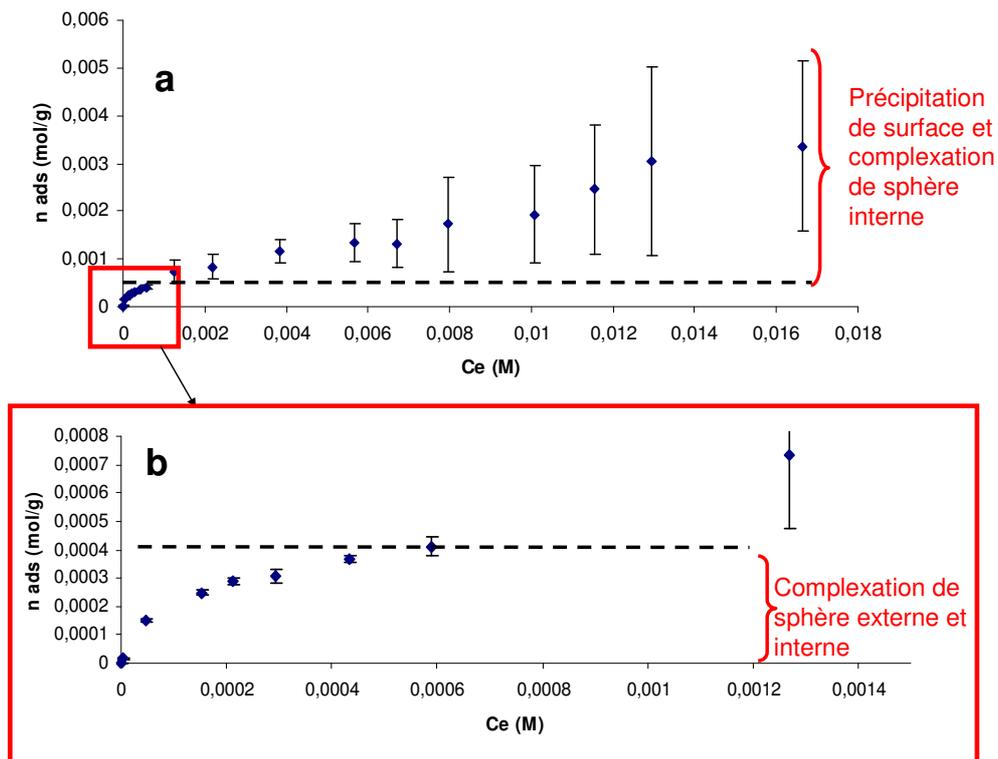


Figure 4-6 : Isotherme d'adsorption du nickel sur la smectite (a) et détail de l'isotherme global pour les faibles concentrations (b) Matrice NaCl 10 mM, pH = 6,5.

L'isotherme d'adsorption du Ni sur la smectite à un pH de 6,5 avec une matrice NaCl a été modélisé sur PHREEQC pour des concentrations initiales en Ni comprises entre 0 et $1,0 \cdot 10^{-3}$

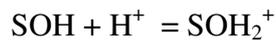
M. Cette gamme de concentration étant considérée comme suffisante pour caractériser l'adsorption dans nos systèmes puisque la concentration totale en Ni de la garniérinite est de $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ (Figure 4-7). Par ailleurs, à ces concentrations et au pH considéré, la complexation en SE a été considérée comme la réaction prépondérante et a été modélisée par la réaction :



Avec $X = 90 \text{ cmol kg}^{-1}$, le nombre de sites d'échange à la surface de la smectite. Le pH a été fixé à 6,5 et la pression partielle en CO_2 a été considérée en équilibre avec l'atmosphère (0,03 % CO_2). Les réactions de complexation de SI ayant lieu au niveau des sites périphériques aluminols et silanols des feuillets de smectite peuvent être modélisées par les équations suivantes (Charlet et Manceau 1994; Marcussen et al. 2009; Gu et al. 2010) :

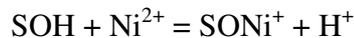


$$\log(K) = -8,7 \text{ à } -5,3$$



$$\log(K) = 3,9 \text{ à } 8,2$$

La réaction de complexation du Ni aux sites silanols et aluminols s'écrit :



Les données de la littérature donnent une valeur de $\log(K)$ pour cette réaction variant entre $\log(K) = -2,5$ et $\log(K) = -0,1$ (Bradbury et Baeyens 1997; Bradbury et Baeyens 2005; Tertre et al. 2006; Marcussen et al. 2009; Gu et al. 2010). La densité de sites périphériques a été mesurée à partir de la mesure de la surface spécifique par la méthode BET ($134,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et en prenant la valeur théorique pour la densité de sites de surface de $3,4 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ (Tertre et al. 2006; Marcussen et al. 2009).

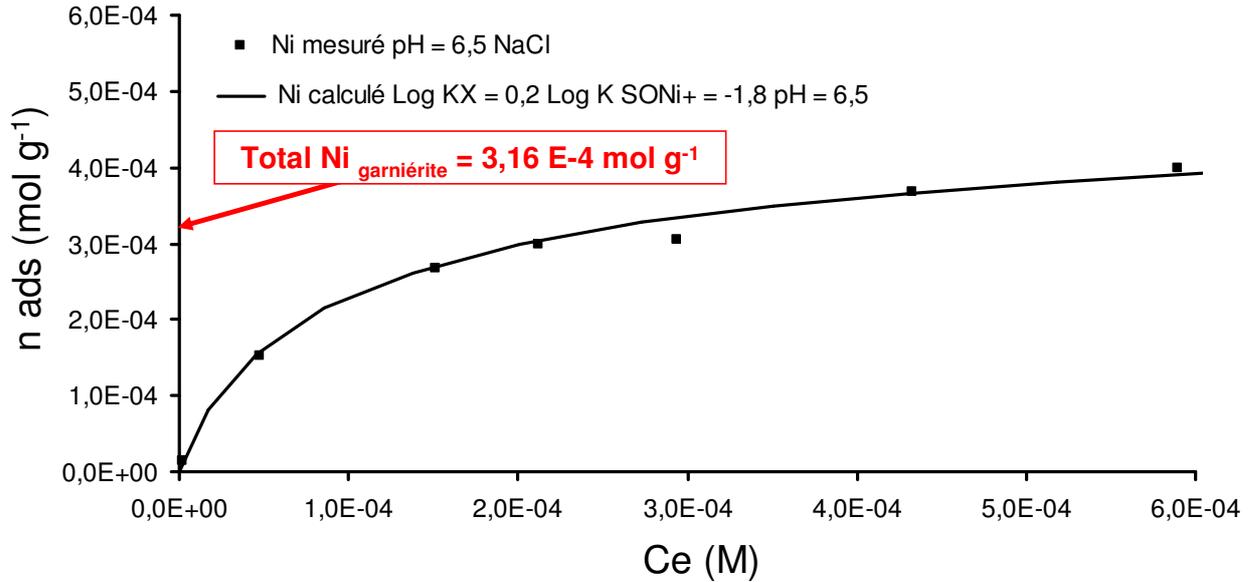


Figure 4-7 : Détermination des constantes de complexation de surface du Ni sur la smectite par ajustement de la courbe expérimentale aux isothermes modélisés sur PHREEQC (NaCl 10 mM, pH = 6)

Plusieurs valeurs des constante de complexation ont été testées par itérations successives pour pouvoir ajuster la courbe modélisée à la courbe expérimentale, le meilleur ajustement a été obtenu pour une valeur de $\log(K)_{NiX2} = 0,2$ et de $\log(K)_{SONi+} = -1,8$ (Figure 4-7).

1.2.2 Eléments de validation de la valeur de la constante obtenue

- Isotherme d'adsorption à pH variable

Expérimentalement, la diminution du pH entraîne une légère diminution du nombre de moles de Ni adsorbé à la surface de la smectite, le premier palier passant de $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ de Ni adsorbé à $3,5 \text{ mol g}^{-1}$ de Ni adsorbé à pH = 4,0 (Figure 4-8). La modélisation de ces isothermes sur PHREEQC donne une bonne concordance entre valeurs expérimentales et modèle avec une constante d'échange de $\log(K) = 0,2$ (déterminée ci-dessus).

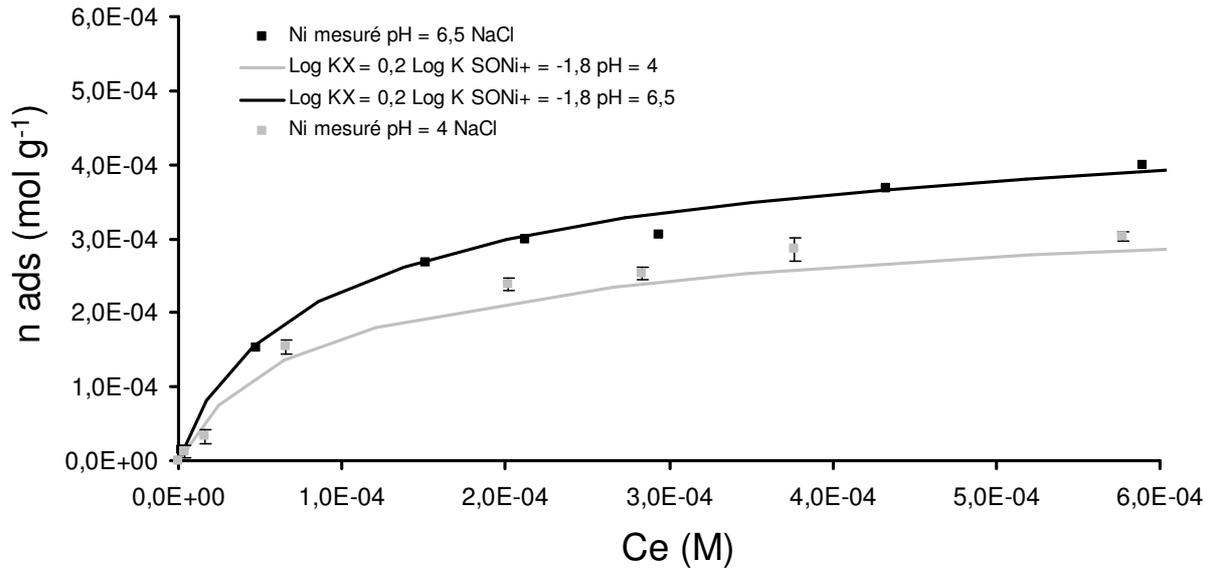


Figure 4-8 : Isotherme d'adsorption du Ni sur la smectite à pH = 4 en présence de NaCl et comparaison avec l'isotherme à pH = 6,5 en présence de NaCl ($\log(K)_X = 0,2$)

- Isotherme d'adsorption du Ni sur la smectite dans le NaNO₃ 10mM

Expérimentalement, les isothermes d'adsorption du Ni sur la smectite en présence de NaNO₃ 10 mM ou de NaCl 10 mM sont similaires. La modélisation de l'isotherme d'adsorption du Ni sur la smectite dans une matrice de NaNO₃ 10mM en utilisant les constantes de complexation préalablement déterminées est superposée à celle modélisée pour une matrice de NaCl (Figure 4-9).

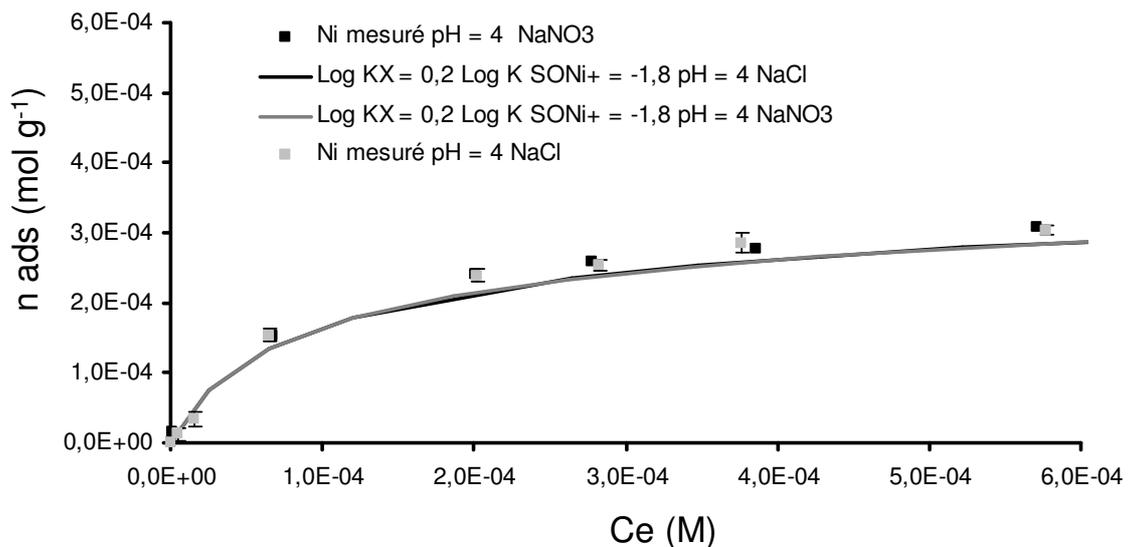


Figure 4-9 : Comparaison des isothermes d'adsorption du Ni sur la smectite en présence de NaCl ou NaNO₃ (pH = 4, NaCl 10 mM)

1.3 Conclusions sur la détermination des constantes d'adsorption du nickel

La réalisation de l'isotherme d'adsorption du Ni sur la **goethite** a permis de mettre en évidence l'existence de deux types de réactions de la surface de ce minéral avec le nickel à savoir la **complexation de SI** et la précipitation de surface. L'extraction à l'eau réalisée sur la limonite (Chapitre III) indique une teneur en Ni extractible de l'ordre de 10^{-8} mol g⁻¹ et une teneur totale dans la limonite de $1,32 \cdot 10^{-4}$ mol g⁻¹. Ces résultats nous ont poussé à considérer que la première partie de l'isotherme d'adsorption ou la réactivité du Ni vis à vis de la surface de la goethite peut être décrite par le seul mécanisme de complexation de SI. La comparaison de l'isotherme expérimental avec celui modélisé sur PHREEQC a permis de déterminer une constante de complexation du Ni sur la goethite de 10^{-2} .

Afin de valider la valeur de la constante obtenue, nous avons testé son aptitude à décrire l'adsorption du Ni sur la goethite à pH et nature de matrice variable. L'adsorption étant très faible sur la goethite à pH = 4,0 et la matrice ayant peu d'influence sur l'adsorption dans les gammes de pH et de concentrations considérées, les données obtenues ne nous ont pas permis de faire une validation de la constante obtenue (Figure 4-10).

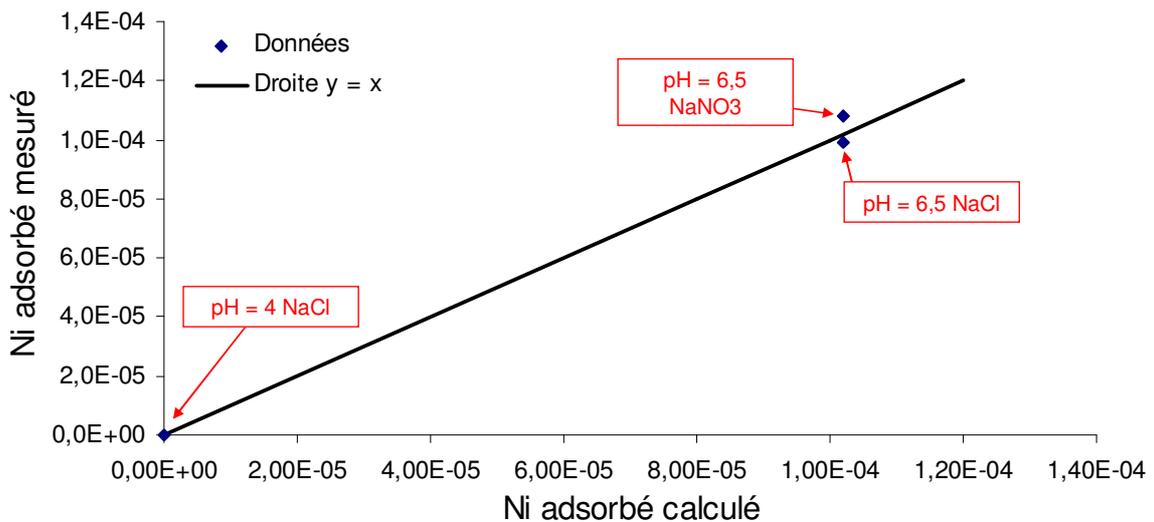


Figure 4-10 : Comparaison des teneurs en Ni adsorbé sur la goethite mesurées et calculées pour les trois types d'isothermes réalisées et pour une concentration totale en Ni de $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Concernant la **smectite**, l'isotherme expérimentale pouvait être séparée en deux parties correspondant à deux plateaux de concentrations et attribués à trois types de réactions à la surface de la smectite : l'échange cationique, la complexation de SI au niveau des sites périphériques et la précipitation de surface.

La détermination des constantes d'adsorption du Ni sur la smectite a été effectuée en prenant en compte le premier palier de l'isotherme, ceci permettant de s'affranchir des phénomènes de précipitation. Ces derniers ont très peu de chances d'avoir lieu au vu des concentrations en Ni naturellement présentes dans la garniérite.

La réalisation de l'isotherme d'adsorption sur PHREEQC a permis d'obtenir une valeur de $10^{0,2}$ pour la constante de complexation en SE du Ni sur la smectite et de $10^{-1,8}$ pour la constante de complexation du Ni en SI sur la smectite.

La réalisation des isothermes à pH acide et en présence d'une autre matrice ont permis une première validation de la possible application des constantes déterminées à d'autres conditions expérimentales. En effet la Figure 4-11 montre une bonne adéquation globale entre les teneurs en Ni adsorbées sur la smectite mesurées et calculées (Figure 4-11).

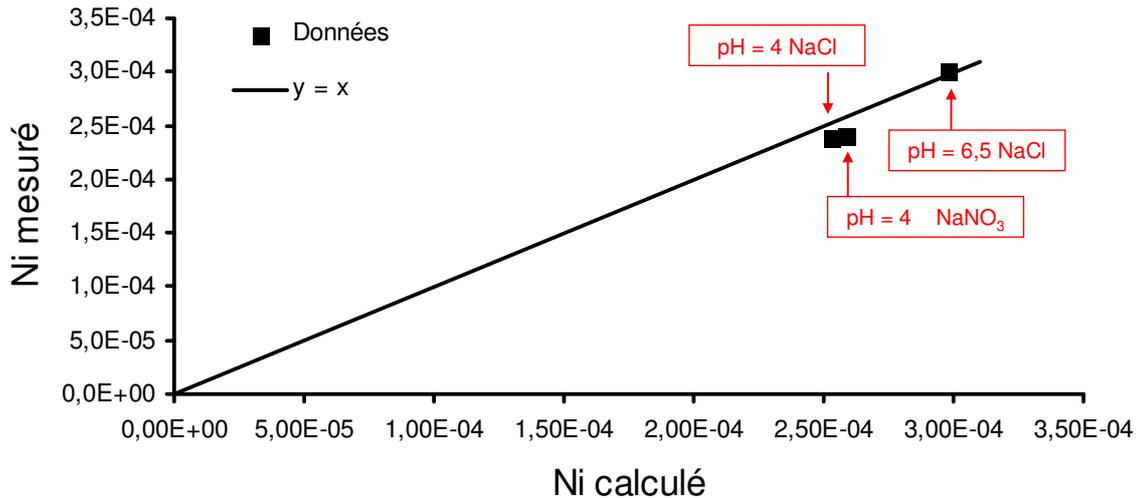


Figure 4-11 : Comparaison des teneurs en Ni adsorbé sur la smectite mesurées et calculées pour les trois types d'isothermes réalisées et pour une concentration totale en Ni de $2,0 \cdot 10^{-4}$ M.

2. Mobilisation en suspension du nickel de la limonite

2.1 Mobilisation des éléments dans l'eau et dans le NaNO₃

L'évolution des concentrations en Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni et Si dans l'eau au contact de limonite en fonction du temps est présentée dans la Figure 4-12. La solution au contact de la limonite contient principalement du Si ($0,17 \text{ mg l}^{-1}$), du Ni ($0,12 \text{ mg l}^{-1}$) et du Ca ($0,04 \text{ mg l}^{-1}$). Leurs concentrations dans l'eau sont stables dès le premier point de mesure pour $t = 0,5 \text{ h}$ (Figure 4-12 a). Tous les autres éléments analysés présentent des concentrations en solution inférieures à $0,005 \text{ mg l}^{-1}$.

L'ajout de NaNO₃ 10 mM après 24 h d'homogénéisation du système dans l'eau n'entraîne pas de modification significative des concentrations des éléments minéraux, sauf pour le Cr (Figure 4-12 b). L'ajout de NaNO₃ induit une libération de Cr, dont la concentration, initialement inférieure à la limite de détection, passe à $0,02 \text{ mg l}^{-1}$, puis diminue jusqu'à la fin de l'expérience. La totalité du Cr dosé était sous forme de chromate.

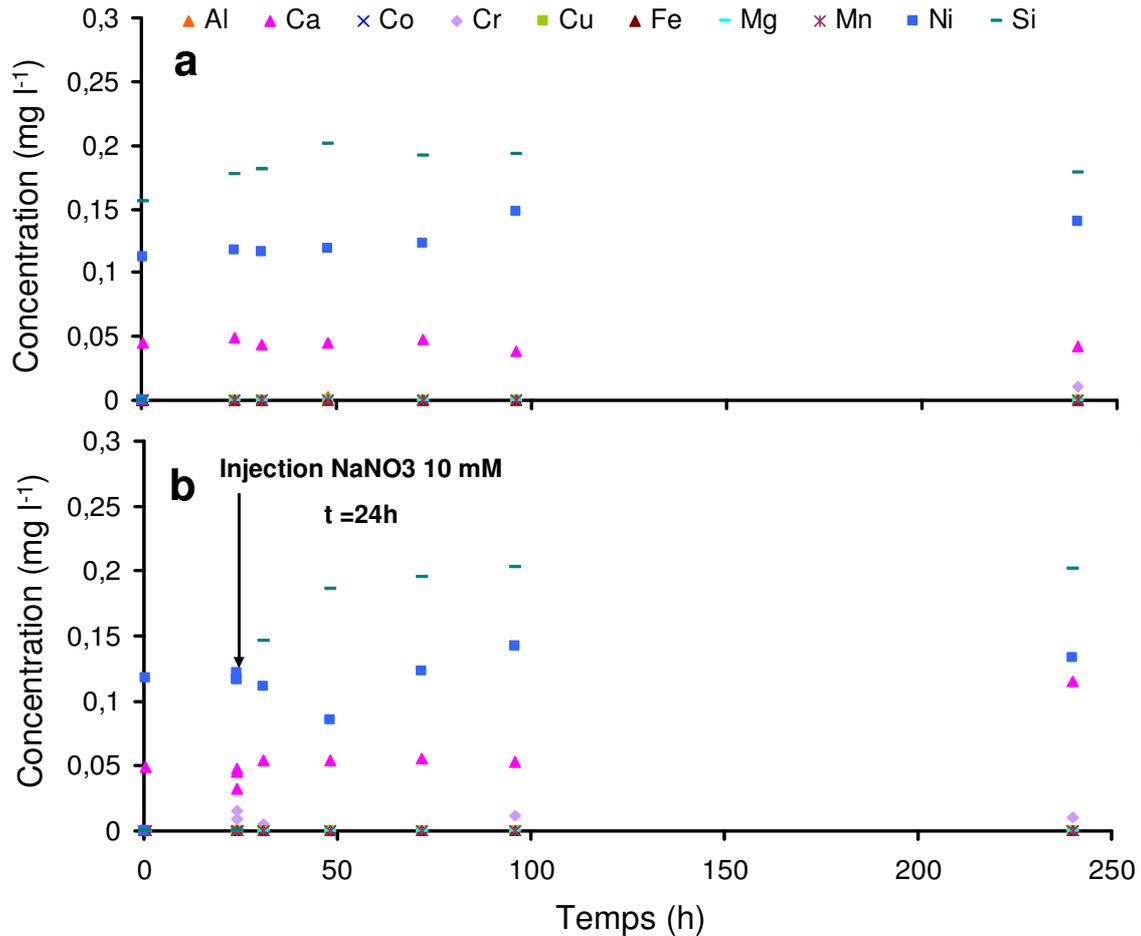


Figure 4-12 : Cinétique de désorption des éléments (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si) de la limonite dans l'eau (a) et dans le NaNO₃ 10 mM (b)

Les concentrations en ions nitrate, chlorure et sulfate ont été mesurées dans les solutions après 240h d'agitation. Dans l'eau, le nitrate est l'anion majeur avec une concentration de 10,1 mg l⁻¹, on peut noter également la présence de sulfate dont la concentration est de 0,7 mg l⁻¹. Les ions chlorure restent à une teneur inférieure à la limite de quantification (0,5 mg l⁻¹). Au contact de la solution de nitrate 10 mM le seul anion détecté est celui injecté, avec une concentration de 636,5 mg l⁻¹, soit légèrement plus importante que la concentration initiale de la solution (620 mg l⁻¹).

2.2 Mobilisation des éléments en présence de citrate et d'EDTA

Après 24 h d'homogénéisation d'un gramme de limonite dans un litre d'eau distillée, du citrate ou de l'EDTA ont été ajoutés afin d'obtenir des concentrations en solution de 10 mM. Le pH a été ajusté immédiatement après l'ajout des complexants avec du KOH.

Globalement, les teneurs mobilisées par le citrate (Figure 4-13 a) sont plus importantes que celles mobilisées par l'EDTA (Figure 4-13 b). Tous les éléments dosés atteignent des

concentrations stables au bout de 96 h de contact, mis à part le Mn dont la concentration augmente régulièrement pour atteindre $1,0 \text{ mg l}^{-1}$ au bout de 250 h de mélange dans les deux types de traitement.

L'ajout de citrate entraîne une augmentation des concentrations en Cr, en Si et en Al dont les concentrations atteignent respectivement $0,8 \text{ mg l}^{-1}$, $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ et $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ après 48 h de contact. On peut noter que l'ajout de citrate a peu d'influence sur les concentrations en Ni et en Ca qui restent à $0,26 \text{ mg l}^{-1}$ et $0,06 \text{ mg l}^{-1}$ respectivement. Les concentrations en Mg, en Co et en Cu restent inférieures à $0,03 \text{ mg l}^{-1}$ pendant toute la durée de l'expérience (Figure 4-13 a).

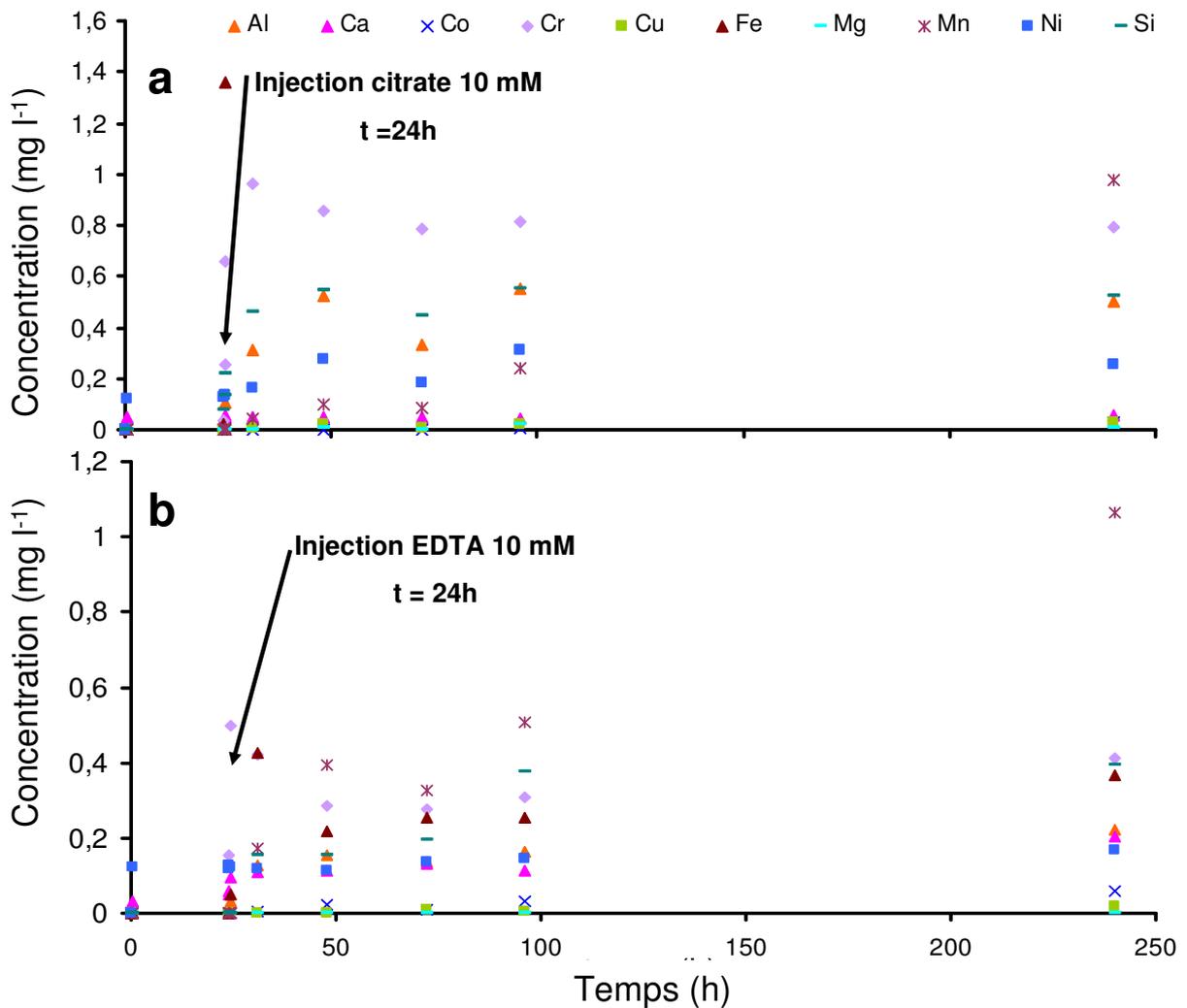


Figure 4-13 : Cinétique de désorption des éléments de la limonite en suspension en présence de citrate 10 mM (a) et d'EDTA 10 mM (b)

Les éléments mobilisés par l'EDTA sont les même que ceux mobilisés par le citrate avec en fin de suivi et par ordre d'importance en solution, Mn ($1,0 \text{ mg l}^{-1}$), Cr ($0,4 \text{ mg l}^{-1}$), Si ($0,4 \text{ mg l}^{-1}$) et Al ($0,2 \text{ mg l}^{-1}$). L'EDTA mobilise également du Ca et du Co dont les concentrations

passent respectivement à $0,20 \text{ mg l}^{-1}$ et à $0,06 \text{ mg l}^{-1}$. Il a été vérifié que l'ensemble du Cr mobilisé est sous forme d'ions Cr (VI).

L'ajout de citrate au système entraîne également une importante mobilisation de Fe dont la concentration augmente en solution jusqu'à $t = 48 \text{ h}$ où elle atteint $10,9 \text{ mg l}^{-1}$ avant de diminuer à $8,0 \text{ mg l}^{-1}$ pour $t = 250 \text{ h}$ (Figure 4-14 a). Cette mobilisation est beaucoup plus faible en présence d'EDTA avec une concentration en Fe qui atteint $0,4 \text{ mg l}^{-1}$ au bout de 250 h de contact (Figure 4-14 b).

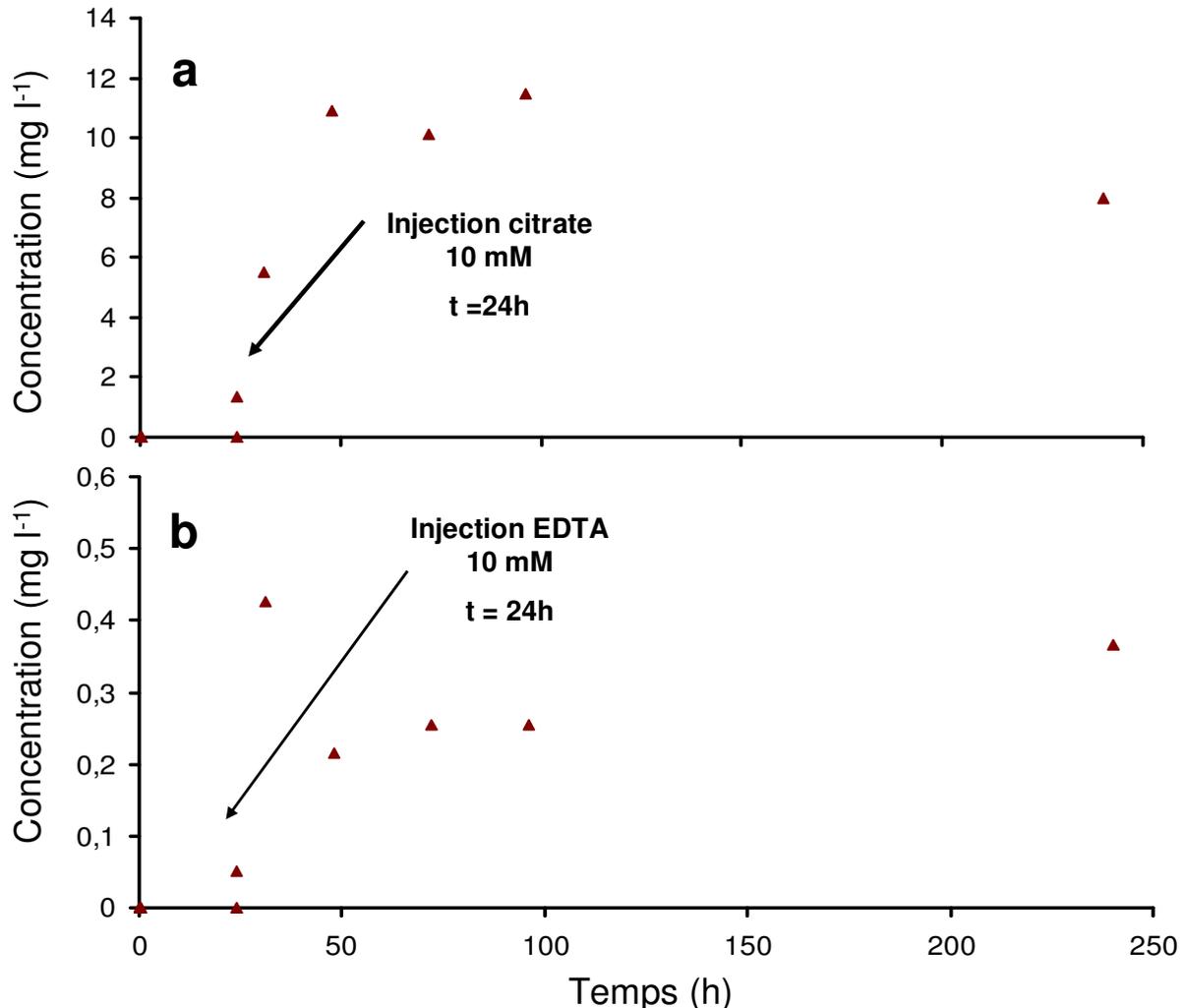


Figure 4-14 : Cinétique de désorption du fer de la limonite en présence de citrate 10 mM (a) et d'EDTA 10 mM (b)

On remarque que l'ajout d'EDTA entraîne une augmentation immédiate de la concentration de Fe en solution à partir de la limonite qui passe de $0,05 \text{ mg l}^{-1}$ à $0,42 \text{ mg l}^{-1}$ directement après l'ajout pour diminuer à $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ à $t = 50 \text{ h}$.

Les ions nitrate et sulfate sont les principaux anions détectés dans les solutions en présence de complexants avec des teneurs respectives en fin de suivi de $16,1 \text{ mg l}^{-1}$ et $1,53 \text{ mg l}^{-1}$ pour le traitement au citrate et de $28,5 \text{ mg l}^{-1}$ et $0,6 \text{ mg l}^{-1}$ pour le traitement à l'EDTA.

2.3 Mobilisation des éléments en fonction du pH

Le chrome est le principal élément mobilisé dans la limonite et sa concentration en solution augmente avec le pH. Sa concentration, proche de la limite de détection aux pH les plus acides, augmente à partir de pH = 6,0 pour atteindre 0,97 mg l⁻¹ pour un pH de 10,8. Au pH le plus élevé, on observe également la mobilisation de Fe et Al à des concentrations respectives de 0,2 mg l⁻¹ et 0,1 mg l⁻¹ (Figure 4-15).

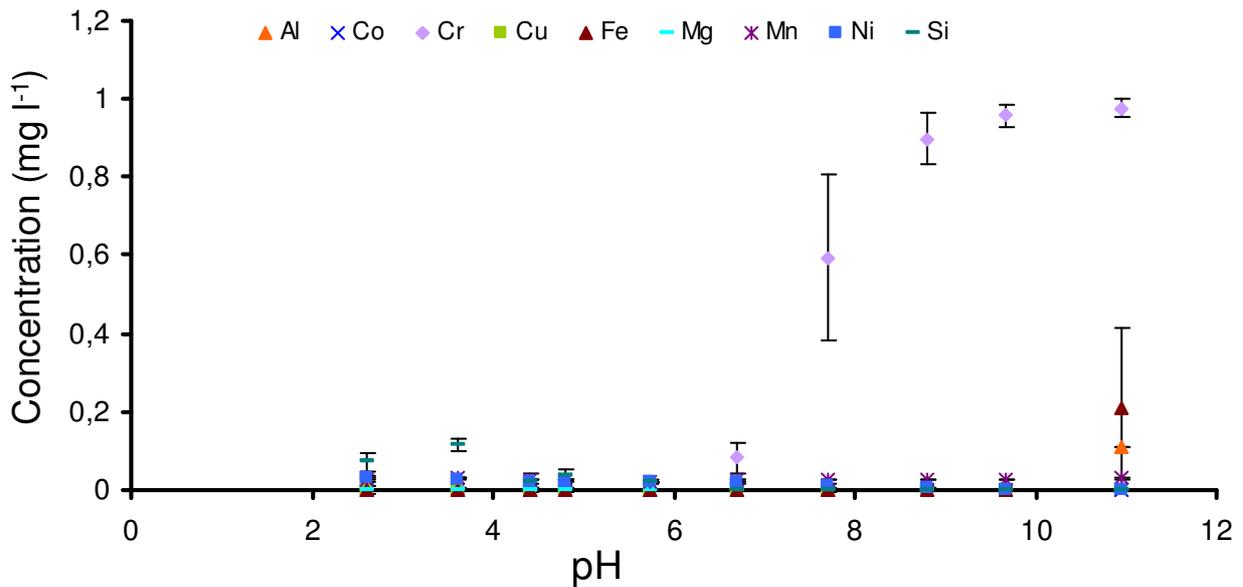


Figure 4-15 : Evolution des concentrations en Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si de la limonite en fonction du pH de la solution.

La concentration en Ni est de 0,03 mg l⁻¹ pour un pH de 2,6 et diminue avec l'augmentation du pH pour devenir nulle au pH de 11,0 (Figure 4-16). Aux pH inférieurs à 4,8 on observe également la mobilisation de Si dont la concentration est comprise entre 0,04 mg l⁻¹ et 0,12 mg l⁻¹. La concentration en Mn en solution est pratiquement constante et égale à 0,03 mg l⁻¹ pour toute la gamme de pH testés.

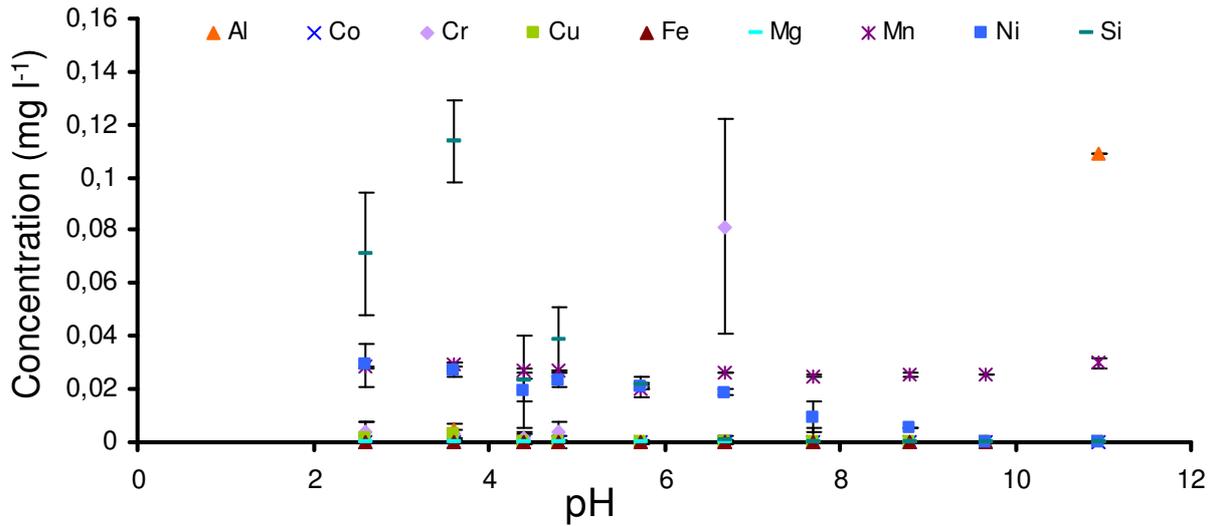


Figure 4-16 : Détail de l'évolution des concentrations en Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si de la limonite en fonction du pH de la solution.

2.4 Discussion sur la mobilisation des éléments de la limonite en suspension

- Mobilisation du Ni en suspension dans l'eau en présence de NaNO₃, citrate et EDTA

Pour les quatre types de solutions mises en contact avec les solides (eau distillée, NaNO₃, citrate et EDTA), on observe une stabilisation des systèmes au bout de 24 h de contact entre le solide et la solution. La limonite est un matériau relativement stable dans l'eau et dans le NaNO₃ 10 mM. Le Ca et le Ni sont les deux seuls éléments mobilisables dans ces solutions avec 7,7 % et 20,3 % du Ca total et 1,8 % et 1,1 % du Ni total (Tableau 4-4) respectivement mobilisables par l'eau et le NaNO₃.

Tableau 4-4 : Teneurs finales en éléments (M) désorbés de la limonite dans les cinétiques de désorption en suspension et pourcentages du total correspondants

	Eau	NaNO₃ 10mM	Citrate 10mM	EDTA 10mM
pH	6	6	6	6
Si	6,3 10 ⁻⁶ (1,2%)	7,2 10 ⁻⁶ (1,4%)	1,9 10 ⁻⁵ (3,7%)	1,4 10 ⁻⁵ (2,7%)
Mg	0	0	3,5 10 ⁻⁷ (0,1%)	0
Ni	2,4 10 ⁻⁶ (1,8%)	2,3 10 ⁻⁶ (1,1%)	4,4 10 ⁻⁶ (3,3%)	2,9 10 ⁻⁶ (2,2%)
Ca	1,1 10 ⁻⁶ (7,7%)	2,9 10 ⁻⁶ (20,3%)	1,4 10 ⁻⁶ (9,8%)	5,1 10 ⁻⁶ (35,8%)
Fe	0	0	1,4 10 ⁻⁴ (1,7%)	6,6 10 ⁻⁶ (0,1%)
Cu	0	0	4,6 10 ⁻⁷ (2,6%)	2,7 10 ⁻⁷ (1,5%)
Mn	0	0	1,8 10 ⁻⁵ (14,6%)	1,9 10 ⁻⁵ (15%)
Co	0	0	4,4 10 ⁻⁷ (6,3%)	1,0 10 ⁻⁶ (14,2%)
Al	0	0	1,9 10 ⁻⁵ (1,6%)	8,3 10 ⁻⁶ (0,7%)
Cr	1,9 10 ⁻⁷ (0,02%)	2,1 10 ⁻⁷ (0,02%)	1,5 10 ⁻⁵ (1,7%)	7,9 10 ⁻⁶ (0,9%)

(% du total de l'élément présent dans un gramme de limonite)

On peut remarquer que les teneurs en Ni et Ca extraites par l'eau et le NaNO₃ (Tableau 4-4) sont supérieures aux teneurs extractibles par l'eau mesurées au chapitre III (1,2 10⁻⁸ mol g⁻¹ pour le Ni) et par la cobalthiexamine (7,2 10⁻⁷ mol g⁻¹ et <LQ pour Ca et Ni respectivement). Il faut noter que, pour les expériences de désorption en suspension, une durée de 24h d'homogénéisation a été respectée tandis que pour l'extraction à l'eau et à la cobalthiexamine, les temps de contact étaient respectivement de 1 h et de 30 minutes.

Le mécanisme responsable de la libération de Ni et de Ca pourrait donc avoir une cinétique plus lente. On a mis en évidence dans l'eau et le NaNO₃ la présence de Si à une concentration de 0,2 mg l⁻¹. Le Ni et le Ca pourraient provenir de la dissolution des phases silicatées résiduelles dans la limonite (diopside et chrysotile). En effet, les silicates qu'il reste dans la limonite doivent être déjà fragilisés par l'altération intense qu'ils ont subie, il se peut donc que les éléments qu'ils contiennent soient facilement mobilisés.

Par ailleurs, le dosage des anions a montré la présence d'ions sulfate et nitrate à des concentrations respectives de 0,7 mg l⁻¹ et 10,1 mg l⁻¹. Ces anions pourraient provenir de la

dissociation de complexes de sphère interne à la surface des oxydes de la limonite mais également de la dissolution de précipités s'étant formés à la surface des phases minérales. Cette seconde origine pourrait également expliquer les teneurs supplémentaires en Ni et Ca observées.

Les oxydes de fer étant par définition amphotères, les complexants ajoutés au système limonite peuvent avoir trois principaux effets :

- Ils peuvent dissocier des cations complexés à la surface des oxydes lorsque leur constante de complexation avec le cation est supérieure à celle du cation avec la surface de l'oxyde (Theis Thomas et Richter Richard 1980).

- Ils peuvent prendre la place d'un anion adsorbé et provoquer ainsi l'augmentation en solution de la concentration de cet anion (par exemple, le chromate)(Hanna 2007). Ceci a lieu lorsque la constante de complexation du complexant avec la surface de l'oxyde est supérieure à celle de l'anion avec cette surface (Kingston *et al.* 1972).

- Enfin, le complexant peut également se fixer à des cations en substitution dans les oxydes et dans ce cas provoquer la destruction de la structure de l'oxyde (Borggaard 1990; Nowack et Sigg 1996).

Dans le cas de l'ajout du citrate les trois phénomènes peuvent avoir lieu puisqu'on observe :

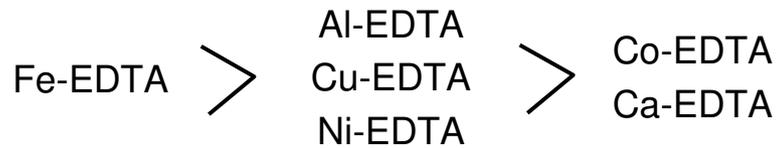
- Une augmentation de la concentration en Ni, Al, Cu et Mg, provenant de la dissociation des complexes que ces cations forment avec les sites de type FeOOH ou MnOOH de surface. Ceci indique que la constante de fixation de ces cations avec la surface des oxydes est inférieure à la constante de complexation cation-complexant.

- Une augmentation de la concentration en Cr (1,7 % du Cr total et 81 % du Cr extractible au KH_2PO_4) sous forme de Cr(VI) ce qui indique que la constante de fixation des ions chromate à la surface des oxydes de fer (complexation en SI) est inférieure à celle du citrate à la surface de ces mêmes oxydes.

- Une augmentation de Fe et de Mn en solution ce qui peut indiquer une légère dissolution des oxydes (1,7 % du Fe total et 14,6% du Mn total, Tableau 4-4) pouvant être causée par la complexation du Fe (ou de l'Al - en substitution dans les oxydes de fer, voir troisième chapitre) ou du Mn avec le citrate ($\log(K)(\text{Fe(III) citrate}) = 14,4$, $\log(K)(\text{Al-citrate}) = 12,85$ et $\log(K)(\text{Mn-citrate}) = 9,6$, Annexe 2).

L'ajout d'EDTA n'a pas le même effet que celui du citrate. En effet les concentrations en cations Ni, Mg, Cu et Al mobilisés sont plus faibles voir nulles dans le cas du Cu. Il a été démontré qu'en présence d'EDTA, les éléments métalliques de type Me^{2+} contenus dans un sol pouvaient former des complexes Metal-EDTA susceptibles de se réadsorber en sphère interne à la surface des oxydes (Nowack et Sigg 1996). Il se peut ainsi que dans notre système, l'EDTA mobilise fortement les cations métalliques complexés à la surface des oxydes de fer mais qu'ils soient immédiatement réadsorbés avec des affinités respectives différentes selon le cation complexé (Nowack et Sigg 1996; Tsang *et al.* 2009). En effet, on remarque d'une part une brusque augmentation de la concentration en Fe en solution à l'ajout

d'EDTA, concentration qui diminue à nouveau immédiatement après (Figure 4-14 b). D'autre part les teneurs en Ni, Mg, Al et Cu extraites par l'EDTA sont inférieures à celles extraites par le citrate malgré des constantes de complexation avec l'EDTA plus grandes qu'avec le citrate. Par contre les concentrations en Co et Ca en solution en présence d'EDTA sont plus importantes qu'en présence de citrate ce qui est en accord avec les constantes de complexation (Annexe 2). Les résultats obtenus nous permettent finalement de proposer l'ordre suivant pour l'affinité des complexes EDTA-métal pour la surface des oxydes de fer :



Par ailleurs, on observe un taux plus faible de désorption des ions chromate en présence d'EDTA qu'en présence de citrate (0,9% du total en présence d'EDTA contre 1,7% en présence de citrate) (Tableau 4-4). Le fait d'avoir moins de Cr en solution en présence d'EDTA qu'en présence de citrate pourrait être expliqué par une affinité des complexes EDTA-métal pour la surface des oxydes de fer plus faible que celle de l'EDTA seul ou du citrate seul (Nowack et Sigg 1996).

Enfin, la mobilisation de 15 % du Mn total en présence d'EDTA et de citrate peut être expliquée par la dissolution des oxydes de manganèse par ces complexants qui sont en quantité non négligeable dans la limonite. On retrouve également respectivement avec le citrate et l'EDTA 6,3 % et 14,2 % du Co total en solution, élément connu pour être en partie associé aux oxydes de Mn dans les sols ultramafiques (Quantin et al. 2002; Garnier et al. 2006). En revanche la dissolution des oxydes de Mn est plus rapide en présence d'EDTA qu'en présence de citrate ce qui peut être expliqué par la valeur de la constante de complexation Mn-EDTA ($\log(K) = 19,6$) plus élevée que la constante de complexation Mn-citrate ($\log(K) = 9,6$). On peut conclure de ces dernières observations que les complexants utilisés sont susceptibles de dissoudre les oxydes de Mn présents dans la limonite et de libérer les éléments constitutifs de ces minéraux.

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans la mobilisation du Ni des phases minérales de la limonite, les quatre systèmes ont été modélisés sous PHREEQC en prenant des teneurs totales initiales complexées à la surface de la goethite égales aux teneurs maximales mobilisées en batch en présence de complexants (Teneur la plus élevée entre citrate et EDTA (Tableau 4-4). Le seul mécanisme pris en compte dans la modélisation a été la complexation en SI à la surface de la goethite. Pour le nickel la constante de complexation utilisée était celle déterminée grâce aux isothermes d'adsorption ($\log(K) = -2$). Pour les autres éléments mobilisés dans la limonite, les réactions indiquées dans le Tableau 4-5 ont été prises en compte.

Tableau 4-5 : Réactions utilisées pour la modélisation de la désorption du Ni et du Cr de la limonite

Réaction	Log(K)	Source
$\text{Hfo_sOH} + \text{H}^+ = \text{Hfo_sOH}_2^+$	7,29	Minteq_v4
$\text{Hfo_sOH} = \text{Hfo_sO}^- + \text{H}^+$	-8,93	Minteq_v4
$\text{Hfo_sOH} + \text{Ca}^{2+} = \text{Hfo_sOHCa}^{2+}$	4,97	Minteq_v4
$\text{Hfo_sOH} + \text{Ni}^{2+} = \text{Hfo_sONi}^+ + \text{H}^+$	-2	Cette étude (paragraphe 1.1)
$\text{Hfo_sOH} + \text{Co}^{2+} = \text{Hfo_sOCo}^+ + \text{H}^+$	-0,46	Minteq_v4
$\text{Hfo_sOH} + \text{Cu}^{2+} = \text{Hfo_sOCu}^+ + \text{H}^+$	2,89	Minteq_v4
$\text{Hfo_sOH} + \text{Mg}^{2+} = \text{Hfo_sOMg}^+ + \text{H}^+$	-4,6	Minteq_v4
$\text{Hfo_sOH} + \text{Mn}^{2+} = \text{Hfo_sOMn}^+ + \text{H}^+$	-0,4	Minteq_v4
$\text{Hfo_sOH} + \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{Hfo_sCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	10,85	Minteq_v4
$\text{Hfo_sOH} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Hfo_sOHCrO}_4^{2-}$	3,9	Minteq_v4
$\text{Hfo_sOH} + \text{Citrate}^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{Hfo_sHCitrate}^- + \text{H}_2\text{O}$	19,55	(Lackovic <i>et al.</i> 2004)
$2\text{Hfo_sOH} + \text{EDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ = (\text{Hfo_s})_2\text{HEdta}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	30,36	(Nowack et Sigg 1996)
$\text{Hfo_sOH} + \text{EDTA}^{4-} + \text{H}^+ = \text{Hfo_sEdta}^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	14,99	(Nowack et Sigg 1996)

Les réactions décrivant la complexation du citrate et de l'EDTA à la surface de la goethite n'étant pas directement intégrés dans la base de données utilisée, les constantes utilisées ont été tirées de la littérature. Pour les réactions de complexation des éléments avec le citrate et l'EDTA, les constantes de la base de données minteq_v4 ont été utilisées (Annexe 2).

Les résultats de cette modélisation sont rassemblés dans le Tableau 4-6 pour les quatre types de systèmes testés. En présence d'eau et de NaNO₃, on remarque que les quantités désorbées expérimentalement sont inférieures aux quantités calculées par PHREEQC. En effet expérimentalement l'eau et le NaNO₃ mobilisent respectivement 54,6% et 52,3 % du Ni mobilisé par le citrate tandis que si l'on considère que tout le Ni mobilisé par le citrate est complexé en SI à la surface des oxydes de fer, le calcul indique que 94,1% et 95,3% du nickel devrait être mobilisé respectivement par l'eau et le NaNO₃.

Ceci pourrait indiquer que la teneur en Ni complexé en SI à la surface de la limonite est inférieure à celle extraite expérimentalement par le citrate. Le Ni supplémentaire extrait par les complexants provient, soit de la désorption (ou de la dissolution) à partir d'autres phases minérales que la goethite, soit de la dissolution de la goethite et de la libération du Ni intégré dans sa structure.

Tableau 4-6 : Résultats de la modélisation sous PHREEQC de la spéciation du Ni dans des solutions à l'équilibre comprenant 1 g de limonite en présence d'eau, de NaNO₃ 10 mM, de citrate 10 mM ou d'EDTA 10 mM.

	Eau C*10⁵ (M)	NaNO₃ 10 mM C*10⁵ (M)	Citrate 10 mM C*10⁵ (M)	EDTA 10 mM C*10⁵ (M)
Ni mesuré (a)	0,24 (54,55)	0,23 (52,27)	0,44 (100)	0,29 (65,91)
Modélisation PHREEQC Ni initial goethite = 4,42 E-06				
pH	6,5	6,5	6,5	6,5
Ni total solution	0,42 (94,06)	0,42 (95,25)	0,44 (100)	0,44 (100)
Ni ²⁺	0,42 (94,01)	0,41 (93,64)	3,65 10 ⁻⁵ (0,01)	3,0910 ⁻⁵ E- 18 (0,00)
NiNO ₃ ⁺	3,05 10 ⁻⁵ (0,00)	7,0110 ⁻³ (1,59)	2,9 10 ⁻⁸ (0,00)	2,1510 ⁻⁵ E- 21 (0,00)
NiOH ⁺	7,13 10 ⁻⁵ (0,01)	3,9010 ⁻⁵ (0,01)	2,9610 ⁻⁹ (0,00)	2,4510 ⁻⁵ E- 22 (0,00)
Ni(OH) ₂	4,06 10 ⁻⁸ (0,00)	2,77 10 ⁻⁸ (0,00)	1,9310 ⁻¹² (0,00)	1,5710 ⁻⁵ E- 25 (0,00)
Hfo_sONi ⁺	2,63 10⁻² (5,97)	2,1 10⁻² (4,77)	1,8 10 ⁻⁶ (0,00)	1,1810 ⁻⁵ E- 19 (0,00)
Ni(Citrate) ₂ ⁴⁻			0,27 (60,39)	
Ni(Citrate) ⁻			8,7410⁻² (19,78)	
NiH(Citrate) ₂ ³⁻			8,70 10⁻² (19,69)	
NiH(Citrate)			5,8 10 ⁻⁴ (0,13)	
NiH ₂ (Citrate) ⁺			4,48 10 ⁻⁷ (0,00)	
Ni(Edta) ²⁻				0,44 (99,84)
NiH(Edta) ⁻				7,23 10 ⁻⁴ (0,16)
NiOH(Edta) ⁻				0,00E+00 (0,00)

(a) concentration en Ni en solution obtenue expérimentalement

Par ailleurs, il a également été démontré que les complexes métal-EDTA formaient des complexes de sphère interne avec la surface des goethites tandis que les complexes métal-citrate ne formaient que des complexes de sphère externe plus facilement dissociables (Lackovic et al. 2004). Ceci pourrait donc expliquer qu'en présence de citrate on ait plus de cations en solution qu'en présence d'EDTA ou les complexes métal-EDTA peuvent être réadsorbés en SI.

- Apports de la modélisation sur la compréhension des mécanismes de mobilisation du Ni en fonction du pH

Expérimentalement, la concentration en nickel en solution diminue avec l'augmentation du pH ce qui est en accord avec le caractère amphotère des oxydes de fer. La modélisation de la désorption en fonction du pH a posé un problème majeur qui est celui de la définition de la teneur initiale en Ni de la goethite. Deux courbes de modélisation ont ainsi été réalisées, la première en prenant une charge initiale en Ni correspondant au maximum de Ni désorbé par un gramme de limonite dans l'expérience de désorption en fonction du pH ($5,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$, paragraphe 2.3) et la deuxième en prenant la même charge initiale que celle prise en compte pour la modélisation des suspensions en présence de complexants (teneur extraite par le citrate).

Dans le cas où la charge initiale correspond au maximum de Ni désorbé de l'expérience de désorption en fonction du pH, la courbe modélisée est comparable à la courbe expérimentale sur toute la gamme de pH testés (Figure 4-17). Ceci indique qu'à ces concentrations, la mobilisation du Ni peut être expliquée par le seul mécanisme de dissolution des complexes de SI entre le Ni et la surface de la goethite de la limonite. On remarque cependant que le modèle surestime la concentration en solution avant le point d'inflexion (pH = 7,5) et le sous-estime après.

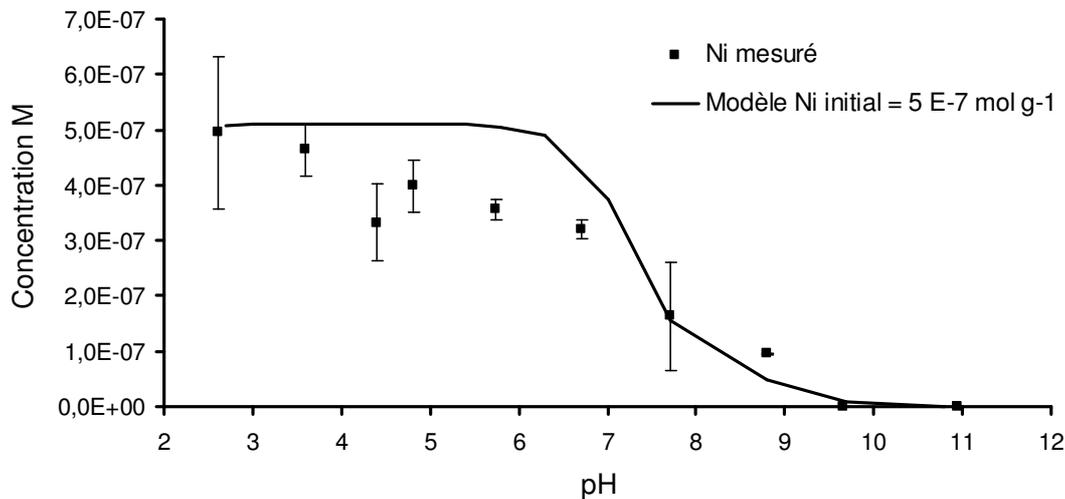


Figure 4-17 : Modélisation de la désorption du Ni en fonction du pH en prenant une charge initiale en Ni de $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$ de goethite et comparaison à l'isotherme expérimental de désorption du Ni de la limonite en fonction du pH.

Dans le cas où l'on prend en compte le maximum de désorption en présence de complexants comme charge initiale en Ni ($4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$) les valeurs de la courbe de modélisation sont largement supérieures à celles de la courbe expérimentale (Figure 4-18).

Ceci peut être interprété de plusieurs manières :

Les différents points des courbes de modélisation réalisées correspondent à des systèmes à l'équilibre entre la phase initialement chargée en nickel et la solution au pH voulu. Or expérimentalement les différents échantillonnages ont été réalisés sur le même système soumis initialement au pH minimum puis à des pH croissants en prenant une heure d'équilibrage du système entre chaque mesure de pH. Il est ainsi possible que l'équilibre du système n'ait pas été atteint avant l'échantillonnage et donc que la quantité de nickel désorbée de la limonite aux pH respectifs soit inférieure à la quantité maximale qui aurait dû être désorbée à ce pH une fois l'équilibre atteint.

On peut également considérer que la teneur initiale de $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ ne provient pas exclusivement de complexes de sphère interne mais également de la dissolution des phases minérales de la limonite.

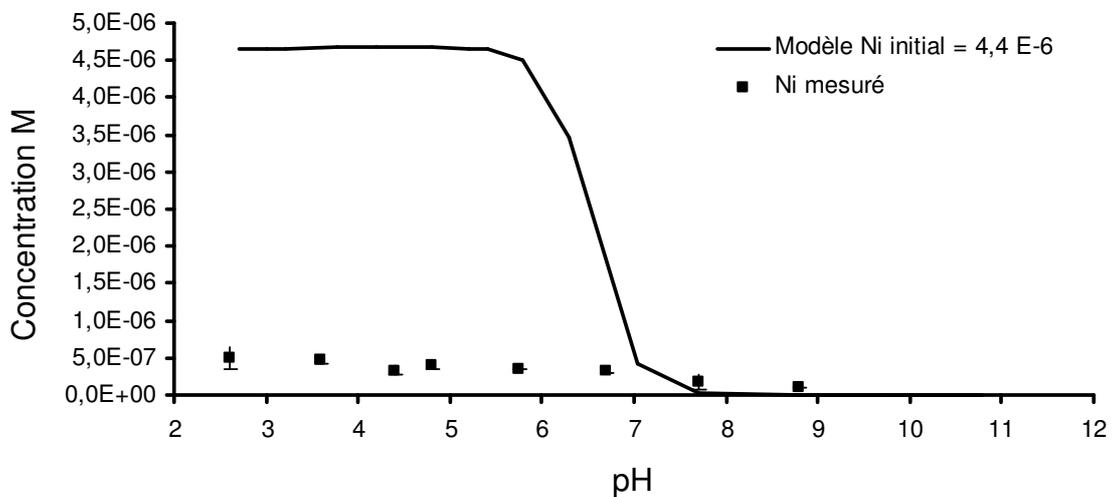
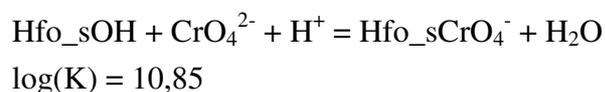


Figure 4-18 : Modélisation de la désorption du Ni en fonction du pH en prenant une charge initiale en Ni de $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ de goethite et comparaison à l'isotherme expérimental de désorption du Ni de la limonite en fonction du pH

- Apports de la modélisation sur la compréhension des mécanismes de mobilisation du Cr en fonction du pH

Expérimentalement on a pu mettre en évidence que le chrome est le principal élément mobilisé dans la limonite et que sa concentration augmente avec le pH. Le dosage spectrophotométrique a montré que la totalité du Cr en solution est sous forme de chromate et que le maximum de chrome désorbé à $\text{pH} = 10,8$ est de $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ de limonite. On remarque que cette valeur est similaire d'une part à la quantité maximale extraite par les complexants ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ extrait par le citrate) et d'autre part à la teneur en Cr VI extractible au KH_2PO_4 ($1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$).

Si l'on considère la réaction de complexation du Cr(VI) à la surface des oxydes de fer décrite dans PHREEQC :



On obtient une courbe de modélisation de la désorption de Cr(VI) en fonction du pH présentée à la Figure 4-19. La constante de la réaction de complexation de Cr(VI) à la surface de la goethite n'ayant pas été déterminée expérimentalement, la modélisation a été réalisée en prenant la valeur de $\log(K)$ proposée par la base de données minteq_v4. La courbe de modélisation de la désorption de Cr(VI) en fonction du pH est présentée à la Figure 4-19.

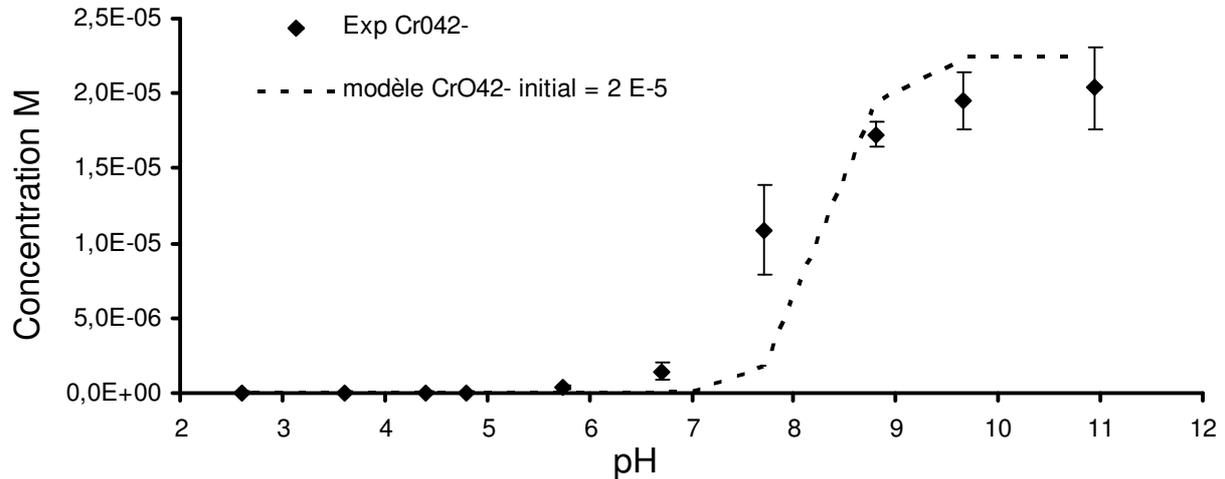


Figure 4-19 : Comparaison de l'évolution expérimentale et modélisée sous PHREEQC de la concentration en Cr(VI) en suspension en fonction du pH.

On remarque ainsi que la courbe modélisée est similaire à la courbe expérimentale. Ceci indiquant que le seul mécanisme de complexation de SI à la surface de goethite peut expliquer la mobilisation des ions chromate dans la limonite.

3. Mobilisation en suspension du Ni dans la garniériste

3.1 Mobilisation des éléments dans l'eau et le NaNO₃

L'évolution des concentrations en Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni et Si dans l'eau en fonction du temps est présentée dans la Figure 4-20 a. Tous les éléments analysés atteignent une concentration stable à partir de $t = 24$ h. Les principaux éléments en solution sont par ordre d'importance le silicium ($0,65 \text{ mg l}^{-1}$) suivi du Mg ($0,23 \text{ mg l}^{-1}$), du Ni ($0,14 \text{ mg l}^{-1}$) et du Ca ($0,12 \text{ mg l}^{-1}$). La concentration en Fe, nulle jusqu'à $t = 24$ h augmente légèrement à partir de $t = 72$ h pour atteindre $0,05 \text{ mg l}^{-1}$ à la fin de l'expérience. Les concentrations en Cu, Mn, Co, Al et Cr sont inférieures aux limites de quantification tout au long de l'expérience de désorption dans l'eau. Le dosage des anions (sulfate, chlorure et nitrate) dans les solutions en fin de suivi a montré que seul le nitrate se trouve en concentration significative dans le traitement à l'eau avec une concentration de $11,5 \text{ mg l}^{-1}$.

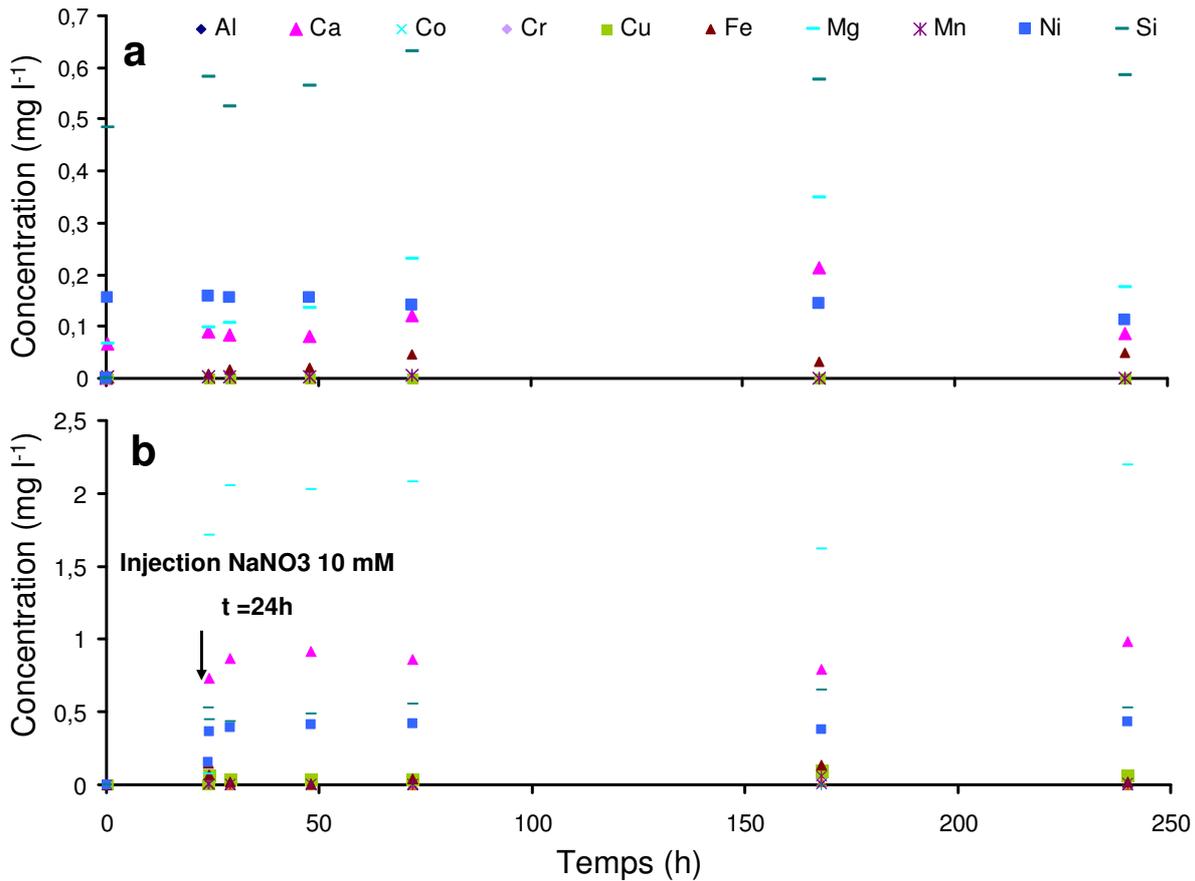


Figure 4-20 : Cinétique de désorption des éléments (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si) de la garniérîte dans l'eau (a) et dans le NaNO₃ 10 mM (b)

L'ajout de NaNO₃ 10 mM après stabilisation du système dans l'eau (t = 24 h) entraîne la libération des cations constituant la CEC de la garniérîte (Figure 4-20 b). En effet les concentrations en Mg, en Ca et en Ni atteignent respectivement 2,1, 0,9 et 0,4 mg l⁻¹. L'ajout de NaNO₃ n'a pas d'effet sur les concentrations des autres éléments qui restent comparables aux teneurs dans l'eau (Si et Fe) ou non quantifiables (Cu, Mn, Co, Al et Cr). L'ion nitrate est le principal anion présent dans le système avec une concentration de 626,6 mg l⁻¹ en fin de suivi soit une teneur légèrement supérieure à la concentration de la matrice de 620 mg l⁻¹.

3.2 Mobilisation des éléments en présence de citrate et d'EDTA

Le magnésium, le calcium et le nickel sont les principaux éléments mobilisés par l'ajout des complexants aux systèmes (Figure 4-21 a et b). Au bout de 5 h de mise en contact, les concentrations sont stabilisées pour tous les éléments. L'ajout de citrate entraîne principalement l'augmentation des concentrations en Mg, Ca et Ni qui passent respectivement de 0,2 à 6,6 mg l⁻¹, de 0,2 à 1,3 mg l⁻¹ et de 0,1 à 1,8 mg l⁻¹ après 5 h de contact. Les autres éléments mobilisés ont des concentrations inférieures à 1,0 mg l⁻¹ et sont par ordre

d'importance : Si, Cu, Fe, Al et Co. La concentration en Cr reste inférieure à la limite de détection ($< \text{mg l}^{-1}$) tout au long du suivi de la désorption (Figure 4-21 a).

Qualitativement, l'ajout d'EDTA au système entraîne la mobilisation des mêmes éléments que l'ajout du citrate, mis à part la mobilisation additionnelle de Mn ($1,2 \text{ mg l}^{-1}$ à l'équilibre). Les concentrations atteintes à l'équilibre pour Mg, Ca, Ni, Co et Cu sont respectivement de 7,0, 2,6, 1,9, 1,0 et $0,3 \text{ mg l}^{-1}$ (Figure 4-21 b).

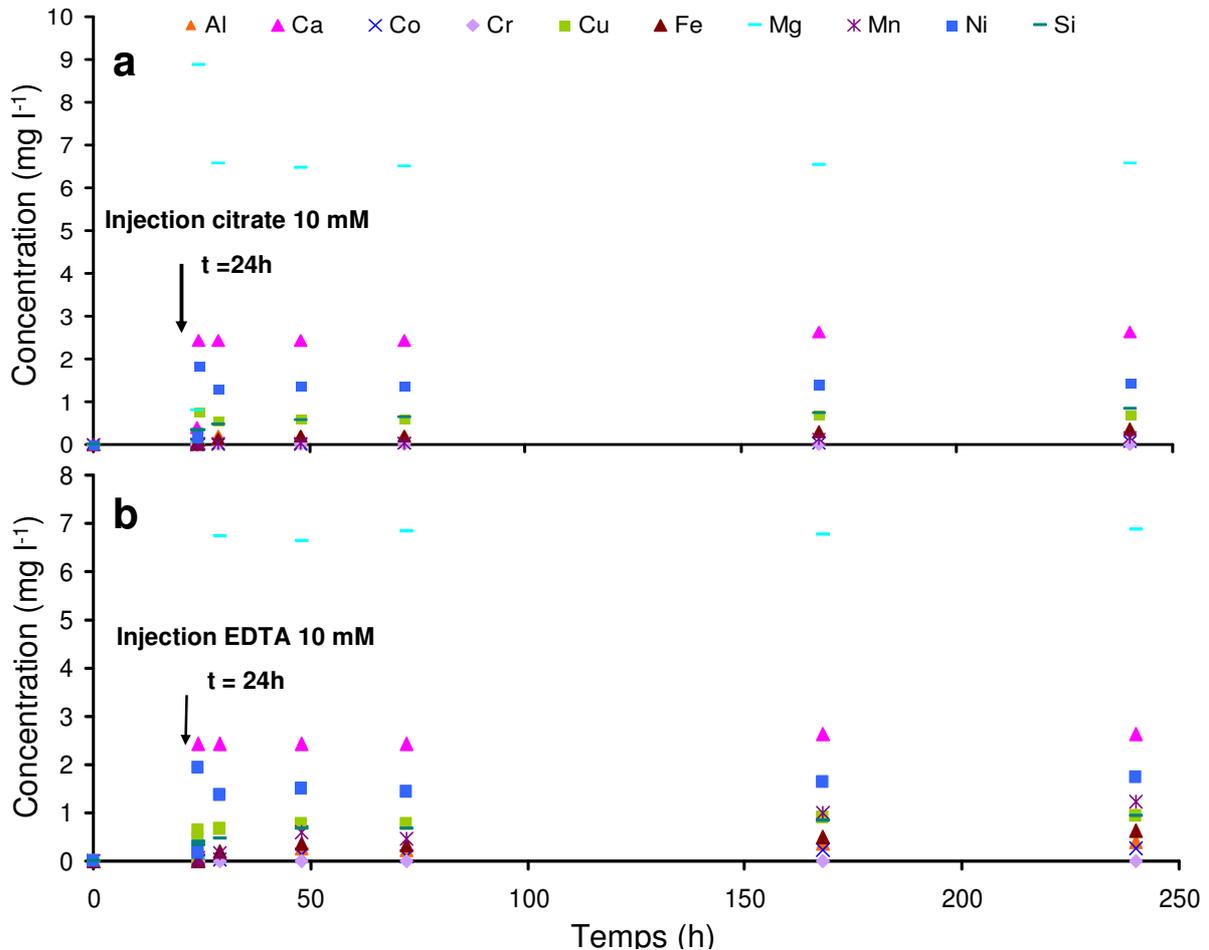


Figure 4-21 : Cinétique de désorption des éléments de la garniérite en présence de citrate 10 mM (a) et EDTA 10 mM (b)

Le nitrate est le principal anion en solution en présence des deux types de complexants avec des teneurs finales de $16,0 \text{ mg l}^{-1}$ et $16,9 \text{ mg l}^{-1}$ respectivement pour les traitements au citrate et à l'EDTA.

3.3 Mobilisation des éléments en fonction du pH

Le magnésium, le nickel et le cuivre ont le même comportement vis-à-vis du pH de la solution au contact de la garniérite : à savoir une diminution de leurs mobilités respectives avec

l'augmentation du pH (Figure 4-22). Leurs concentrations passent respectivement de 2,9, 0,5 et 0,2 mg l⁻¹ à pH = 2,7 à 0,59 mg l⁻¹, 0,05 mg l⁻¹ et 0,00 mg l⁻¹ à pH = 10,8.

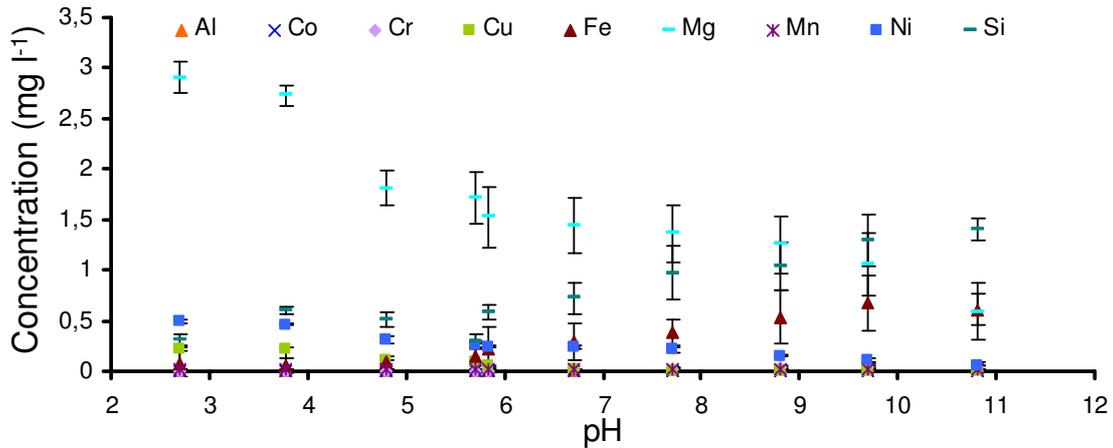


Figure 4-22 : Evolution des concentrations en Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si de la garniériste en fonction du pH de la solution.

Le silicium et le fer ont une évolution différente puisque leurs concentrations passent respectivement de 0,3 et 0,1 mg l⁻¹ à pH = 2,7 pour atteindre 1,4 et 0,6 mg l⁻¹ à pH = 10,8. Les concentrations des autres éléments, présents dans la limonite (Al, Co, Cr, et Mn), sont peu sensibles aux variations de pH.

3.4 Discussion sur la mobilisation des éléments de la garniériste en suspension, apports de la modélisation sur la compréhension des mécanismes de mobilisation du Ni

- Mobilisation du Ni en suspension dans l'eau en présence de NaNO₃, citrate et EDTA

Pour les quatre solutions mises en contact avec la garniériste (eau distillée, NaNO₃, citrate et EDTA), on observe une stabilisation des systèmes au bout de 24 h de contact entre le solide et la solution. Les éléments de la garniériste mobilisés en plus grande quantité sont par ordre d'importance le Si, le Mg, le Ca et le Ni, les trois derniers éléments étant les principaux constituants de la CEC de la garniériste (Chapitre III). Concernant les cations échangeables Mg, Ca et Ni, leurs concentrations en solution représentent respectivement dans l'eau 2,3 %, 2,3 % et 9,1 % des teneurs de la CEC. Dans le NaNO₃ elles sont respectivement de 29,2 %, 25,3 % et 35 % des teneurs de la CEC (Tableau 4-7). Parmi les éléments échangeables, le Ni semble ainsi l'élément le plus mobile. Le fait d'observer une augmentation des cations dans la solution provenant de la CEC à l'ajout de NaNO₃ peut être expliqué par l'échange entre le Na de la solution et les cations de la CEC de la garniériste. Le silicium en solution peut être de nature colloïdale, sous forme de particules de smectite inférieures à 0,2 µm, ou dissous, sous forme anionique H₃SiO₄⁻ ou neutre H₄SiO₄. On observe une légère augmentation de la

concentration en Fe dans l'eau et dans le NaNO₃ au cours du temps ce qui indique qu'une part de la silice peut être sous forme de particules argileuses colloïdales riches en fer.

Tableau 4-7 : Teneurs finales en éléments (M) désorbés par 1 gramme de garniérite au contact d'un litre d'eau, de NaNO₃, de citrate et d'EDTA et comparaison avec la composition de la CEC (mol g⁻¹)

	Eau		NaNO ₃ 10mM		Citrate 10mM		EDTA 10mM	
	C*10 ⁵ (M) (% total)	%CEC	C *10 ⁵ (M) (% total)	%CEC	C*10 ⁵ (M) (% total)	%CEC	C*10 ⁵ (M) (% total)	%CEC
Si	2,1 (0,3)		1,9 (0,3)		3,0 (0,4)		3,4 (0,5)	
Mg	0,73 (0,9)	2,3	9,0 (11,0)	29,2	27 (33)	87	28,0 (34,5)	91,2
Ni	0,19 (0,6)	9,1	0,73 (2,3)	35	2,5 (7,8)	>100	3,0 (9,4)	>100
Ca	0,22 (2,3)	2,3	2,4 (25,3)	25,3	6,6 (68,1)	68	6,0 (69,0)	69
Fe	8,8 10 ⁻² (0,03)	>100	3,1 10 ⁻² (0,01)	>100	0,66 (0,3)	>100	1,1 (0,4)	>100
Cu	< LQ		0,11 (1,7)	15,5	1,1 (7,5)	>100	1,5 (23,2)	>100
Mn	< LQ		2,0 10 ⁻² (0,4)	98	0,32 (5,6)	>100	2,3 (40)	>100
Co	< LQ		< LQ		0,12 (10,3)		0,47 (40,3)	
Al	< LQ		< LQ		1,1 (1)	>100	1,5 (1,3)	>100
Cr	< LQ		< LQ		< LQ		< LQ	

L'ajout de citrate ou d'EDTA aux suspensions entraîne une augmentation globale des concentrations en solution des éléments extraits par l'eau et le NaNO₃ (Si, Mg, Ni, Ca et Fe) et la mobilisation d'autres éléments jusqu'à présent non solubilisés (Cu, Mn, Co et Al) (Tableau 4-7). Les concentrations en éléments constitutifs de la CEC (Mg, Ca, Ni et Cu par ordre d'importance) sont similaires dans les deux suspensions avec complexants à l'exception du Cu qui est plus fortement mobilisé avec l'EDTA (Tableau 4-7). Ceci est en accord avec les constantes de complexation de ces éléments avec les complexants utilisés (Annexe 2). On remarque que pour Ni, Cu, Mn, Fe et Al, les teneurs extraites par les complexants sont supérieures aux teneurs constituant la CEC. Pour la plupart des éléments métalliques, les constantes de complexation en sphère interne en périphérie des feuillettes de smectites sont globalement plus faibles que les constantes d'échange (Marcussen et al. 2009), on peut donc penser que les éléments complexés en sphère interne sont inclus dans la mesure de la CEC.

Dans ce sens, la mobilisation supplémentaire de Ni et Cu peut être due à différents mécanismes :

Ces éléments mobilisés peuvent provenir de complexes de SI localisés à la surface des oxydes de manganèse présents dans la garniérinite ($3,1 \text{ g kg}^{-1}$ de Mn dans la garniérinite) ($\text{MnOH} + \text{Me}^{2+} = \text{MnOMe}^+ + \text{H}^+$). En effet, les constantes de fixation de Ni, Cu et Co aux oxydes de Mn sont inférieures aux constantes de complexation de ces éléments avec les complexants utilisés. Il se pourrait donc qu'une partie des éléments associés aux oxydes de Mn ($2,9 \cdot 10^{-5}$, $4,2 \cdot 10^{-6}$ et $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ respectivement pour Ni, Cu et Co, chapitre III) soit complexée en SI à la surface de ceux-ci et mobilisée à l'ajout des complexants aux systèmes. Une étude de Traina et al. (1985) a montré que dans des systèmes constitués de mélanges de montmorillonite et d'oxydes de Mn, les métaux de transition (Co, Cu et Ni) étaient préférentiellement adsorbés sur les oxydes.

A l'ajout des complexants on observe une légère augmentation des concentrations en Si, Fe et Mn en solution qui pourrait être reliée à des phénomènes de dissolution des phases porteuses de métaux. En effet l'augmentation du Si et du Fe pourrait être reliée à la dissolution des feuillets tétraédriques des smectites constituant la garniérinite et l'augmentation de Mn à celle des oxydes de Mn. Une part de l'augmentation des concentrations en Ni, Mg, Cu, Ca et Al pourrait ainsi être associée à la dissolution des phases minérales constitutives de la garniérinite. Comme pour la limonite, on remarque que les teneurs de Mn et de Co extraites par l'EDTA (40% du Mn total et 40% du Co total) sont très supérieures d'une part à celles extraites avec le citrate (5,6% du Mn total et 10,3 du Co total) et d'autre part à celles extraites par l'hydroxylamine (14% du Mn total et 14% du Co total, chapitre III). On peut ainsi penser que l'EDTA mobilise le Mn et le Co complexés à la surface des oxydes de manganèse et induit également la dissolution de ces oxydes libérant le cobalt y étant associé (Garnier et al. 2006).

Afin de mieux comprendre les mécanismes conditionnant la mobilisation du Ni en suspension, le système a été modélisé en considérant un gramme de smectite préalablement chargée en Ni, Mg, Ca et Cu et mis en contact avec les quatre types de solutions testées. Les teneurs initiales en Ni, Mg, Ca et Cu ont été fixées aux teneurs de la CEC de la garniérinite à savoir $2,1 \cdot 10^{-5}$, $3,1 \cdot 10^{-4}$, $9,7 \cdot 10^{-5}$ et $7,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ respectivement. Seules les réactions d'échange ont été prises en compte en considérant la valeur d'adsorption du Ni déterminée précédemment ($\log(K) = 0,2$). Les équations décrivant l'échange des autres éléments susceptibles de se fixer à la surface de la garniérinite (Mg, Ca, Na et Cu) ont également été prises en compte en prenant les valeurs proposées par la base de données minteq_v4.dat (Tableau 4-8) excepté pour le cobalt, cet élément n'étant pas inclus dans cette base de données.

Tableau 4-8 : Réactions utilisées pour la modélisation de la désorption du Ni et du Cr de la garniérite

Equations	Log (K)	Sources
$X^- = X^-$	0	minteq_v4.dat
$Na^+ + X^- = NaX$	0	minteq_v4.dat
$Ca^{2+} + 2X^- = CaX_2$	0,8	minteq_v4.dat
$Mg^{2+} + 2X^- = MgX_2$	0,6	minteq_v4.dat
$H^+ + X^- = HX$	1	minteq_v4.dat
$Cu^{2+} + 2X^- = CuX_2$	0,6	minteq_v4.dat
$Mn^{2+} + 2X^- = MnX_2$	0,52	minteq_v4.dat
$Al^{3+} + 3X^- = AlX_3$	0,41	minteq_v4.dat
$AlOH^{2+} + 2X^- = AlOHX_2$	0,89	minteq_v4.dat
$Fe^{2+} + 2X^- = FeX_2$	0,44	minteq_v4.dat
$Co^{2+} + 2X^- = CoX_2$	0,5	
$Ni^{2+} + 2X^- = NiX_2$	0,2	Cette étude (paragraphe 1.2)

Pour les réactions de complexation en SI en périphérie des feuillets, les réactions prises en compte ont été les mêmes que celle de complexation en SI sur les oxydes de fer. Les réactions de complexation en SI sur les feuillets de smectite n'étant pas intégrées dans les différentes bases de données de PHREEQC et les différentes études réalisées sur ce type de réaction ne permettant pas d'avoir une base de données homogène, nous avons choisi de modéliser la complexation en SI sur les feuillets de smectite avec les mêmes constantes que celles utilisées pour la CSI à la surface des oxydes de fer (base de données minteq_v4).

Pour les réactions de complexation des éléments avec le citrate et l'EDTA, les constantes de la base de données minteq_v4 ont été utilisées (Annexe 2). Les résultats de ces simulations sont présentés dans le Tableau 4-9.

Dans le solide initial, la quantité de Ni fixée au niveau des sites de complexation de SI est très faible devant la quantité de Ni échangeable. Ceci est du à la faible constante de complexation du Ni en SI par rapport à celles des autres éléments en solution.

Concernant la suspension dans l'eau, la modélisation nous indique que la majorité du Ni est retenu au niveau des sites d'échange ($NiX_2 = 2,07 \cdot 10^{-5}$) et que seulement 3,2 % du Ni total échangeable devrait se trouver en solution sous forme Ni^{2+} . Expérimentalement, l'eau extrait 9% du Ni total, il se peut donc qu'un autre mécanisme intervienne dans la mobilisation du Ni par l'eau. Le Ni supplémentaire mobilisé pourrait provenir de la dissolution de phases minérales silicatées peu résistantes car en cours d'altération et contenant du nickel.

Concernant la mobilisation par le $NaNO_3$, on remarque par contre que la quantité de Ni extraite expérimentalement (35 % du Ni total) est inférieure à la quantité calculée par PHREEQC (55,3 %). Le fait d'avoir moins de Ni expérimentalement pourrait s'expliquer par la présence d'autres phases minérales comme le talc ou les oxydes de manganèse à la surface

desquels le nickel est susceptible de se réadsorber en SI (Scheidegger et Sparks 1996; Scheidegger et Sparks 1996).

Tableau 4-9 : Prédiction sur PHREEQC de la spéciation du Ni en suspension dans l'eau, dans une solution de NaNO₃ 10 mM, citrate 10 mM et EDTA 10mM.

	Eau C*10⁵ (M)	NaNO3 10mM C*10⁵ (M)	Citrate 10mM C*10⁵ (M)	EDTA 10mM C*10⁵ (M)
Ni aq mesuré (a)	0,19 (9,1)	0,73 (35)	2,5 (>100)	3 (>100)
Modélisation PHREEQC Ni initial smectite = 2,24 10⁻⁵				
pH	6,5	6,5	6,5	6,5
Ni total solution	6,90 10 ⁻² (3,22)	1,18 (55,30)	2,09 (97,60)	2,14 (100)
Ni²⁺	6,90 10 ⁻² (3,22)	1,16 (54,38)	1,39 10 ⁻⁴ (0,00)	1,14 10 ⁻¹² (0,00)
NiX₂	2,07 (96,78)	0,96 (44,70)	5,14 10 ⁻² (2,40)	2,10 10 ⁻⁸ (0,00)
NiNO₃⁺	1,20 10 ⁻⁷ (0,00)	1,96 10 ⁻² (0,91)	4,78 10 ⁻⁷ (0,00)	3,07 10 ⁻¹⁵ (0,0)
SONi⁺	2,21 10 ⁻⁶ (0,00)	2,53 10 ⁻⁶ (0,00)	2,80 10 ⁻⁸ (0,00)	1,31 10 ⁻¹⁴ (0,00)
Ni(Citrate)₂⁴⁻			1,39 (65,09)	
Ni(Citrate)⁻			0,36 (16,72)	
NiH(Citrate)₂³⁻			0,34 (15,70)	
NiH(Citrate)			1,87 10 ⁻³ (0,09)	
NiH₂(Citrate)⁺			1,16 10 ⁻⁶ (0,00)	
Ni(Edta)²⁻				2,14 (99,87)
NiH(Edta)⁻				2,72 10 ⁻³ (0,05)
NiOH(Edta)³⁻				0,00E+00 (0,00)

(a) Teneur en Ni finale dans les expériences en suspension

Concernant les teneurs en Ni calculées en présence de complexant, on peut constater que la majorité du Ni dans les deux cas est en solution sous forme de complexes à 97,6 % et 100 % respectivement pour le citrate et l'EDTA (Tableau 4-9). Expérimentalement il a été mis en

évidence que les deux complexants mobilisaient des quantités de Ni supérieures à la quantité de Ni échangeable dans la garniérîte. Ainsi, la prise en compte du seul mécanisme de complexation de SE ne permet pas d'expliquer la mobilisation totale du Ni de la garniérîte en présence d'eau, de NaNO_3 ou de complexants. Les mécanismes de dissolution de phases minérales proposés précédemment pourrait expliquer la mobilisation supplémentaire de Ni mesurée par rapport au modèle. Dans ce sens, si l'on considère que dans un gramme de garniérîte $7,5 \cdot 10^{-6}$ moles de Ni sont associées aux oxydes de Mn (chapitre III 3.1), et si l'on additionne la quantité extraite par le citrate, calculée par PHREEQC ($2,1 \cdot 10^{-5}$ M), avec la teneur en Ni associée aux oxydes de Mn, on obtient $2,8 \cdot 10^{-5}$ moles de Ni extraites soit une concentration similaire à celle extraite expérimentalement.

Pour la suspension en présence d'EDTA, le même type de mécanisme que celui mis en évidence pour le citrate peut être considéré puisqu'on mesure en solution $3,0 \cdot 10^{-5}$ M de Ni, valeur similaire à la somme de la teneur en Ni de la CEC et de celle associée aux oxydes de manganèse ($7,5 \cdot 10^{-6} + 2,1 \cdot 10^{-5} = 2,9 \cdot 10^{-5}$).

Ces calculs indiquent que la totalité des oxydes de manganèse seraient solubilisés par l'ajout des complexants.

- Apports de la modélisation sur la compréhension des mécanismes de mobilisation du Ni en fonction du pH

Expérimentalement, la concentration en nickel en solution diminue avec l'augmentation du pH. La quantité de H^+ diminuant dans la solution, l'espace interfoliaire est plus à même d'intégrer des cations autres que H^+ . Pour des pH compris entre 2,0 et 6,0, le calcul des concentrations en Ni en solution en fonction du pH indique une diminution très rapide du Ni en solution qui passe de $2,0 \cdot 10^{-5}$ pour pH = 2,8 à une concentration inférieure à LQ pour pH = 6,0 (Figure 4-23). Expérimentalement la diminution de la teneur en Ni est beaucoup plus progressive puisque même pour pH = 11, il reste encore du Ni en solution.

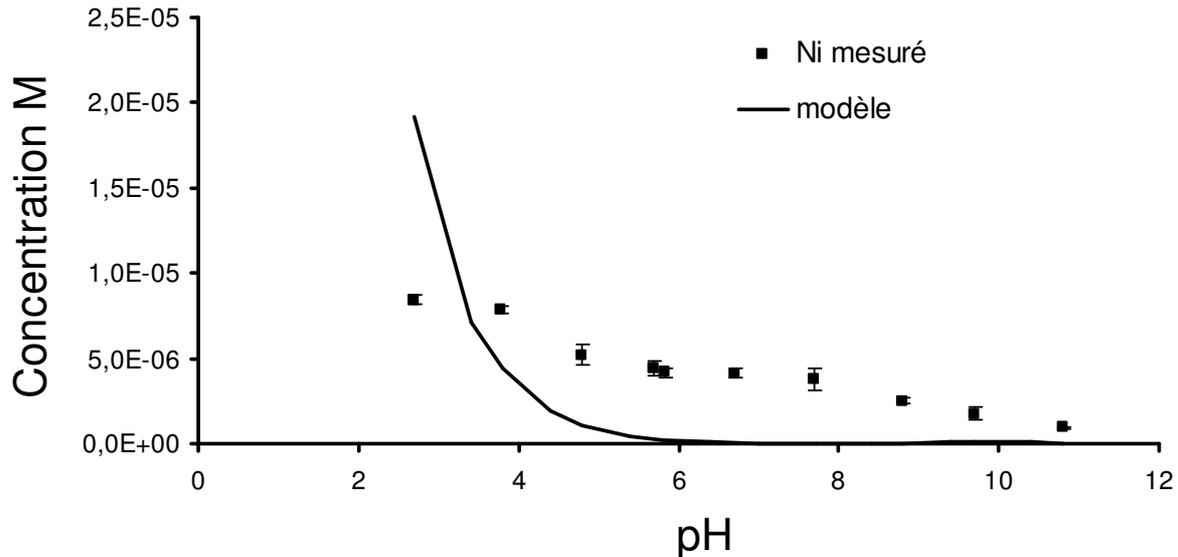


Figure 4-23 : Suivi de la désorption du nickel de la garniérine en fonction du pH ($\log(K)$ échange $\text{Ni}^{2+} = 0,2 \log(K)_{\text{CSI}} = -1,8$)

Comme pour la limonite, l'écart entre les données calculées et les données mesurées peut être dû à un équilibre jamais atteint lors de l'échantillonnage où au fait que la quantité initiale utilisée pour la modélisation de la désorption en fonction du pH ($2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ teneur mobilisée par l'EDTA) soit supérieure à la quantité de Ni effectivement mobilisable à pH acide ($9,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$).

Par ailleurs, le fait qu'à partir de $\text{pH} = 3,8$ on ait une teneur en Ni expérimentale supérieure à la teneur en Ni modélisée atteste de l'existence d'un mécanisme autre que l'échange, responsable de la mobilité du Ni. En effet expérimentalement on a pu mettre en évidence une augmentation des concentrations en Si et en Fe en solution à partir de $\text{pH} = 5,8$. Le Ni en solution entre $\text{pH} = 6,0$ et $\text{pH} = 10,8$ pourrait donc provenir de la dissolution des feuillets de smectite libérant le Ni en substitution octaédrique. Un grand nombre d'études se sont intéressées aux mécanismes et aux facteurs influençant le taux de dissolution des smectites. Parmi ces études, Golubev et al (2006) ont montré que pour des pH compris entre 1 et 8 le taux de dissolution des smectites diminue avec le pH tandis qu'il augmente pour des pH supérieurs à 12, ceci est en accord avec nos résultats expérimentaux. Par ailleurs, Brady et Walther (1989) ont mis en évidence que le taux de dissolution des smectites était contrôlé par les taux de détachement des groupements oxydés qu'elles comportent, ce taux de détachement étant principalement conditionné par les réactions de protonation déprotonation de ces groupements. Ils ont ainsi mis en évidence qu'à des pH alcalins, le taux de dissolution des smectites était contrôlé par le détachement des groupements SiOO^- tandis qu'aux pH plus acides (proches du point de charge nulle de SiO_2), le taux de dissolution était contrôlé par le détachement des oxydes non silicatés constituant la smectite.

Ces études semblent finalement indiquer que le taux de dissolution des smectites diminue avec l'augmentation du pH jusqu'à un pH de 8 puis augmente avec le pH pour des pH plus alcalins. Ceci pourrait donc expliquer qu'on ait une augmentation du silicium en solution pour les pH les plus alcalins couplée à la présence de Fe, Mg et Ni, intégrés dans les smectites.

L'hypothèse d'une possible libération du Ni associé aux oxydes de Mn est écartée car, aux pH alcalins, le Ni est fortement adsorbé sur les oxydes de Mn (Tamura et Furuichi 1997). De plus, n'observant pas de Mn en solution, l'hypothèse de dissolution des oxydes de Mn est également écartée.

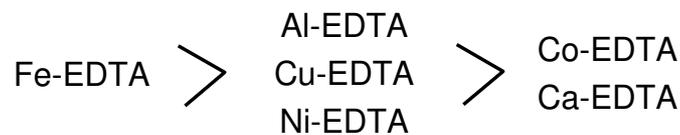
Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, la détermination des constantes d'adsorption du Ni sur la goethite et sur la smectite a été réalisée afin d'utiliser ces constantes pour mieux comprendre les mécanismes de désorption du Ni de ces deux matériaux. Pour la goethite, la constante de complexation du Ni en SI obtenue est de $\log(K) = -2$. Pour la smectite, nous avons obtenu une valeur de complexation du Ni en SE de $\log(K) = 0,2$ et une valeur de complexation du Ni en SI de $\log(K) = -1,8$.

Limonite

En présence d'eau et de NaNO_3 on a respectivement 1,0 et 1,8 % du Ni total mobilisé ce qui peut être associé soit à la dissociation de complexes de SI à la surface de la goethite soit par des phénomènes de dissolution des phases minérales de la limonite.

La modélisation de la réactivité de la limonite a été réalisée en assimilant ce matériau à de la goethite pure présentant une constante de complexation du Ni en SI de $\log(K) = -2$. Cette modélisation a montré que si l'on considère que tout le Ni mobilisé provient de complexes de SI à la surface de la goethite de la limonite, on devrait observer l'extraction de la quasi totalité de ce Ni par l'eau ou par le NaNO_3 (Figure 4-24 1). Les teneurs supplémentaires extraites par les complexants proviennent probablement de la dissolution des phases minérales de la limonite (diopside, oxydes de Fe et Mn) (Figure 4-24 2). Ceci est appuyé par le fait qu'expérimentalement on a mis en évidence la présence de Si, Fe et Mn en solution dans les traitements en présence de complexants. Par ailleurs, la mobilisation d'une plus grande quantité de Ni en présence de citrate qu'en présence d'EDTA (3,3 % contre 2,2 % du total) pourrait être expliqué par la réadsorption des complexes métal-EDTA avec l'ordre d'affinité suivant (Figure 4-24 3) :



Malgré le fait que les équilibres des solutions aux différents pH testés ne semblent pas avoir été atteints, la modélisation de la quantité de Ni désorbée en fonction du pH tend à confirmer le fait qu'on ait une quantité de Ni complexée en SI inférieure à la quantité extraite par le citrate et que les mécanismes de dissolution de phases minérales soient nécessaires à la compréhension de la mobilisation du Ni de la limonite.

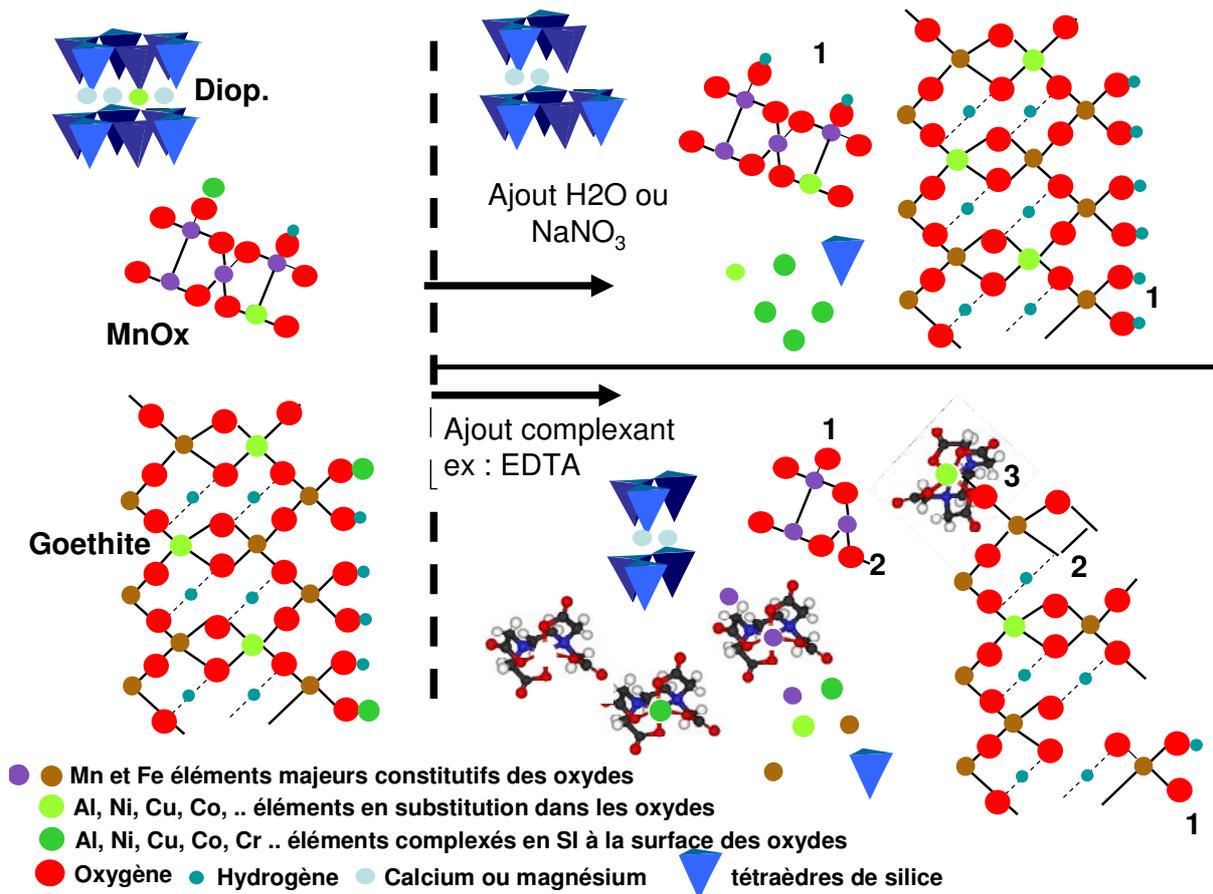


Figure 4-24 : Schéma explicatif des différents mécanismes de mobilisation des éléments constitutifs de la limonite

Concernant le chrome, on a pu mettre en évidence qu'on mobilisait une quantité beaucoup plus importante de Cr(VI) en présence de citrate (1,7 % du total du Cr de la limonite) qu'en présence d'EDTA. Ceci pourrait être lié aux ordres d'affinité des complexants pour les cations métalliques et pour la surface. En effet on peut penser, au vu des constantes de complexation de l'EDTA avec les cations métalliques qu'il va tout d'abord complexer les cations métalliques (le Fe notamment) tandis que le citrate possède une constante de complexation à la surface des oxydes de fer supérieure à la plupart de ces constantes de complexation avec les cations métalliques. Le citrate serait d'abord adsorbé à la surface des oxydes de fer à la place du Cr(VI) tandis que l'EDTA, complexé aux cations métalliques se réabsorberait moins facilement que le citrate et libérerait ainsi moins de chromate en solution.

Garniérite

En présence d'eau la quantité de Ni mobilisée expérimentalement dans la garniérite est supérieure à la quantité calculée en ne prenant en compte que les réactions de complexation du Ni sur la smectite (Figure 4-25 1). Il existe donc un autre mécanisme responsable de la mobilisation du Ni dans l'eau qui a été identifié comme un début de dissolution des phases

minérales silicatées de la garniériste (smectites, diopside, talc). On a par contre pu mettre en évidence que la quantité de Ni de la garniériste mobilisée par le NaNO_3 était inférieure à celle calculée par PHREEQC ce qui pourrait être expliqué par la réadsorption du Ni en CSI à la surface d'autres phases minérales présentes dans la garniériste (talc, oxydes de manganèse).

L'ajout de complexant entraîne l'augmentation de la concentration en Ni dans la solution ce qui peut être relié à plusieurs réactions :

- La dissociation des complexes de SI entre les groupements de surface des oxydes de Mn et le Ni (Figure 4-25 2). La modélisation a en effet montré que la quantité de Ni complexé en SI au niveau des feuillets périphériques de la smectite est très faible et mobilisée par l'eau.
- La dissolution de phases minérales porteuses d'éléments métalliques de la garniériste : smectites, diopside, talc et oxydes de manganèse (Figure 4-25 3).

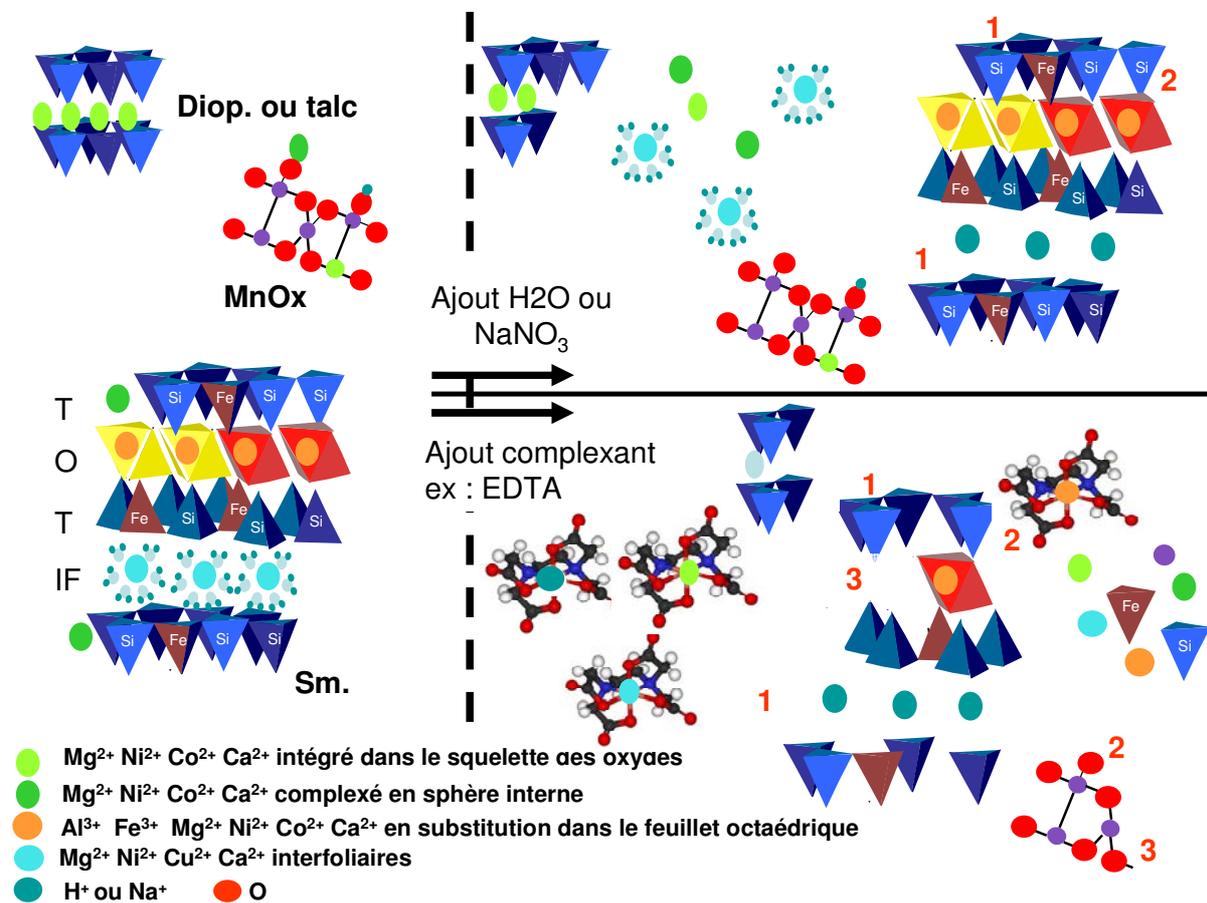


Figure 4-25 : Schéma explicatif des différents mécanismes de mobilisation des éléments constitutifs de la garniériste

Concernant les autres éléments mobilisés dans les suspensions on a pu mettre en évidence qu'en présence d'EDTA on observait des teneurs en Cu, Mn et Co en solution beaucoup plus importantes qu'en présence de citrate. Ces différences ont été expliquées par un phénomène de dissolution des oxydes de manganèse provoqué par la présence d'EDTA.

Chapitre 5

Transport réactif de nickel dans les
minerais ultramafiques

I Introduction

L'étude de la mobilisation en suspension des éléments de la garniériste et de la limonite a permis de mettre en évidence différents mécanismes impliqués dans cette mobilisation. Afin de se rapprocher des conditions observées *in situ*, il semblait intéressant d'évaluer la possibilité d'utilisation des paramètres déterminés pour des systèmes simplifiés dans des systèmes intégrant, d'une part un rapport solide solution plus élevé, d'autre part l'existence d'un flux hydrique (transport réactif).

Ce chapitre présente ainsi les caractéristiques de la mobilisation des éléments constitutifs des deux matériaux testés, la garniériste et la limonite, en conditions saturées puis en conditions insaturées, afin de se rapprocher au mieux des conditions *in situ*. Deux séries d'expériences ont ainsi été réalisées avec une première série étudiant le comportement des matériaux en conditions saturées au moyen de colonnes de 80g de solide. La deuxième série de résultats a été obtenue par le suivi de la composition de percolats de petites colonnes de 15g et 10g de matériaux arrosées quotidiennement en conditions insaturées.

L'objectif global de ce chapitre est finalement de déterminer le degré d'application des mécanismes mis en évidence en suspension à la description de la mobilisation du Ni en colonne.

II Matériel et méthodes

1. Détermination des paramètres hydrodynamiques du transport

La modélisation du transport réactif de nickel dans les stériles implique la connaissance des caractéristiques hydrodynamiques des deux systèmes, les colonnes de garniérite et de limonite. L'expérience de traçage a permis la détermination de ces paramètres en régime saturé.

2. Dispositifs d'étude de l'influence du transport sur la mobilisation des éléments

Les protocoles utilisés pour l'étude de l'influence du transport sur la mobilisation des ETM dans les matériaux d'intérêt sont présentés dans le Chapitre II. Le Tableau 5-1 rappelle les différents systèmes d'étude du transport réactif utilisés.

Tableau 5-1 : Matériel et méthodes utilisés pour l'étude du transport réactif de nickel dans la garniériste et la limonite

Dispositifs	Eluant ; Flux appliqué	Garniériste (en g)	Limonite (en g)	Dimensions caractéristiques des colonnes	Prélèvements
Colonnes saturées	Citrate 14,6 mM + NaNO ₃ 10mM Q = 0,1 ml min ⁻¹ (1R)	0	80	2.6 cm de diamètre 30 cm de haut V0 = 51 ml	Un tous les 6 ml percolés
	EDTA 10 mM + NaNO ₃ 10mM Q = 0,1ml min ⁻¹ (1R)	0	80	2.6 cm de diamètre 30 cm de haut V0 =51 ml	Un tous les 6 ml percolés
	Citrate 10 mM + NaNO ₃ 10mM Q = 0,1ml min ⁻¹ (1R)	40 (a)	0	2,6cm de diamètre 30 cm de haut V0 = 25,1 ml	Un tous les 6 ml percolés
	EDTA 10 mM + NaNO ₃ 10mM Q = 0,1ml min ⁻¹ (1R)	40 (a)	0	2,6 cm de diamètre 30 cm de haut V0 = 25,1 ml	Un tous les 6 ml percolés
Colonnes insaturées	-Eau -NaNO ₃ 10 mM -citrate 10 mM + NaNO ₃ 10mM -EDTA 10 mM + NaNO ₃ 10mM (3R)	15	0	4,8 cm de haut 2,7 cm de diamètre 10 g de sable en surface V0 = 12,5 ml	Un tous les trois jours en moyenne (73 jours)
	-Eau -NaNO ₃ 10 mM -citrate 10 mM + NaNO ₃ 10mM -EDTA 10 mM + NaNO ₃ 10mM (3R)	0	15	4,8 cm de haut 2,7 cm de diamètre 10 g de sable en surface V0 = 13,6 ml	Un tous les trois jours en moyenne (73 jours)
	-NaNO ₃ 10 mM -EDTA 10 mM + NaNO ₃ 10mM -NaNO ₃ 10 mM (3R)	10	0	4,8 cm de haut 2,7 cm de diamètre 10 g de sable en surface V0 = 8,33 ml	Un tous les trois jours en moyenne (18 jours)
	-NaNO ₃ 10 mM -EDTA 10 mM + NaNO ₃ 10mM -NaNO ₃ 10 mM (3R)	0	10	4,8 cm de haut 2,7 cm de diamètre 10 g de sable en surface V0 = 9 ml	Un tous les trois jours en moyenne (18 jours)

1R / 3R = une / trois répétition(s)

(a) 40 g de sable de Fontainebleau ont été mélangés aux 40 g de garniériste pour éviter l'obstruction du système due au gonflement des smectites.

Les dosages des percolats des colonnes ont été effectués par ICP, les limites de quantification pour les divers éléments sont de 0,001 mg l⁻¹. Pour les anions, les dosages ont été réalisés

par chromatographie ionique. Les teneurs de Cr(VI) ont été déterminées par colorimétrie au 1,5 diphénylcarbazine et comparées aux teneurs totales (ICP). La conductivité électrique et le pH ont été suivis en continu respectivement par une cellule et une électrode reliées à un enregistreur.

III Résultats et discussion

1. Mobilisation du nickel en colonne saturée

1.1 Limonite

1.1.1 Détermination des paramètres hydrodynamiques du transport en régime saturé

L'expérience de traçage effectuée sur la limonite a donné la courbe d'élution présentée ci-dessous (**Figure 5-1**).

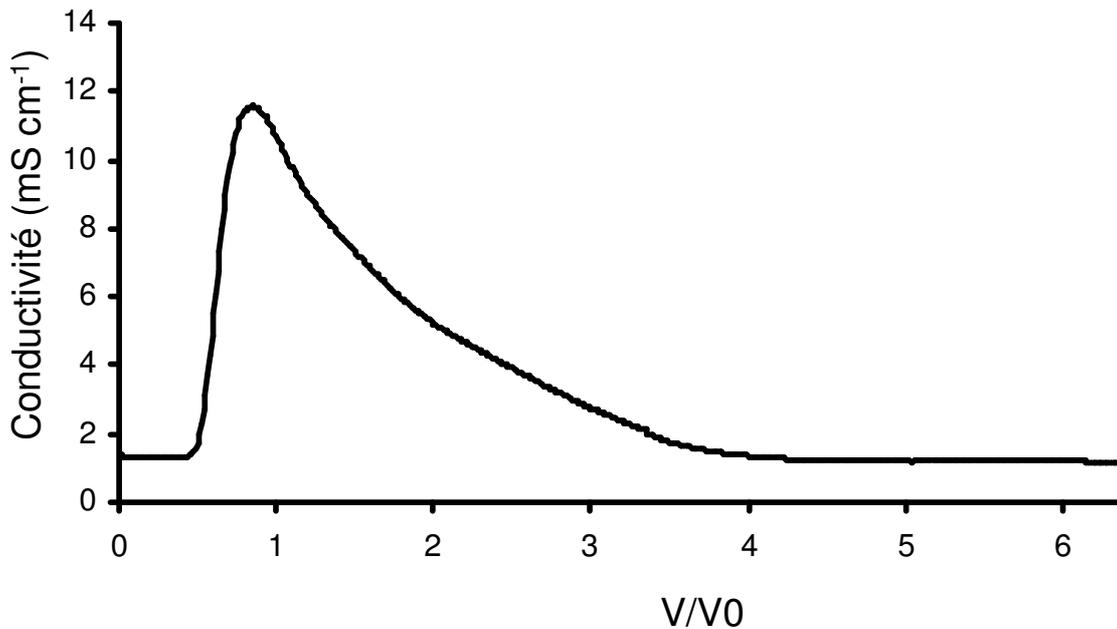


Figure 5-1: Courbe d'élution du KBr dans la colonne de limonite

L'élution du traceur commence dès $V/V_0 = 0,5$ et présente un maximum pour V/V_0 légèrement inférieur à 1. La déformation de la courbe par rapport au créneau peut résulter soit de phénomènes d'adsorption du traceur par la limonite, soit de la dispersion hydrodynamique engendrée par la structure du milieu poreux de la limonite ce qui semble peu probable sur un matériel tamisé et homogène. La rétention d'anions non spécifiquement adsorbés sur des sols très oxydiques a été bien démontrée (Duwig *et al.* 2003), ce qui laisse penser que la première hypothèse est la plus probable. Le calcul du nombre total de moles de KBr élué ($n = 0,005$ moles) indique que la totalité du traceur a été élué à la suite de l'apport de 10 volumes poreux

d'éluant. L'existence de ces phénomènes d'adsorption ne nous a pas permis d'utiliser le logiciel MATCAD pour obtenir le coefficient de dispersion de la limonite.

1.1.2 Mobilisation des éléments de la limonite en régime saturé

- Phase de pré- traitement

Avant l'apport de complexant (citrates ou EDTA), les deux colonnes de limonite ont été éluées par 9,6 ou 9,8 pores volumes de NaNO_3 10 mM à $0,1 \text{ ml min}^{-1}$. La Figure 5-2 présente les valeurs moyennes de concentration des percolats obtenues pour les deux colonnes.

La conductivité et le pH se stabilisent à des valeurs respectives de $1,3 \text{ mS cm}^{-1}$ ($\pm 0,04$) et $6,8$ ($\pm 0,2$) (Figure 5-2). Le principal élément mobilisé est le calcium avec une concentration initiale de $0,85 \text{ mg l}^{-1}$ qui augmente jusqu'à $V/V_0 = 5$ où elle atteint $1,8 \text{ mg l}^{-1}$ (Figure 5-2 a). Sa concentration diminue ensuite légèrement, jusqu'à la fin de la phase de prétraitement, où elle est de $1,4 \text{ mg l}^{-1}$.

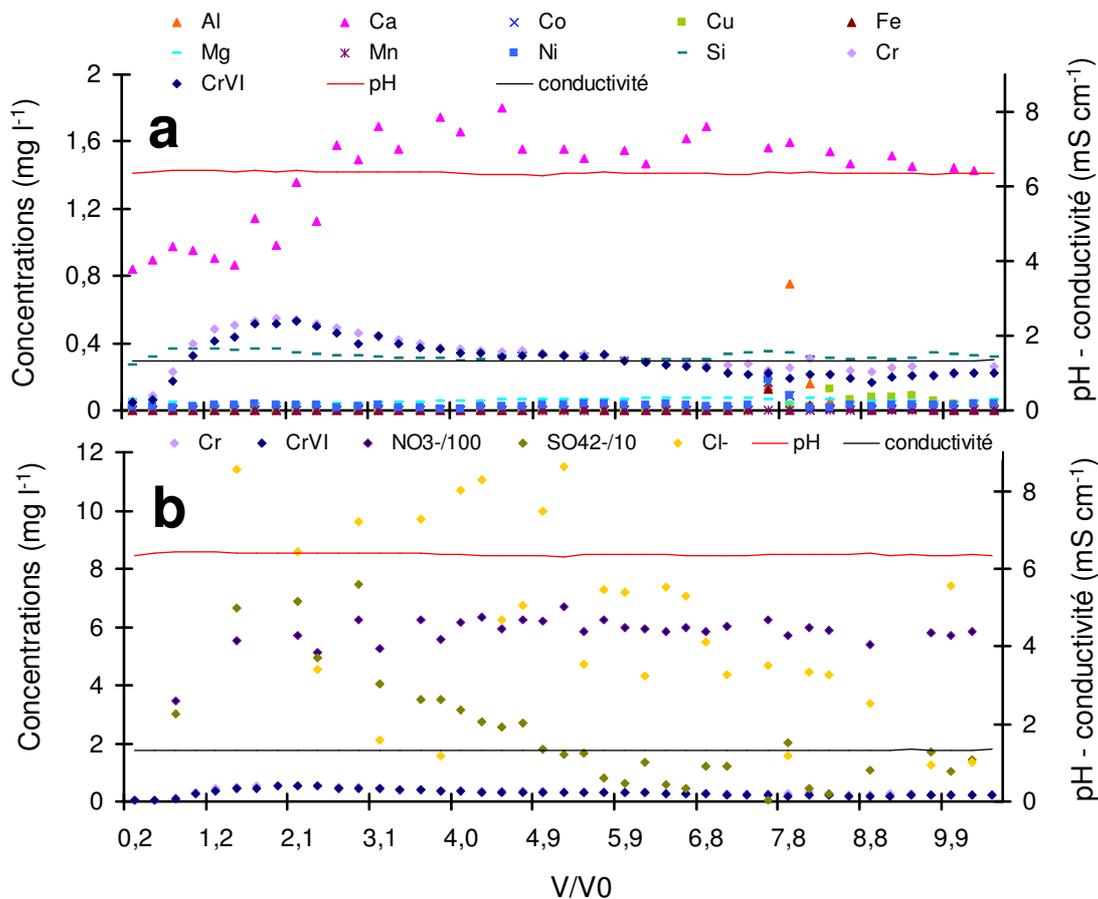


Figure 5-2 : Evolution moyenne de la conductivité, du pH et des concentrations en cations Al, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si (a) et anions (Cr(VI), $\text{NO}_3^-/100$, $\text{SO}_4^{2-}/10$ et Cl^-) (b) en fonction du rapport V/V_0 pendant la phase de prétraitement des colonnes de limonite.

Le magnésium et le nickel sont les deux autres cations mobilisés en concentrations significatives, avec des concentrations initiales respectives en solution de 0,06 mg l⁻¹ et 0,01 mg l⁻¹, qui augmentent légèrement pendant toute la phase de prétraitement pour atteindre 0,1 mg l⁻¹ et 0,03 mg l⁻¹ respectivement à la fin de cette phase (Figure 5-2 a). On remarque également la présence de silice dans les percolats avec une concentration constante de 0,39 mg l⁻¹. Tous les autres cations dosés (Al, Co, Cu, Fe et Mn) présentent des teneurs en solution inférieures ou égales à 0,02 mg l⁻¹.

Les principaux anions présents dans les percolats sont par ordre d'importance le nitrate (309 mg l⁻¹ initialement), le chlorure (28,6 mg l⁻¹ initialement), le sulfate (3 mg l⁻¹ initialement) et le chromate (0,05 mg l⁻¹ initialement) (Figure 5-2 b). La concentration en nitrate se stabilise rapidement pendant la phase de prétraitement avec des valeurs oscillant autour de 600 mg l⁻¹. Le dosage du chromate dans les eaux de percolation a mis en évidence que la totalité du chrome mobilisé est sous forme Cr(VI). Après une hausse en début de prétraitement, les concentrations en Cl⁻, SO₄²⁻ et Cr(VI) diminuent pour atteindre respectivement 1,4 mg l⁻¹, 14,5 mg l⁻¹ et 0,3 mg l⁻¹.

- Effet des complexants sur la composition des percolats

A la fin de la phase de pré-traitement, une colonne de limonite a été éluée par 13,4 volumes poreux de citrate 14,6 mM, l'autre par 12,2 volumes poreux d'EDTA 10 mM, avec une vitesse de flux constante de 0,1 ml min⁻¹. Après cet apport de complexants, l'élution se poursuit avec 5,2 et 9,1 volumes poreux de NaNO₃ 10 mM à 0,1 ml min⁻¹ respectivement pour les traitements au citrate et à l'EDTA.

L'analyse des percolats des deux colonnes a permis de déterminer l'effet de l'ajout de complexant sur la mobilité des éléments en fonction du volume de solution de complexant injecté. Le nombre de volumes poreux injectés avant l'observation des teneurs maximales élémentaires et la valeur de ces teneurs sont présentés dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Valeurs maximales des concentrations (C en mg l⁻¹) en Ni, Cu, Cr, Mn, Mg, Fe, Al, Si et Co déterminées par l'analyse des percolats de colonne de limonite et nombre de volumes poreux de complexants injectés correspondants.

	Citrates		EDTA	
	C	Nb V0	C	Nb V0
Ca	1,2	0	2,3	11
Ni	0,07	0	0,96	10,4
Cu	1,4	1,9	6,9	2
Cr	800	2,7	40	4
Mn	0	0	6,1	10,4
Mg	0,01 (P)	1	0,2 (P)	3,1
Fe	0,3	6,4	9,5 (P)	4,3
Al	7,6	7,6	53,6	3,8
Si	2,5 (P)	1,2	0,5 (P)	2,2
Co	0,01 (P)	1	0,3 (P)	3,1
SO4²⁻	5,9 (P)	0	332,6	5,5
Cl⁻	4,3 (P)	0	14,2 (P)	0

C = concentration maximale mesurée dans les percolats de colonne de limonite

Nb V0 = Nombre de volumes poreux de citrate 14,6 mM ou d'EDTA 10 mM injectés dans la colonne avant obtention de la valeur maximale

(P) = stabilisation de la concentration de l'élément à un palier pendant toute la phase d'injection du complexant.

On peut distinguer deux groupes d'éléments selon l'évolution de leurs concentrations dans les deux types de traitement. En effet, Ni, Cu, Cr, Al et Mn présentent un ou deux pics de concentration pendant l'injection du complexant apparaissant à des temps variables tandis que les concentrations en Si, Fe, Mg et Co ont tendance à augmenter au début de l'injection pour atteindre rapidement une valeur stable jusqu'à la fin de l'expérience (Tableau 5-2).

- Mobilisation du nickel

L'injection de citrate n'a pas d'effet notable sur la mobilisation du nickel (

Figure 5-3 a). En effet sa concentration reste stable autour de 0,05 mg l⁻¹ pendant toute la phase d'injection de citrate. Ce n'est qu'en arrêtant l'injection de citrate à V/V0 = 23 qu'on observe une nette augmentation de sa concentration qui atteint 0,3 mg l⁻¹ en fin d'expérience.

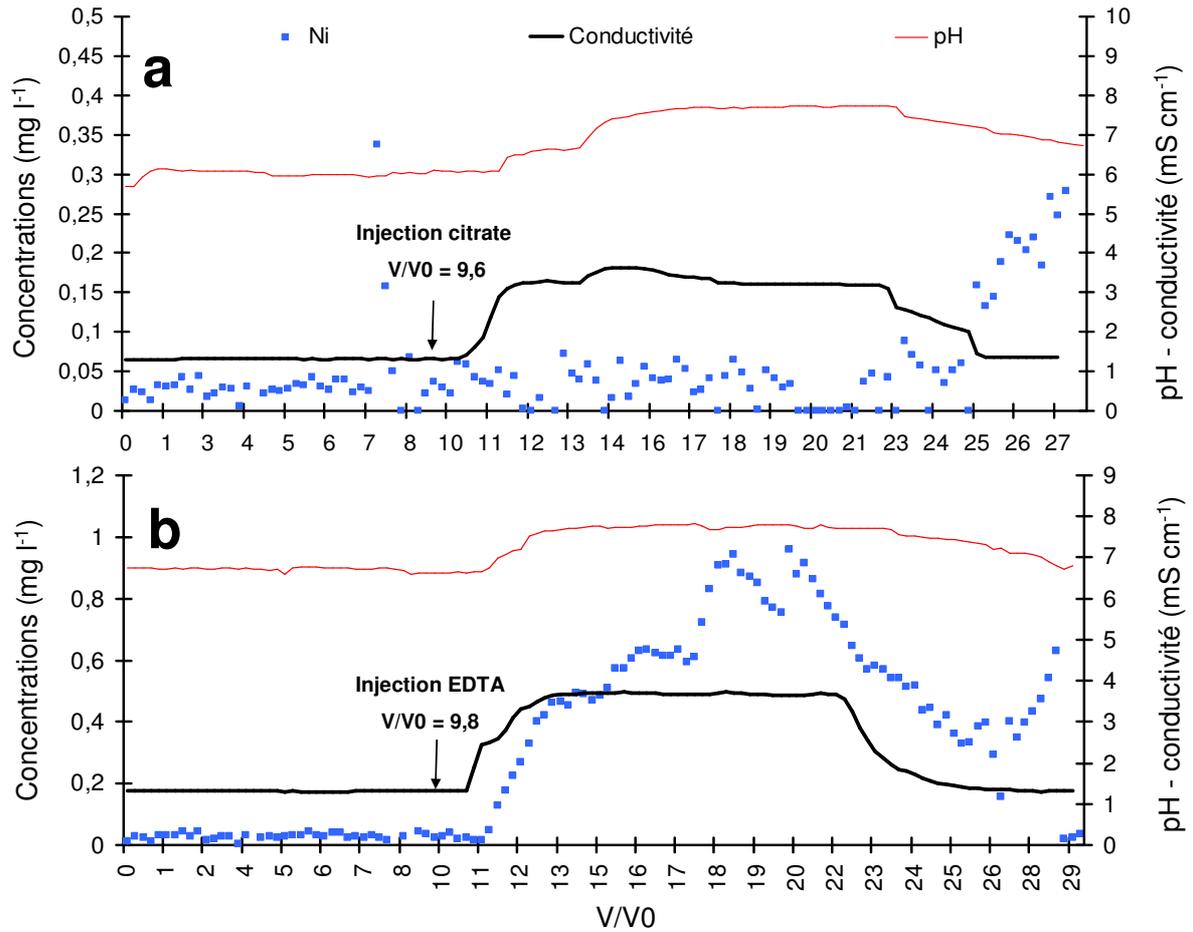


Figure 5-3 : Evolution de la concentration en nickel, du pH et de la conductivité dans les percolats de colonne saturée de limonite en présence de citrate (a) ou d'EDTA (b).

L'EDTA a un effet beaucoup plus marqué et rapide sur la mobilisation du nickel puisque la concentration en nickel augmente dès l'ajout du complexants et atteint 0,9 mg l⁻¹ au bout de l'injection de l'équivalent de 10,4 volumes poreux d'EDTA (

Figure 5-3 b). Cette concentration diminue ensuite à l'arrêt de l'injection d'EDTA.

- Mobilisation des autres cations (Co, Cu, Mg, Mn, Ni et Ca)

Le principal cation affecté par l'ajout de citrate est le cuivre dont la concentration atteint un premier pic de $1,4 \text{ mg l}^{-1}$ après l'injection de l'équivalent de $1,9 \text{ V}_0$ de citrate 10 mM (

Figure 5-4 a). Sa concentration diminue ensuite à $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ ou elle reste stable jusqu'à $\text{V}/\text{V}_0 = 15$ puis marque un second pic de $0,6 \text{ mg l}^{-1}$ pour $\text{V}/\text{V}_0 = 17$. L'ajout de citrate n'a pas d'effet sur la concentration en Ca qui reste stable à $1,2 \text{ mg l}^{-1}$. Les concentrations des autres cations (Co, Mg et Mn) restent toujours inférieures à la limite de quantification.

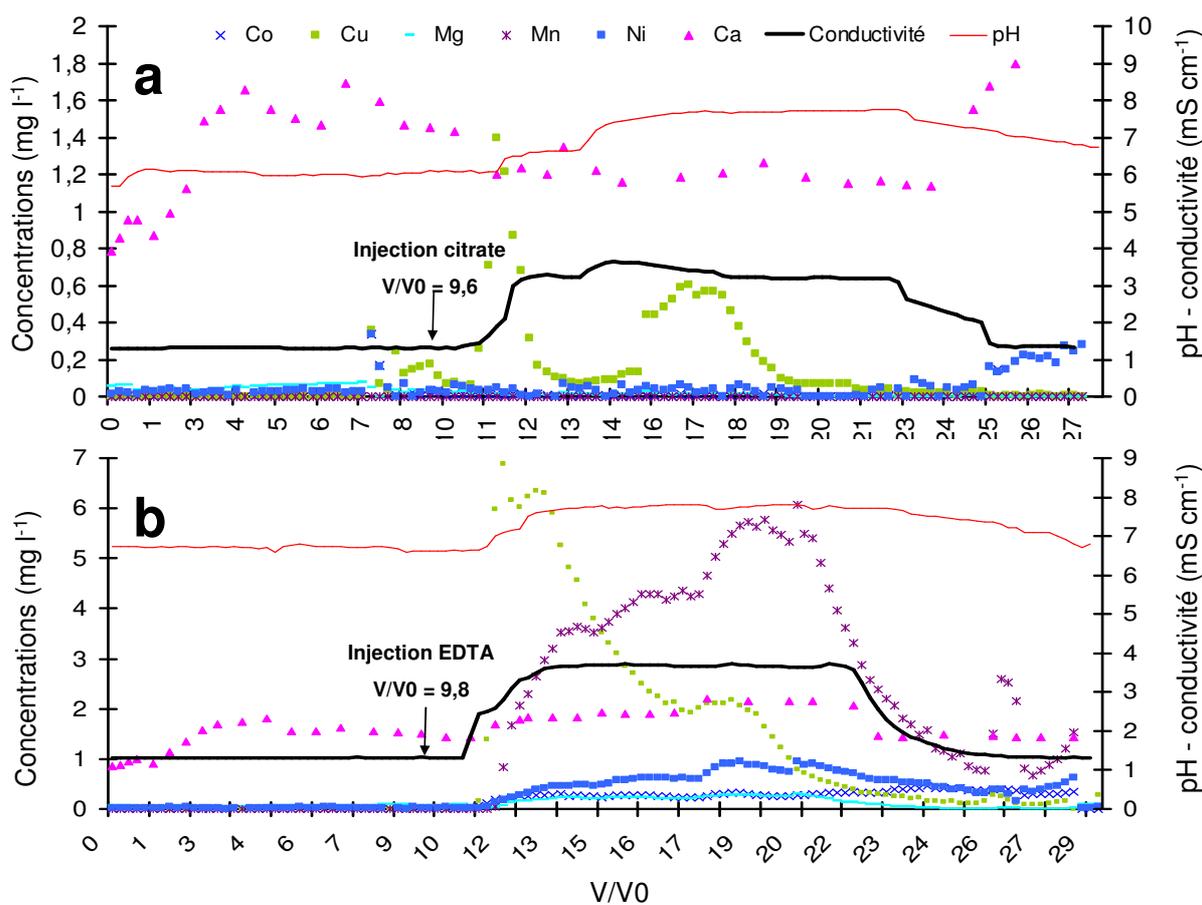


Figure 5-4 : Evolution des concentrations en Co, Cu, Mg, Mn, Ca et Ni dans les éluas de colonne de limonite en présence de citrate (a) ou d'EDTA(b)

L'EDTA a le même type d'effet sur la mobilisation du Cu avec un premier pic de concentration de $6,9 \text{ mg l}^{-1}$ après l'injection de 2 V_0 de complexant et un plateau à $2,2 \text{ mg l}^{-1}$ entre $16,7$ et 19 V_0 (

Figure 5-4 b). L'EDTA mobilise également du Mn dont la concentration dans les percolats augmente progressivement pour atteindre sa valeur maximale ($5,8 \text{ mg l}^{-1}$) pour $V/V_0 = 19,3$. L'EDTA mobilise également du Mn dont la concentration dans les percolats augmente progressivement pour atteindre une valeur maximale ($5,8 \text{ mg l}^{-1}$) pour $V/V_0 = 19,3$. L'ajout d'EDTA entraîne également une légère augmentation sur la mobilisation de Ca, Mg et Co dont les concentrations atteignent des paliers respectifs de $2,3 \text{ mg l}^{-1}$ ($V/V_0 = 17$), $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ ($V/V_0 = 12,9$) et $0,3 \text{ mg l}^{-1}$ ($V/V_0 = 12,9$) (

Figure 5-4 b).

- Mobilisation d'Al, Si et Fe

L'aluminium présente une évolution différente en fonction du type de complexant ajouté (Figure 5-5 a et b). L'ajout de citrate entraîne une libération d'aluminium d'abord modérée à partir de $V/V_0 = 12$ ($1,4 \text{ mg l}^{-1}$) puis plus importante à partir de $V/V_0 = 15$ pour atteindre un maximum de $7,6 \text{ mg l}^{-1}$ à $V/V_0 = 17,2$ c'est-à-dire après l'injection de l'équivalent de 7 volumes poreux de citrate 10 mM. En revanche, l'injection d'EDTA dans le système entraîne la mobilisation immédiate d'Al dont la concentration atteint $53,6 \text{ mg l}^{-1}$ après l'injection de 3 V_0 d'EDTA. Sa concentration diminue ensuite au cours du temps pour atteindre 20 mg l^{-1} à la fin de l'injection d'EDTA.

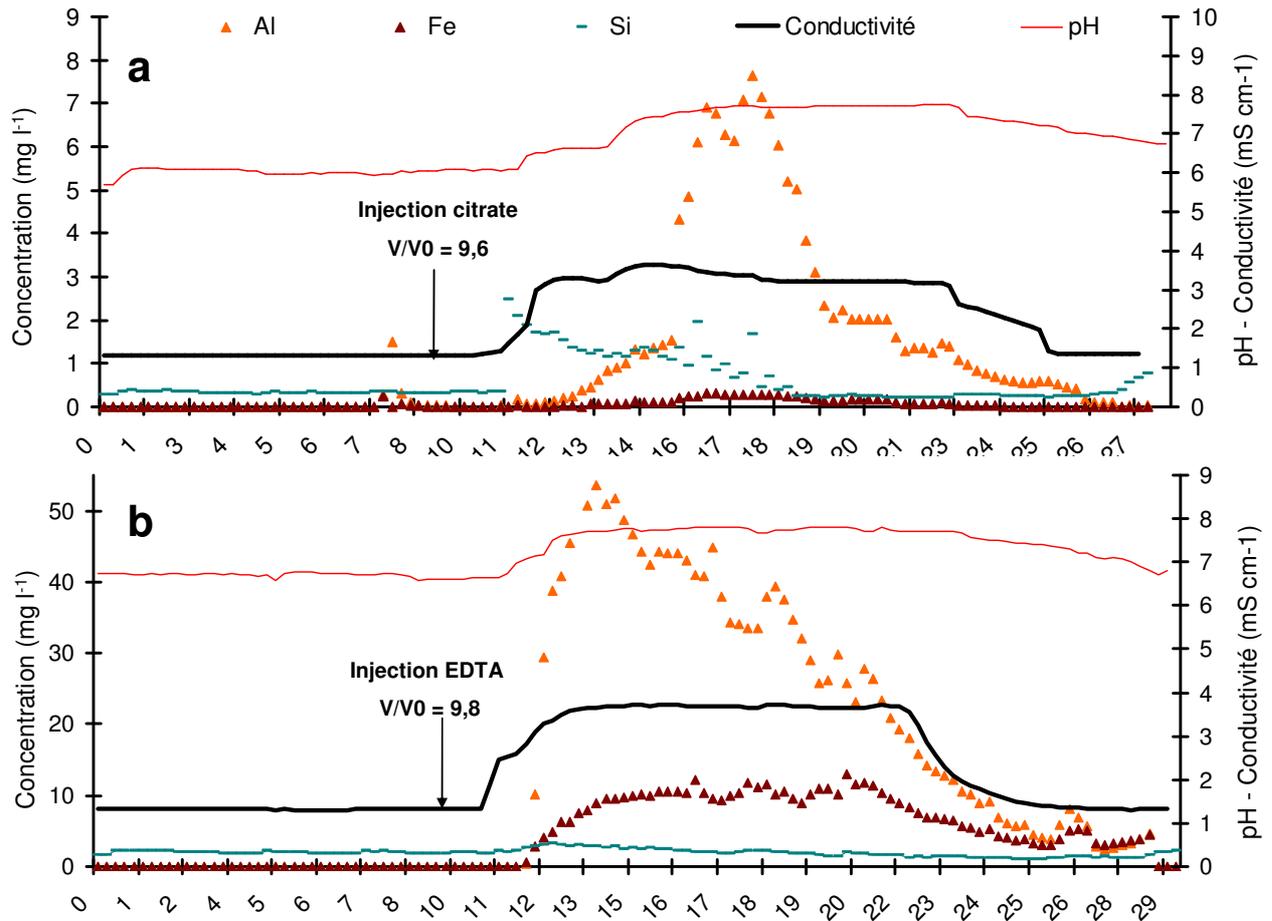


Figure 5-5 : Evolution des concentrations Fe, Si et Al dans les eaux de percolation des colonnes de limonite en présence de citrate (a) et d'EDTA (b).

On remarque que l'ajout de citrate entraîne l'augmentation de la concentration en silicium en solution qui passe de 0,3 à 2,5 mg l⁻¹ dans les premiers percolats puis diminue jusqu'à la fin de l'expérience.

L'ajout d'EDTA entraîne également l'augmentation de la concentration en Si en solution mais cette augmentation est moins marquée (de 0,3 à 0,5 mg l⁻¹).

Le Fe est assez faiblement mobilisé dans les deux traitements et suit une évolution comparable à celle de l'aluminium. En présence de citrate, sa concentration atteint des maxima de 0,3 mg l⁻¹ après l'injection de l'équivalent de 6 V0 de citrate 10 mM et un maximum de 10,4 mg l⁻¹ après l'injection de 3 V0 d'EDTA 10 mM (Figure 5-5 a et b).

- Mobilisation des anions

Le chrome est l'élément en trace métallique qui présente les plus grandes concentrations dans les percolats des colonnes de limonite. Les dosages spectrocoulométriques montrent que la totalité du chrome désorbé de la limonite est sous forme de chromate (Cr(VI)) (Figure 5-6 a et b). L'ajout de citrate entraîne une mobilisation immédiate de chromate dont la concentration

passé de 20 mg l⁻¹ à 816 mg l⁻¹ après l'injection de l'équivalent de 2,6 V0 de citrate. La concentration en chromate diminue ensuite après l'injection de l'équivalent de 5,7 V0 de citrate pour revenir à des valeurs comparables à celles observées pendant le prétraitement. L'EDTA n'a pas le même effet sur la mobilisation du chromate, en effet, on observe une augmentation progressive de leur concentration en solution qui atteint un maximum de 40 mg l⁻¹ après l'injection de l'équivalent de 4 V0 d'EDTA. La concentration en chromate reste élevée pendant toute la phase d'injection d'EDTA avec des teneurs comprises entre 25 et 40 mg l⁻¹ et diminue à l'arrêt de l'injection de complexant.

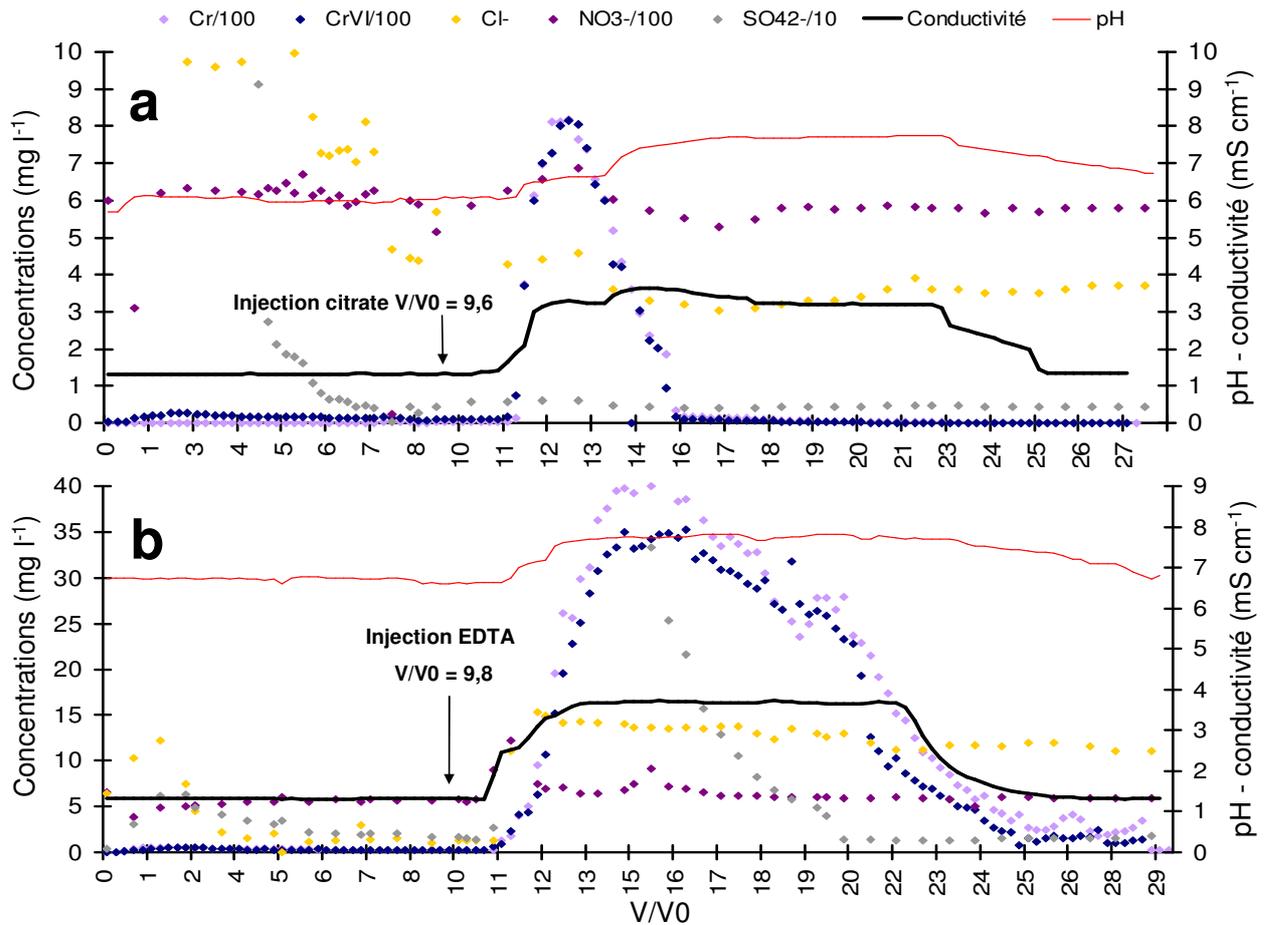


Figure 5-6 : Evolution de la concentration en sulfate, chromate, chrome total, nitrate et chlorure dans les éluats de colonne de limonite en présence de citrate (a) et d'EDTA (b).

Comme observé dans la phase de prétraitement des colonnes, le principal anion présent dans le système est le nitrate avec des concentrations voisines de 600 mg l⁻¹ et proches de la concentration de celle du NaNO₃ injectée (620 mg l⁻¹ de NO₃⁻) (Figure 5-6). Les teneurs en NO₃⁻, Cl⁻ et SO₄²⁻ ne sont pas affectées de manière significative par la présence de citrate (Figure 5-6 a).

L'injection d'EDTA entraîne une augmentation globale des teneurs en ions sulfate et chlorure en solution, qui passent respectivement de 14,5 mg l⁻¹ à 332,6 mg l⁻¹ et de 1,3 mg l⁻¹ à 15,3

mg l⁻¹. Ces concentrations en anions sont stables jusqu'à la fin de l'injection d'EDTA puis diminuent à l'arrêt de l'injection.

1.1.3 Discussion sur la réactivité des éléments de la limonite en colonne saturée

- Impact du NaNO_3 sur la mobilisation des éléments de la limonite

Le prétraitement des colonnes de limonite avec du nitrate entraîne la libération d'une partie des éléments présents dans la limonite. Ces éléments, sont principalement du calcium, du nickel, du magnésium, du silicium, du sulfate et du chlorure. On remarque que la quantité de Ca, Mg et Ni désorbés pendant cette phase représente respectivement 100 %, 91,6 % et 23,1 % de la quantité totale désorbée suite à l'ajout de citrate à la limonite (Tableau 5-3). L'EDTA étant un agent complexant plus puissant, les quantités de cations désorbées pendant la phase de prétraitement sont, relativement aux totaux désorbés, moins importantes (Tableau 5-3).

Les observations en colonne saturée sont similaires à celles réalisées en suspension, où l'on observait une libération de Ni et Ca dans les suspensions dans l'eau et le NaNO_3 . Tout comme en suspension, les éléments désorbés pendant la phase de prétraitement pourraient provenir soit de la destruction de complexes de surface de SI ou bien de la dissolution de diopside. Dans le cas de la complexation de SI, on peut noter que les constantes respectives de complexation du Ni et du Mg à la surface de la goethite sont faibles ($\log(K) = -4,6$ pour Mg et $\log(K) = -2$ pour Ni) par rapport à celle du Ca ($\log(K) = 4,97$).

Par ailleurs, on a pu mettre en évidence la présence de silice en solution, qui pourrait provenir de la dissolution du diopside présent dans le système. Le diopside est composé de Si, Ca et Mg ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), mais certaines formes de ce pyroxène peuvent contenir du Ni et du Cr (Baes Iii et Sharp) (White et al. 1971), une part de ces éléments libérés pendant la phase de prétraitement pourrait ainsi provenir de la dissolution du diopside.

Tableau 5-3 : Bilan molaire des éléments mobilisés de la colonne saturée de limonite (nombre de moles élué pour 80g de limonite)

	nT (a)	nC (b)	% nTEC (c)	% nTEE (d)	nTEC (e)	% nT (f)	nTEE (g)	% nT (f)
Al	$9,98 \cdot 10^{-2}$	$5,20 \cdot 10^{-7}$	0,82	0,07	$6,40 \cdot 10^{-5}$	0,06	$7,80 \cdot 10^{-4}$	0,83
Ca	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$7,21 \cdot 10^{-6}$	>100	37,8	$9,70 \cdot 10^{-7}$	0,1	$1,90 \cdot 10^{-5}$	1,7
Co	$5,62 \cdot 10^{-4}$	$8,10 \cdot 10^{-8}$	35,1	1,8	$2,31 \cdot 10^{-7}$	0,04	$4,61 \cdot 10^{-6}$	0,83
Cu	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-7}$	5,6	0,73	$3,21 \cdot 10^{-6}$	0,24	$2,61 \cdot 10^{-5}$	1,8
Cr	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0,11	1	$0,22 \cdot 10^{-2}$	3	$0,32 \cdot 10^{-3}$	0,5
Fe	0,67	$5,81 \cdot 10^{-8}$	3,6	0,05	$1,60 \cdot 10^{-6}$	0	$1,16 \cdot 10^{-4}$	0,02
Mg	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	91,6	16,9	$1,20 \cdot 10^{-6}$	0	$6,70 \cdot 10^{-6}$	0,02
Mn	$1,01 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	0	0	$4,91 \cdot 10^{-5}$	0,5
Ni	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	23,1	3,3	$1,21 \cdot 10^{-6}$	0,01	$8,60 \cdot 10^{-6}$	0,08
Si	$4,11 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	22,4	36,5	$2,71 \cdot 10^{-5}$	0,06	$1,61 \cdot 10^{-5}$	0,04

(a) n_T = nombre de moles d'élément pour 80 g de solide

(b) n_C = moyenne des nombre de moles d'élément extraits pendant la phase de prétraitement de la colonne de limonite (mol pour 80 g)

(c) % n_{TEC} = Pourcentage que représente le nombre de moles extraits pendant la phase de prétraitement par rapport au nombre de moles total extrait au citrate

(d) % n_{TEE} = Pourcentage que représente le nombre de moles extraits pendant la phase de prétraitement par rapport au nombre de moles total extrait à l'EDTA

(e) n_{TEC} = Nombre total de moles d'éléments extrait au citrate (mol pour 80 g)

(f) % n_T = Pourcentage de n total présent dans la colonne

(g) n_{TEE} = Nombre total de moles d'éléments extrait à l'EDTA (mol pour 80 g)

On note également la libération de chromate pendant la phase de prétraitement de la colonne de limonite simultanée avec celle de chlorure et sulfate. La quantité de chromate en solution reste faible par rapport aux quantités de Cr(VI) désorbées dans les traitements au citrate et à l'EDTA (respectivement 0,1% et 1% du total de Cr(VI) extrait par le citrate et l'EDTA, Tableau 5-3). La base de données minteq_v4 décrit deux types de complexes pouvant se former entre le chrome (VI) et la surface des oxydes de fer possédant des constantes de formation différentes : $\log(K) = 10,85$ ($Hfo_CrO_4^-$) et $\log(K) = 3,9$ ($Hfo_OHCrO_4^{2-}$). On pourrait donc expliquer la désorption de chromate en présence de $NaNO_3$ par la destruction des complexes de SI possédant la constante de formation la plus faible. De la même manière il se peut qu'une part du sulfate et du chlorure en solution provienne également de complexes de SI à la surface des oxydes de fer.

Finalement l'ajout de $NaNO_3$ à la colonne de limonite semble entraîner :

- La dissociation des complexes de sphère interne formés entre le Ni, le Mg et le Ca et la surface des oxydes de fer et de manganèse (Manceau *et al.* 1992)

- La désorption des anions, principalement de chromate, sulfate et chlorure, complexés en sphère interne à la surface des oxydes de fer et de manganèse (Manceau et al. 1992)
- Une légère dissolution des minéraux de diopside libérant le Si, le Ca et le Mg qu'ils contiennent
- Impact des complexants sur la mobilisation des éléments de la limonite
 - Dissociation de complexes de sphère interne

En présence de complexant le cation le plus mobilisé est le cuivre, dont l'augmentation de la concentration en solution connaît deux pics pendant l'injection de complexant. Le cuivre n'étant pas mobilisé pendant la phase de prétraitement et sa constante de fixation aux oxydes de fer ($\log(K) = 2,89$) étant plus importante que celle du nickel et du magnésium (mobilisés pendant la phase de prétraitement) on peut penser que le premier pic de cuivre correspond à la mobilisation du cuivre complexé en SI à la surface des oxydes de fer par le citrate et l'EDTA. D'autre part, la constante maximale de fixation du Cr(VI) à la surface des oxydes de fer est de $10^{10,85}$ soit une constante inférieure à celle du citrate et de l'EDTA à la surface des oxydes de fer. L'augmentation immédiate de la concentration en Cr(VI) après l'ajout de complexant pour les deux types de traitement pourrait donc s'expliquer par la fixation des complexants à la surface des oxydes provoquant la désorption de Cr(VI).

- Dissolution des oxydes de fer et de manganèse

La modélisation des solutions en suspension a mis en évidence qu'au vu de la valeur de la constante de complexation du Ni à la surface des oxydes de fer ($\log(K) = -2$), le Ni mobilisé par les complexants proviendrait plutôt de la dissolution des phases minérales que de complexes de SI à la surface de la goethite de la limonite.

Dans les deux types de traitement en colonne, mais de façon plus claire pour l'EDTA, on observe une augmentation des concentrations en Fe et Al ce qui peut indiquer la dissolution des oxydes de fer fortement substitués par l'Al (Figure 5-5). De même, on observe une augmentation des concentrations de Mn et Co provenant la solubilisation concomitante des oxydes de manganèse (Figure 5-6). La dissolution des oxydes est confirmée par l'augmentation du pH des solutions, ces processus étant alcalinisant. Le nickel, associés à ces deux types d'oxydes, voit également sa concentration augmenter. L'augmentation limitée des concentrations des divers métaux avec le citrate peut-être relié à la faible capacité de cet acide organique à dissoudre les oxyde de fer et de manganèse, comparativement à l'EDTA.

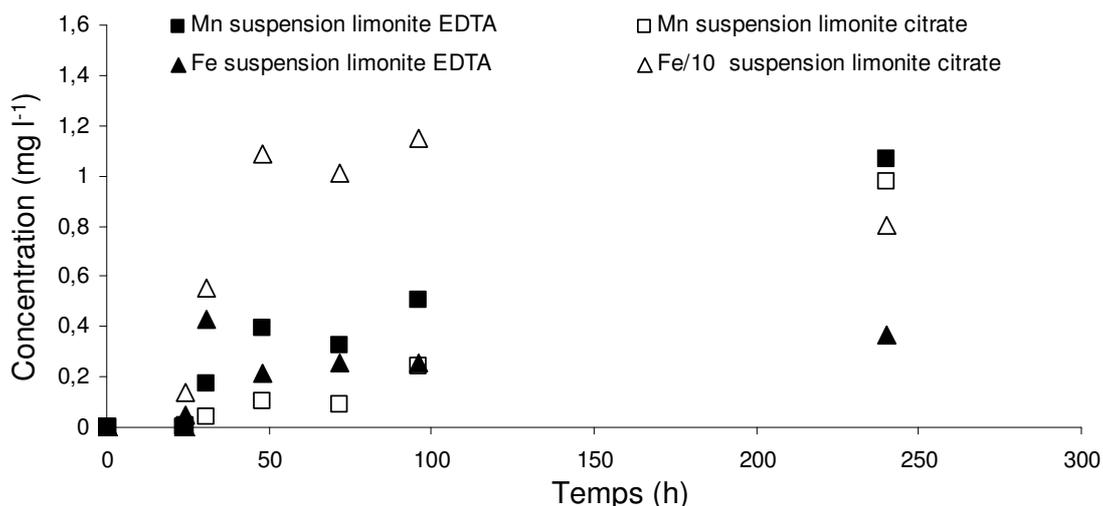


Figure 5-7 : Comparaison des cinétiques de dissolution des oxydes de manganèse de la limonite en présence de citrate et d'EDTA

Cependant si l'on revient sur le graphique de la Figure 5-7, on remarque qu'à l'ajout d'EDTA on observe l'augmentation immédiate de la concentration en Fe en solution, concentration qui diminue ensuite. Par ailleurs nous avons montré dans les chapitres précédents que les oxydes de fer comportaient du nickel en substitution dans leur squelette, pourtant, on n'observe pas d'augmentation de sa concentration simultanée à celle du Fe et de l'Al.

Il doit donc exister un autre mécanisme permettant d'expliquer la composition des percolats des deux colonnes.

-Formation de complexes de sphère interne à la surface des oxydes

La complexation des métaux par les acides organiques tels que le citrate ou l'EDTA se traduit par la formation de complexes neutres métal-EDTA(0) et métal-citrate(0) ou des complexes anioniques métal-EDTA(-) et métal-citrate(-). Ces complexes pourraient en effet expliquer plusieurs caractéristiques de la composition des percolats et notamment, le fait que les métaux divalents (Ni, Mn, Co) forment des complexes anioniques avec EDTA, ce qui favorise leur réadsorption, ou le fait que l'aluminium forme un complexe neutre avec le citrate, ce qui favorise son maintien en solution (Nowack et Sigg 1996).

Outre la charge des complexes, leurs affinités respectives pour la surface des oxydes et le type de complexes qu'ils vont respectivement former (SI ou SE) va également conditionner la composition de la solution. L'étude de Lackovic et al. (2004) a par exemple montré que les complexes ETM-citrate s'adsorbaient en sphère externe à la surface des oxydes tandis que les complexes ETM-EDTA s'adsorbaient en sphère interne. Ceci pourrait expliquer qu'on observe la libération de Ni lors de l'injection de NaNO₃ à la fin de l'injection de citrate, les complexes Ni-citrate pourraient en effet être facilement dissociés à l'arrêt d'injection de citrate ce qui expliquerait également que la conductivité des percolats de la colonne ayant

reçu du citrate diminue beaucoup plus progressivement en fin de suivi que celle ayant reçu de l'EDTA (les complexes métal-EDTA formant des complexes de SE avec la surface des oxydes de fer). Le fait que les concentrations en Fe mobilisé soient faibles par rapport à celles de l'Al pourrait s'expliquer également par une plus faible affinité des complexes EDTA-Al et citrate-Al pour la surface des oxydes de fer que les complexes EDTA-Fe ou citrate-Fe.

Enfin, on observe également en colonne, comme en suspension, une mobilisation de chromate supérieure en présence de citrate (3% du Cr total) qu'en présence d'EDTA (0,5 % du Cr total). Ceci pourrait indiquer que les complexes métal-EDTA ou métal-citrate ont une constante d'adsorption à la surface des oxydes de fer inférieure à celle du chromate ($\log(K) = 10,9$) et que, parallèlement, le citrate a une affinité plus grande pour la surface des oxydes de fer que pour les ETM ce qui implique qu'il se fixe à la surface des oxydes à la place du Cr(VI) avant de complexer les ETM.

Finalement il est assez complexe de déterminer la part réelle d'éléments qui passent en solution par dissolution des phases minérales car cette quantité est modifiée par les phénomènes de réadsorption (Szecsody *et al.* 1994; Nowack et Sigg 1996). Cependant, au vu de la littérature, il semblerait que les processus de réadsorption des éléments mobilisés par les complexants soient plus à même d'expliquer les différences de mobilisation par les complexants que des vitesses de dissolution des phases minérales variant avec la nature du complexant.

1.2 Garniérite

1.2.1 Détermination des paramètres hydrodynamiques du transport en régime saturé

Plusieurs essais de traçage ont été réalisés sur la garniérite, un premier essai sur une colonne de garniérite pure ne nous a pas permis d'obtenir la totalité de la courbe d'élution à cause du colmatage de la colonne, nous avons donc fait un deuxième essai sur un mélange de 50% de garniérite et 50 % de sable qui nous a permis d'obtenir la courbe d'élution présentée à la Figure 5-8.

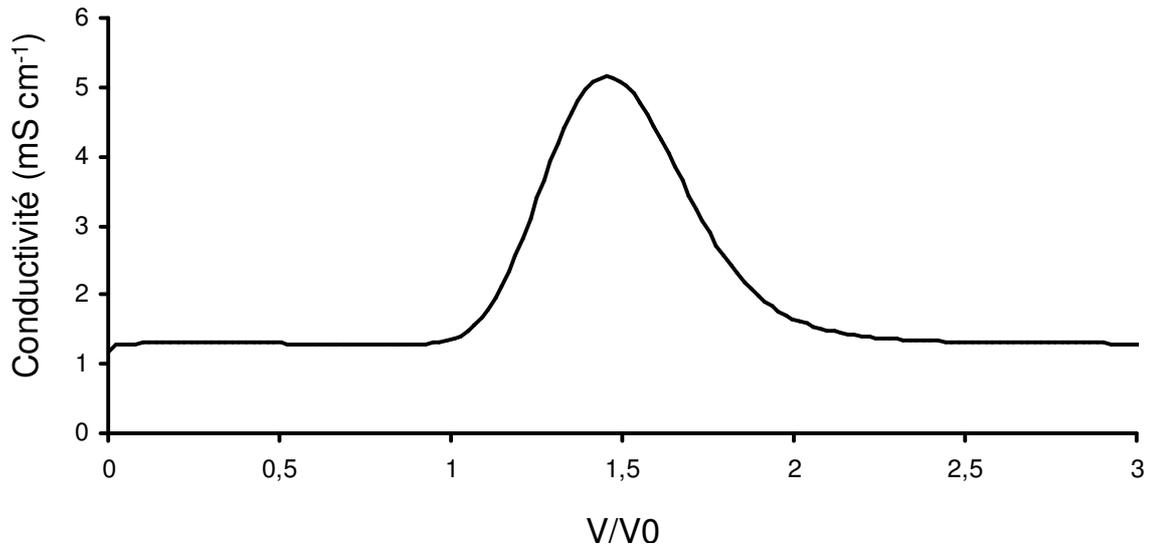


Figure 5-8 : Courbe d'élution du KBr dans la colonne de garniérîte

On obtient une courbe d'élution de type Gaussienne qui pourrait indiquer l'absence de phénomènes de diffusion. Le nombre total de KBr élué dans la colonne est de $3,9 \cdot 10^{-4}$ moles ce qui indique que 21% du KBr injecté est adsorbé par les minéraux de la garniérîte. Une étude menée par Turin et al. (2002) sur un sol riche en smectite et oxydes de manganèse a pourtant montré l'absence de phénomènes de sorption avec l'utilisation de Br^- comme traceur. Le fait de ne pas avoir la totalité du KBr récupéré en bas de colonne pourrait être dû à une rétention physique en haut de colonne à cause du gonflement des smectites de la garniérîte. Le fait d'avoir un décalage dans le maximum de la courbe ($V/V_0 = 1,5$) pourrait être dû à la valeur du volume poral utilisée pour la construction de la courbe ($V_0 = 24$), il se pourrait en effet que cette valeur ne corresponde pas à la saturation totale de l'échantillon.

1.2.2 Mobilisation des éléments de la garniérîte en régime saturé

- Phase de prétraitement

La Figure 5-9 présente l'évolution moyenne des concentrations élémentaires en fonction du rapport V/V_0 pendant la phase de prétraitement (injection de 22,4 V_0 de NaNO_3 10 mM à 0,1 ml min^{-1}). La conductivité et le pH se stabilisent à des valeurs respectives de 1,3 mS cm^{-1} ($\pm 0,03$) et 5,7 ($\pm 0,1$). Les principaux éléments mobilisés sont Mg, Si, Ca, Ni et Cu avec des teneurs initiales respectives en solution de 126,5 mg l^{-1} , 43,4 mg l^{-1} , 35,5 mg l^{-1} , 18,8 mg l^{-1} et 5,7 mg l^{-1} qui diminuent au cours du temps (Figure 5-9 a). A la fin de cette phase les teneurs sont respectivement de 25,8 mg l^{-1} , 17,8 mg l^{-1} , 9,9 mg l^{-1} , 4,6 mg l^{-1} et 1,3 mg l^{-1} .

L'Al, le Fe, le Cr, le Co et le Mn sont mobilisés en concentrations plus faibles avec des teneurs initiales respectives de 0,29 mg l^{-1} , 0 mg l^{-1} , 0,05 mg l^{-1} , 0,11 mg l^{-1} et 0,18 mg l^{-1} .

Leurs concentrations diminuent également au cours du temps, mis à part pour l'Al qui augmente à partir de $V/V_0 = 15$ pour atteindre une concentration de $0,8 \text{ mg l}^{-1}$ à la fin du prétraitement (Figure 5-9 a).

Les concentrations en anions restent faibles et stables pendant la phase de prétraitement des colonnes de garniérîte (Figure 5-9 b), avec des concentrations moyennes respectives en NO_3^- , Cl^- et SO_4^{2-} de 610 mg l^{-1} , $1,5 \text{ mg l}^{-1}$ et $1,3 \text{ mg l}^{-1}$.

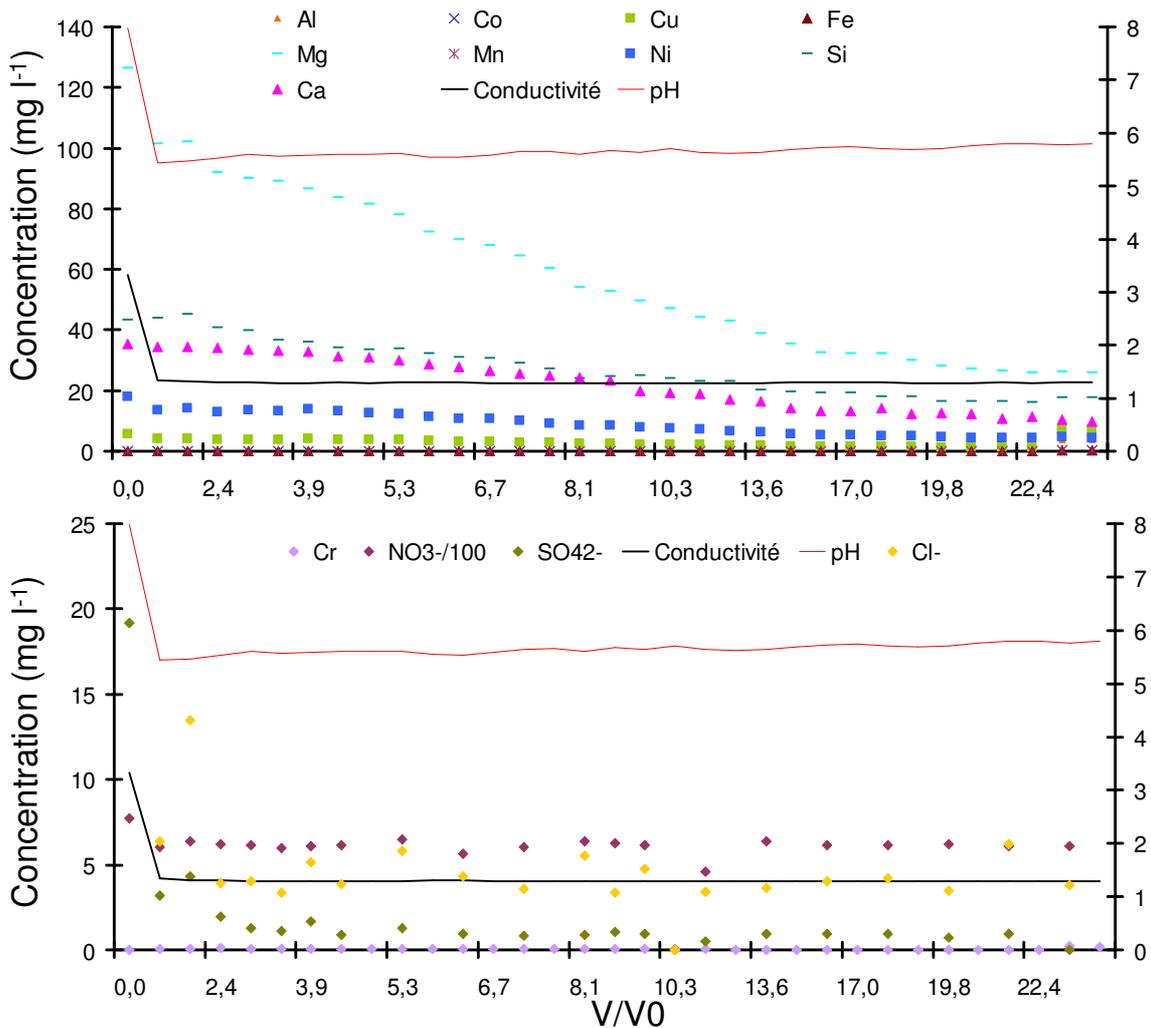


Figure 5-9 : Evolution moyenne de la conductivité, du pH et des concentrations en Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si (a) et des concentrations en Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} (b) en fonction du rapport V/V_0 pendant la phase de prétraitement des colonnes de garniérîte.

- Effet des complexants sur la composition des percolats

L'analyse des percolats des deux colonnes de garniérîte réalisées a permis de quantifier la variation de la quantité d'éléments mobiles en fonction du volume et de la nature du complexant utilisé. Le citrate et l'EDTA ont été injectés dans la colonne de garniérîte à des

valeurs de V/V0 respectives de 23,5 et 29,1. L'équivalent de 9,6 et 19 volumes poreux de citrate et EDTA respectivement ont pu être injectés dans la colonne de garniérîte avant colmatage de la colonne dû au gonflement des smectites, et ce malgré l'ajout de sable (50% en masse) destiné à limiter ce phénomène. Les teneurs maximales observées et le nombre de volumes poreux injectés avant l'analyse de ces teneurs sont présentés dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-4 : Valeurs maximales des concentrations (C en mg l-1) en Ni, Cu, Cr, Mn, Mg, Fe, Al, Si et Co déterminées par l'analyse des percolats de colonne de garniérîte et nombre de volumes poreux de complexants injectés correspondants

	Citrate		EDTA	
	C	Nb V0	C	Nb V0
Ca	62,4 (2P)	6,8	98,4 (2P)	20,2
Ni	365,9	3,6	333,7	4,4
Cu	319,6	2	212,3	2,5
Mg	134 (2P)	6,8	170,7 (2P)	18,2
Fe	32,8 (P)	7,7	43,8 (P)	5,9
Al	35,1 (P)	1,5	32,2 (P)	5,9
Si	40,3 (P)	2	32,2 (P)	8,3
Cr	4,06	7,7	0,4	5,9
Co	6,6	6,8	20,4 (P)	7,8
Mn	5,1	6,8	170,5	7,3

C = Concentration maximale élémentaire mesurée pendant la phase d'injection de citrate et d'EDTA

Nb V0 = Nombre de volumes poreux passés dans la colonne après l'injection de complexant et avant l'obtention de la valeur maximale

(P) = stabilisation de la concentration de l'élément à un palier pendant toute la phase d'injection du complexant.

Dans les deux types de traitements, le cuivre et le nickel sont les éléments qui présentent les plus grandes concentrations dans les percolats des colonnes de garniérîte (Tableau 5-4).

- Mobilisation du nickel et du cuivre

La Figure 5-10 présente l'évolution de la concentration en nickel et en cuivre dans les éluats après l'apport de citrate (a) ou d'EDTA (b). Le citrate entraîne l'augmentation immédiate de la concentration en nickel et en cuivre qui passent respectivement de 5,4 mg l⁻¹ et 1,5 mg l⁻¹ à 382 mg l⁻¹ et 320,5 mg l⁻¹ après l'injection de 3,6 et 1 V0 de citrate à 10mM (Figure 5-10 a). La concentration en Ni reste stable le temps de l'injection de deux volumes poreux de citrate puis diminue pour atteindre 40 mg l⁻¹ à la fin de l'expérience tandis que celle de cuivre diminue rapidement jusqu'à 15,7 mg l⁻¹ en fin de suivi.

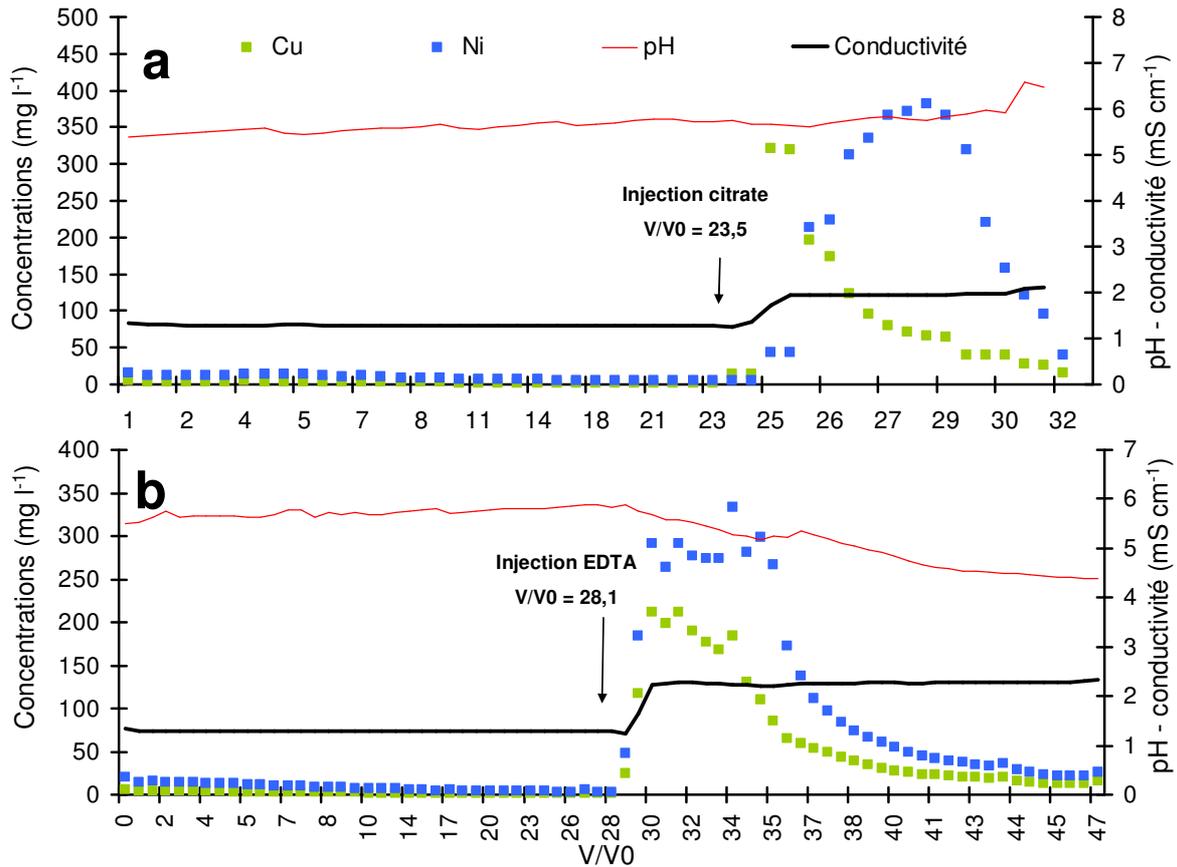


Figure 5-10 : Evolution de la concentration en Ni, Cu, du pH et de la conductivité dans les éluats de colonne de garniérite en présence de citrate (a) ou d'EDTA (b).

Le même type d'évolution est observable avec l'injection d'EDTA dans la colonne de garniérite (Figure 5-10 b). Les concentrations en Ni et Cu augmentent en effet à partir de l'injection de 2 V0 d'EDTA et ce jusqu'à atteindre respectivement 290 mg l⁻¹ et 212 mg l⁻¹. Après l'injection de l'équivalent de respectivement 7 V0 et 6,4 V0 d'EDTA les teneurs en Ni et Cu diminuent jusqu'à des teneurs respectives de 25,4 mg l⁻¹ et 16,5 mg l⁻¹ en fin d'expérience.

- Mobilisation de Mg et Ca

Le Mg et le Ca sont également mobilisés par l'ajout de complexant mais de manière différente que le Ni. En présence de citrate, les concentrations en Mg et Ca marquent un premier pallier de valeurs respectives de 87 mg l⁻¹ et 45,5 mg l⁻¹ entre V/V0 = 24,5 et V/V0 = 28 puis une deuxième augmentation à partir de V/V0 = 28 jusqu'à la fin du suivi (Figure 5-11). Les concentrations en Mg et Ca atteignent respectivement en fin d'expérience 145,3 mg l⁻¹ et 68,3 mg l⁻¹.

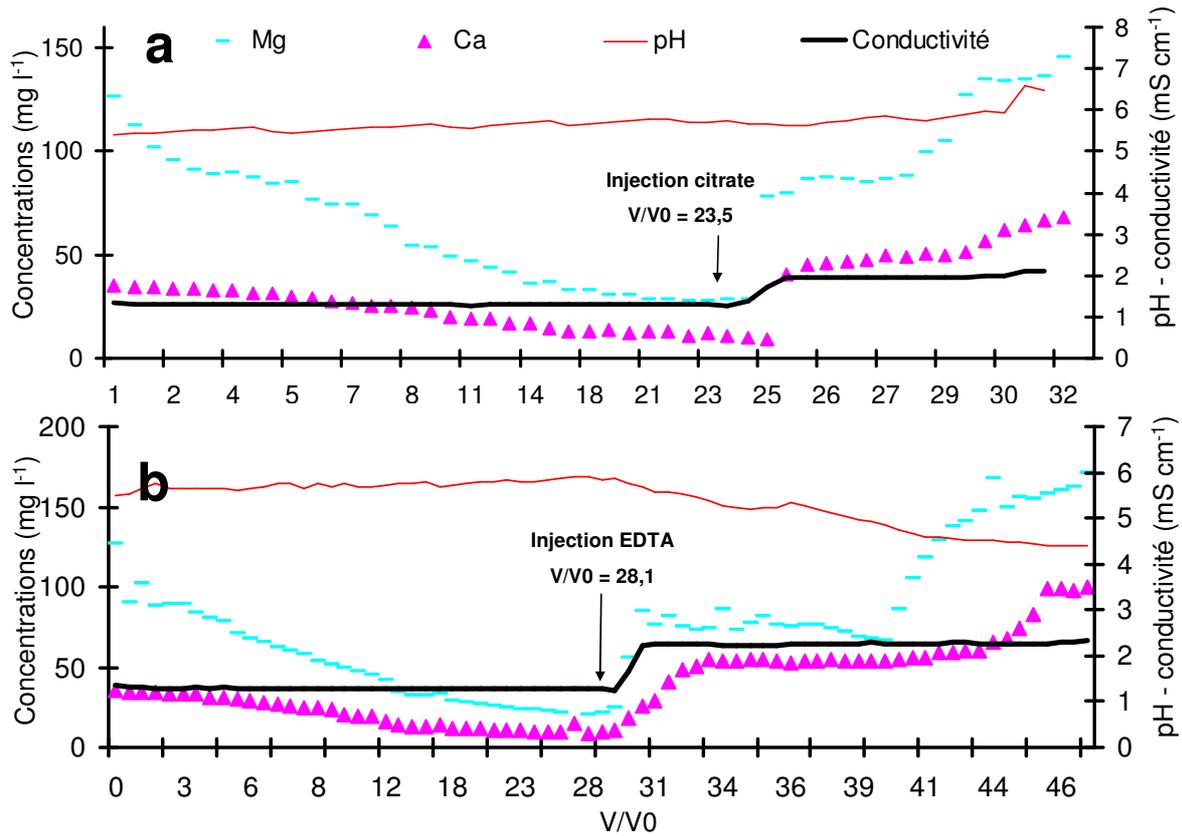


Figure 5-11: Evolution de la conductivité, du pH et de la concentration en Mg et Ca dans les percolats de colonne de garniélite en présence de citrate (a) ou d'EDTA (b)

En présence d'EDTA, les concentrations en Mg et Ca augmentent et atteignent, comme dans le cas du citrate, un premier palier pour des concentrations respectives de 82 mg l⁻¹ et 54 mg l⁻¹ stables jusqu'à V/V0 = 40. Leurs concentrations augmentent ensuite jusqu'à la fin du suivi pour atteindre respectivement 170,7 mg l⁻¹ et 100 mg l⁻¹.

- Mobilisation du Cr, Co et Mn

Les concentrations en Co, Mn et Cr suivent le même type d'évolution dans le traitement au citrate avec une légère augmentation en début d'injection qui s'accroît nettement sur la fin (Figure 5-12 a). En fin de suivi (V/V0 = 30), les concentrations en Co, Mn et Cr atteignent leurs maximums respectifs de 6,6 mg l⁻¹, 5,2 mg l⁻¹ et 4,1 mg l⁻¹.

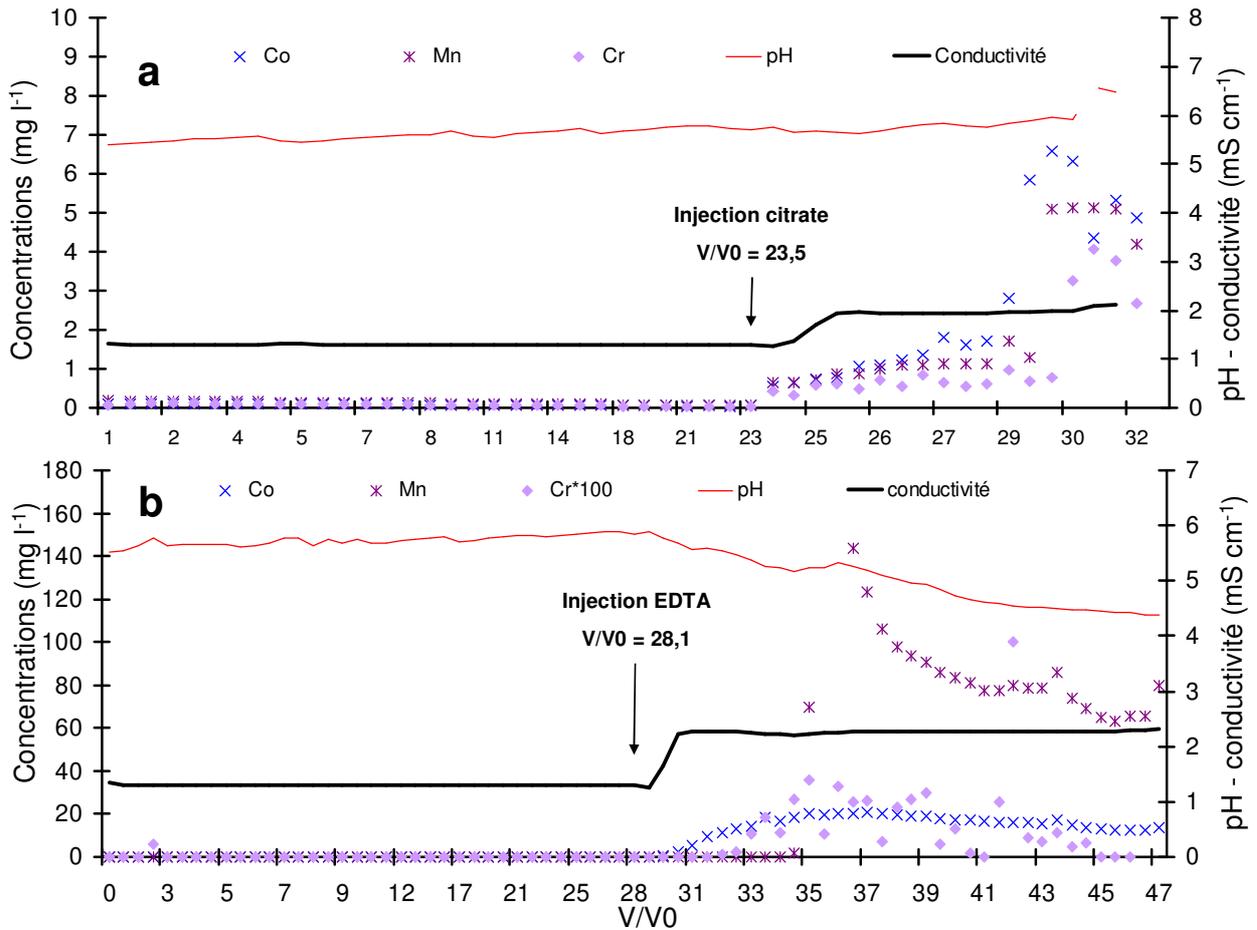


Figure 5-12 : Evolution de la conductivité, du pH et de la concentration en Mn, Co et Cr (Cr*100) dans les percolats de colonne de garniérite en présence de citrate (a) ou d'EDTA (b)

L'EDTA entraîne une augmentation très importante de Mn en solution avec un maximum de 169 mg l⁻¹ après l'injection de 6,4 V0 (Figure 5-12 b). La concentration en Co augmente de façon similaire avec un maximum de 20 mg l⁻¹, qui coïncide avec celui du Mn. Le chrome suit la même évolution mais en concentration faible puisque son maximum, coïncidant avec celui de Mn et Co, est de 0,4 mg l⁻¹. Les concentrations des trois éléments diminuent progressivement en fin d'expérience. Un dosage spectrocrométrique du chromate a montré que la totalité du chrome est présent sous forme de Cr(VI).

- Mobilisation du Si, Al et Fe

La Figure 5-13 présente l'évolution des concentrations en Si, Al et Fe, principaux éléments constitutifs des minéraux de la garnièrite et plus précisément des smectites ferrifères qui la composent. L'ajout de complexant aux systèmes entraîne une nouvelle augmentation de la concentration en Si et la mobilisation de Fe et d'Al. Dans le cas du citrate (Figure 5-13 a), on observe une augmentation simultanée de Si et Al, qui atteignent respectivement 40,8 mg l⁻¹ et 35,1 mg l⁻¹. Puis la concentration en Al diminue tandis que celle de Fe augmente progressivement pour atteindre son maximum de 32,8 mg l⁻¹ après l'injection de 7 V0 de citrate. La concentration en Si reste élevée autour de 40 mg l⁻¹ pendant toute la période d'injection de citrate.

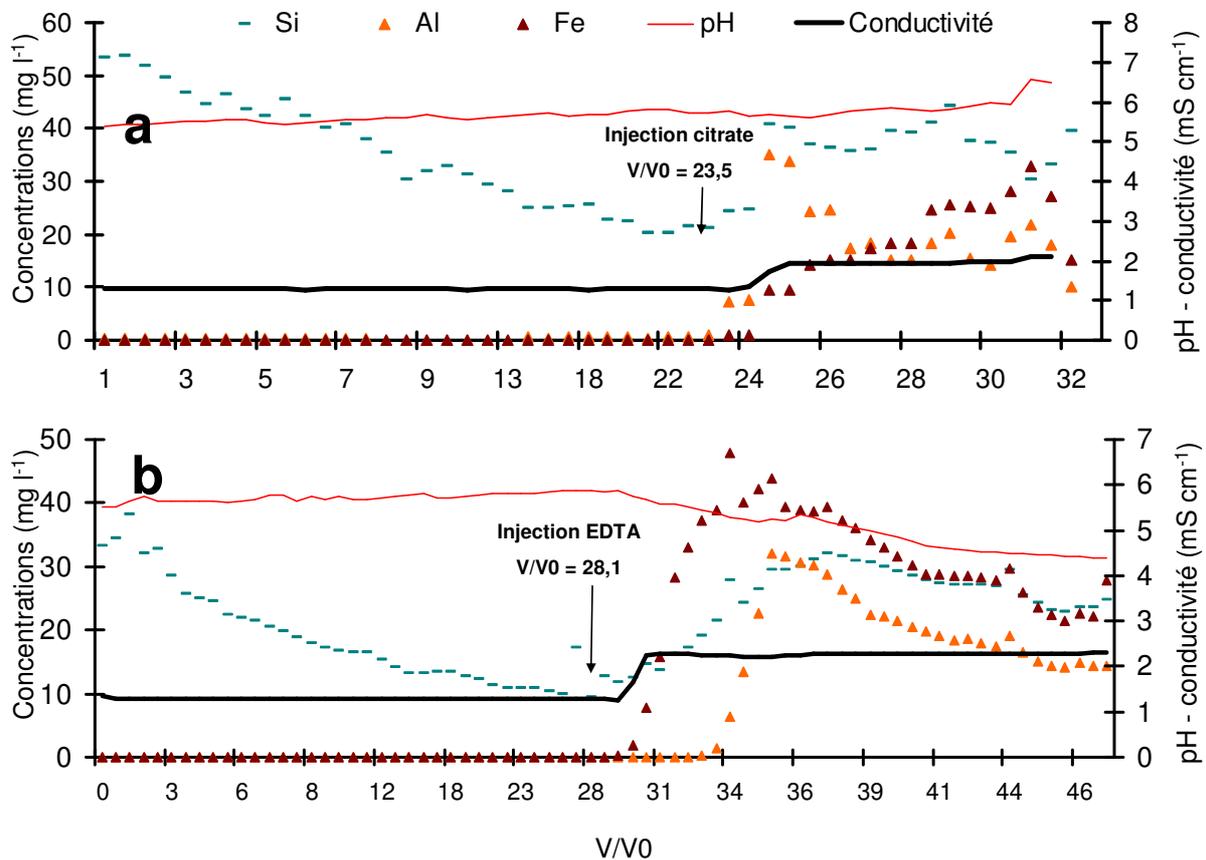


Figure 5-13: Evolution des concentrations en Si Al et Fe dans les eaux de percolation des colonnes de garnièrite en présence de citrate (a) et EDTA (b)

L'injection d'EDTA dans la colonne de garnièrite entraîne l'augmentation simultanée des teneurs de Fe et Si en solution, puis de celle d'Al qui augmente à partir de 4 V0 d'EDTA (Figure 5-13 b). C'est la concentration en Fe qui atteint d'abord son maximum (48 mg l⁻¹ pour

4,4 V0), suivi de celle de l'Al (32,2 mg l⁻¹ pour 5,9 V0) et enfin celle de Si (32,2 mg l⁻¹ pour 8,3 V0).

- Mobilisation des anions

Dans les deux cas, l'ajout de complexant a peu d'impact sur la mobilisation de nitrate dont la concentration reste stable autour de 620 mg l⁻¹ c'est à dire la concentration de la matrice injectée. Le citrate entraîne de légères augmentations simultanées des concentrations en Cl⁻ et SO₄²⁻ (Figure 5-14 a). En fin de suivi, ces concentrations sont respectivement de 2,2 mg l⁻¹ et 4,9 mg l⁻¹.

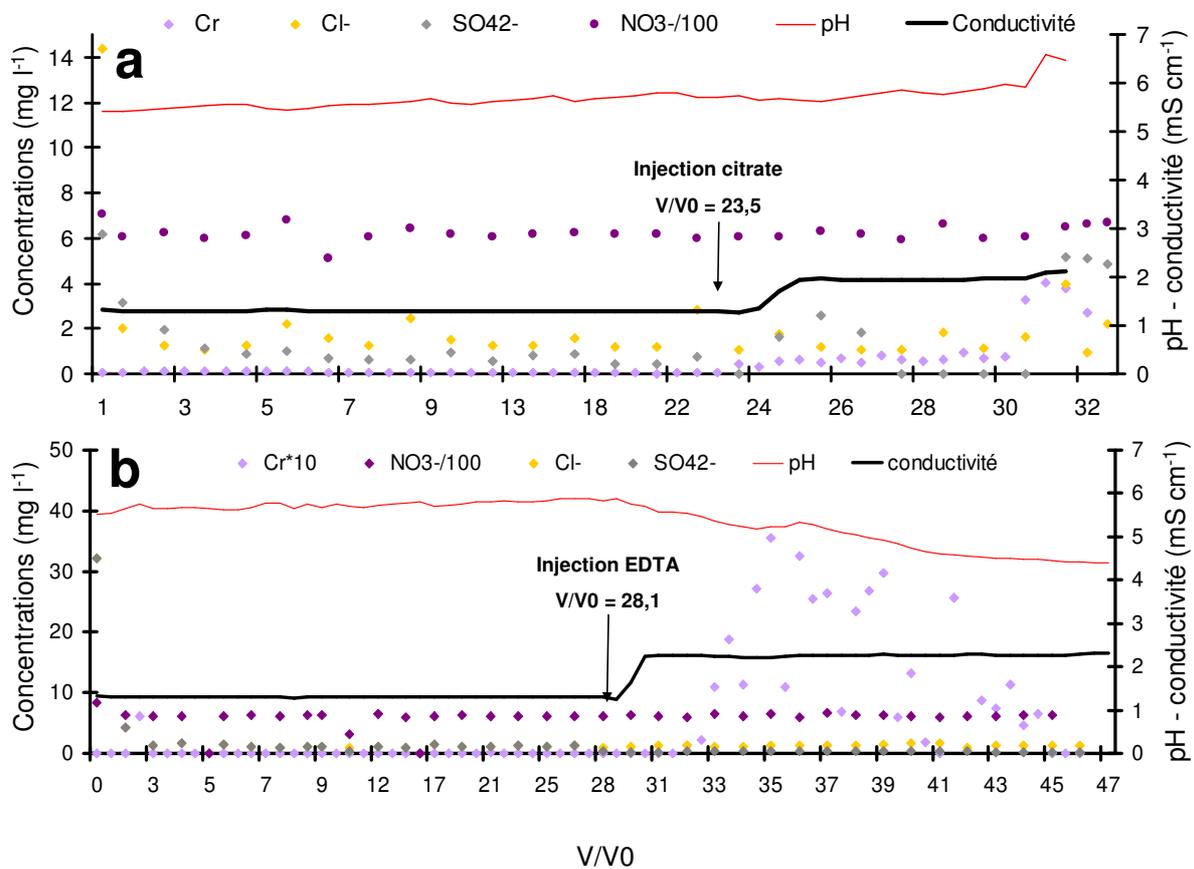


Figure 5-14 : Evolution de la conductivité, du pH et de la concentration en anions CrVI, NO₃⁻, Cl⁻ et SO₄²⁻ dans les percolats de colonne de garnièrite en présence de citrate (a) et d'EDTA (b)

L'EDTA n'entraîne pas de variations notable des concentrations en Cl⁻ et SO₄²⁻ qui présentent des maximums respectifs de 1,6 mg l⁻¹ et 0,4 mg l⁻¹ (Figure 5-14). Si le maximum de concentration de SO₄²⁻ coïncide avec celui de Co, Mn et Cr (V/V0 = 35), celui de Cl⁻ est légèrement décalé (V/V0 = 41).

1.2.3 Discussion sur la réactivité des éléments de la garnièrite en colonne saturée

- Impact du NaNO₃ sur la mobilisation des éléments

Le prétraitement des colonnes de garniérîte avec du NaNO₃ 10 mM entraîne la libération d'une part des cations constitutifs de la CEC de la garniérîte. En effet, 10,3 %, 7,5 %, 9,9 % et 8,9 % des principaux cations de la CEC, respectivement Mg, Ca, Ni et Cu, sont mobilisés pendant cette phase (Tableau 5-5). On remarque que, comme dans le cas de la limonite, les quantités mobilisés en colonne sont plus faibles qu'en suspension ou l'on avait 29,3 %, 25,3 % et 35 % du Mg, Ca et Ni de la CEC respectivement mobilisés. Ceci peut être mis en relation avec une surface de contact plus faible en colonne qu'en suspension et au fait qu'en suspension le gonflement des smectites - et donc la taille de l'espace interfolaire où a lieu l'échange cationique - n'est pas restreint par le rapport solide / solution.

Tableau 5-5 : Bilan molaire des éléments mobilisés de la colonne saturée de garniérîte (40g de garniérîte)

	n_T (a)	n_C (b)	n_{TEC} (c)	n_{TEE} (d)	% CEC (e)	% n_{TEC} (f)	% n_{TEE} (g)	% n_{TC} (% CEC) (h)	% n_{TE} (% CEC) (i)
Ca	2,9 10 ⁻³	2,9 10 ⁻⁴	5,5 10 ⁻⁴	9,2 10 ⁻⁴	7,5	53,2	31,5	14,2 (14,2)	24 (24)
Al	4,5 10 ⁻²	6,8 10 ⁻⁶	1,6 10 ⁻⁴	2,5 10 ⁻⁴	>100	4,3	2,7	0,3 (>100)	0,6 (>100)
Co	4,6 10 ⁻⁴	8,9 10 ⁻⁷	1,1 10 ⁻⁵	1,1 10 ⁻⁴		8,4	0,8	2,3	23,6
Cu	2,5 10 ⁻³	2,5 10 ⁻⁵	3,4 10 ⁻⁴	4,9 10 ⁻⁴	8,9	7,2	5,1	13,8 (>100)	19,4 (>100)
Fe	0,1	3,9 10 ⁻⁷	7,0 10 ⁻⁵	2,3 10 ⁻⁴	9,8	0,6	0,2	0,07 (>100)	0,2 (>100)
Mg	3,3 10 ⁻²	1,3 10 ⁻³	2,2 10 ⁻³	3,2 10 ⁻³	10,3	59,8	40,4	6,6 (17,3)	9,7 (25,6)
Mn	2,3 10 ⁻³	6,9 10 ⁻⁷	9,4 10 ⁻⁶	5 10 ⁻³	8,4	7,3	0,1	0,4 (>100)	22 (>100)
Ni	1,3 10 ⁻²	8,3 10 ⁻⁵	8,2 10 ⁻⁴	1 10 ⁻³	9,9	10,1	8,4	6,5 (98)	7,9 (>100)
Si	0,27	5,2 10 ⁻⁴	9,3 10 ⁻⁴	7,9 10 ⁻⁴		55,4	65,6	0,3	0,3
Cr	8,7 10 ⁻³	4,7 10 ⁻⁷	5,9 10 ⁻⁶	8,6 10 ⁻⁷	>100	7,9	54,4	0,07 (>100)	0,01 (>100)

(a) n_T = nombre de moles d'élément pour 40g de garniérîte

(b) n_C = moyenne des nombre de moles d'élément extraits pendant la phase de prétraitement de la colonne de garniérîte (mol pour 40g)

(c) n_{TEC} = Nombre total de moles d'éléments extrait au citrate (mol pour 40g)

(d) n_{TEE} = Nombre total de moles d'éléments extrait à l'EDTA (mol pour 40g)

(e) % CEC = Pourcentage que représente le nombre de moles extrait pendant la phase de prétraitement par rapport au nombre de moles présent dans la CEC de la garniérîte

(f) % n_{TEC} = Pourcentage que représente le nombre de moles extrait pendant la phase de prétraitement par rapport au nombre de moles total extrait au citrate

(g) % n_{TEE} = Pourcentage que représente le nombre de moles extrait pendant la phase de prétraitement par rapport au nombre de moles total extrait à l'EDTA

(h) % n_{TC} (% CEC) = pourcentage d'élément extrait par le citrate (prétraitement + citrate) par rapport au total présent dans la colonne (pourcentage de la CEC correspondant)

(i) % n_{TE} (% CEC) = pourcentage d'élément extrait par l'EDTA (prétraitement + EDTA) par rapport au total présent dans la colonne (pourcentage de la CEC correspondant)

Les quantités de Ca et Mg mobilisées pendant la phase de prétraitement sont élevées par rapport aux teneurs extraites par le citrate ($\% n_{TEC} = 53,2\%$ et $59,8\%$ respectivement, Tableau 5-5). La complexation de sphère externe de ces éléments sur les smectites explique que l'échange d'ion avec le Na^+ soit presque aussi efficace que les complexants.

La teneur de silice pendant la phase de prétraitement est importante ($n_C = 5,2 \cdot 10^{-4}$), mais la solution filtrée reste trouble (suspension), ce qui peut indiquer la présence de colloïdes de smectite. La présence de Co, Al, Mn et Fe dans ces premiers percolats pourrait être associée à cette fraction colloïdale, ces éléments étant présents dans les smectites (Chapitre III), alors qu'ils sont soit insolubles à $pH = 6$ (Al et FeIII), soit en très faible concentration dans la CEC (Mn, Co, Al et Fe). Toutefois, il est également possible qu'une part de ces éléments provienne soit de la dissolution de diopside ou de talc, ou de la dissociation de complexes de SI à la surface des oxydes de manganèse, la présence de ces trois phases au sein de la garniériste ayant été mise en évidence (Chapitre III).

- Impact des complexants sur la mobilisation des cations de la CEC

L'ajout de complexants aux systèmes entraîne une augmentation des concentrations des percolats, notamment avec l'EDTA, du fait de constantes de complexation généralement plus élevées pour l'EDTA que pour le citrate (Annexe 2).

Le citrate extrait principalement les cations de la CEC de la garniériste. La totalité du Cu et la quasi-totalité du nickel de la CEC (Tableau 5-5) se retrouvent dans les percolats, ce qui représente respectivement $13,8 \%$ et $6,5 \%$ du total de ces éléments présent dans la colonne. Le Mg et le Ca sont mobilisés en plus faibles proportions ce qui peut être mis en relation avec les constantes de complexation citrate-Mg ($\log(K) = 12,2$) et citrate-Ca ($\log(K) = 12,3$) plus faibles que celles du nickel ($\log(K) = 14,9$) et du cuivre ($\log(K) = 13,2$) avec ce complexant. L'EDTA mobilise la totalité du nickel et du cuivre échangeables ainsi qu'une part plus importante du Mg ($25,6\%$ du Mg échangeable) et du Ca (24% du Ca échangeable).

- Impact des complexants sur la dissolution des phases minérales

On a pu mettre en évidence que les teneurs extraites de Ni et Cu par les complexants étaient supérieures ou égales aux teneurs échangeables de la CEC. Comme dans le cas de l'étude en suspension, les quantités supplémentaires en Cu et Ni en solution pourraient ainsi provenir de la dissolution des phases minérales présentes dans la garniériste.

L'injection de complexant dans la colonne de garniériste entraîne une augmentation des concentrations en Si et Mn en présence d'EDTA et uniquement en Si en présence de citrate.

L'augmentation de Si est simultanée avec celle du Fe dans les deux types de traitements ce qui renforce l'hypothèse que le Si provienne de la dissolution des feuillets de smectite. Ceci est en accord avec les études menées par Golubev (2006) sur l'effet de complexants sur le

taux de dissolution des smectites. Cependant, en présence de citrate la concentration en Al augmente dès l'ajout de citrate pour atteindre son maximum pour 1,6 V0 de citrate injectés puis diminue alors que la concentration en Fe augmente progressivement jusqu'à la fin de l'injection. L'examen des constantes d'affinité du citrate pour l'Al et le Fe (respectivement $\max \log(K) = 14,8$ et $\max \log(K) = 14,4$, Annexe 2) ne permet pas de conclure à une affinité plus forte du citrate pour l'Al que pour le Fe.

En présence d'EDTA on observe l'augmentation simultanée des concentrations en Si et Fe alors que celle d'Al augmente légèrement plus tard. Comme dans le cas de la limonite, l'étude de la cinétique de désorption du manganèse de la garniériste a montré une augmentation plus rapide et plus importante du Mn en solution en présence d'EDTA qu'en présence de citrate (Figure 5-15). Ceci est en accord avec les résultats observés en colonne puisque dans le cas d'injection d'EDTA la concentration en Mn augmente de manière plus rapide et plus importante qu'en présence de citrate pour atteindre des maximums respectifs de $143,4 \text{ mg l}^{-1}$ et $5,1 \text{ mg l}^{-1}$. La libération de Co (23,6 % du cobalt total présent dans la colonne de garniériste dans le cas du traitement à l'EDTA) et de chrome (VI) semble associée à cette libération de Mn dans les deux cas. Une part du nickel, du Fe et de l'Al mobilisés pourrait également provenir de la dissolution de ces oxydes bien qu'il soit complexe de différencier la part mobilisée à partir des smectites de celle mobilisée à partir des oxydes de manganèse. Plusieurs études ont montré que les oxydes de manganèse pouvaient contenir du Co, du Ni et du Cr mais également de 7,3 At. % de Fe 11,9 At. % d'Al (Manceau *et al.* 2000; Quantin *et al.* 2002)

Ainsi, si l'on considère d'une part que les deux complexants ont des effets similaires sur les smectites et d'autre part que le citrate, à un pH proche de la neutralité, ne dissout pas les oxydes de manganèse, on peut ainsi penser que l'Al supplémentaire mobilisé par l'EDTA provient de la dissolution des oxydes de manganèse.

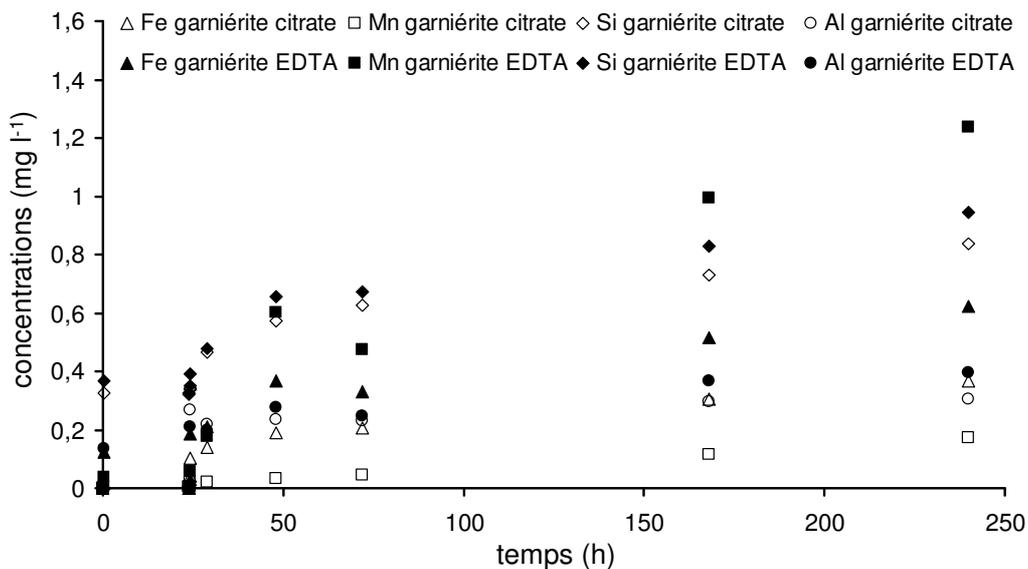


Figure 5-15 : Suivi des cinétiques de désorption d'Al, Fe, Mn et Si de la garniérinite en présence de citrate et d'EDTA

Finalelement les processus mis en évidence en suspension pour expliquer la mobilisation de Ni dans la garniérinite sont également applicables en colonne saturée. En effet, on observe une première mobilisation de Ni échangeable mobilisable par l'échange avec le sodium injecté. L'ajout de complexants aux systèmes entraîne ensuite la mobilisation du reste du Ni localisé dans l'espace interfoliaire des smectites ainsi que la dissolution des smectites et des oxydes de manganèse libérant le Ni en substitution dans le squelette de ces minéraux.

L'expérience en colonne saturée a cependant mis en évidence des mobilisations différentes des éléments constitutifs des phases minérales de la garniérinite (principalement pour l'Al) en fonction du complexant utilisé. Ces différences peuvent être mises en relation soit avec des phénomènes de réadsorption des complexes formés soit par la dissolution d'oxydes de manganèse riches en Al (lithiophorite–asbolane,(Quantin et al. 2002)).

2. Mobilisation du nickel en colonne insaturée

2.1 Limonite

2.1.1 Mobilisation des éléments constitutifs de la limonite en conditions insaturées

- Phase de conditionnement des colonnes et dynamique de l'eau

Deux types de colonnes ont été réalisées afin de pouvoir étudier, d'une part l'influence de l'apport d'EDTA seul la mobilisation des éléments (colonnes LIM_{EDTA}), et d'autre part l'influence de l'ajout d'EDTA après celui de citrate (colonnes LIM_{CIT+EDTA}). Les colonnes ont été préalablement mises à saturer afin de limiter l'occurrence d'écoulements préférentiels lors de l'arrosage des colonnes.

Après saturation, les cylindres ont été placés sur les flacons de récupération des percolats et arrosés chaque jour à heure fixe avec 5 ml de solution.

Le Tableau 5-6 présente les concentrations moyennes mesurées en solution dans les colonnes LIM_{EDTA} et LIM_{CIT+EDTA} en sachant que pour les colonnes LIM_{CIT+EDTA} de l'eau a été injectée avant l'injection de NaNO₃ tandis que seul du NaNO₃ a été injecté dans les colonnes LIM_{EDTA} (cf chapitre II). Dans les deux types de colonnes, Ca, Mg, Ni et Si sont les éléments présentant les plus importantes concentrations dans les premiers percolats. Dans l'eau, les concentrations en Ca, Mg et Si diminuent rapidement tandis qu'en présence de NaNO₃, ces teneurs restent constantes. Mis a part une mobilisation de Ca légèrement plus importante que dans les colonnes LIM_{CIT+EDTA}, les concentrations des deux types de colonnes sont similaires (Tableau 5-6). La concentration en Ni a tendance à augmenter lors de l'ajout d'eau puis elle reste constante en présence de NaNO₃.

Tableau 5-6 : Concentrations maximales élémentaires (mg l⁻¹) observées en solution et tendance d'évolution de ces concentrations (A = augmentation, D = diminution, C = constante) pendant la phase de conditionnement des colonnes de limonite

	LIM _{CIT+EDTA}		LIM _{EDTA}
	Eau	NaNO ₃	NaNO ₃
Al	0,00	0,00	0,00
Ca	0,55 (D)	0,63 (C)	1,3 (C)
Co	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,1 (A)	0,1 (A)
Cu	0,00	0,00	0,03 (C)
Fe	0,00	0,00	0,00
Mg	0,45 (D)	0,07 (C)	0,1 (C)
Mn	0,00	0,00	0,00
Ni	0,07 (A)	0,06 (C)	0,04 (C)
Si	0,3 (D)	0,3 (C)	0,4 (C)

Les concentrations en Al, Co, Cu, Fe et Mn restent inférieures aux limites de détection de ces éléments.

- Effet des complexants sur la dynamique des éléments en conditions insaturées

- Mobilisation de Ca, Co, Cu, Mg et Ni

Le citrate ne semble pas avoir d'effet sur la mobilité du Ca, Co, Cu, Mg et Ni avec des concentrations en solution inférieures à 0,1 mg l⁻¹ pendant toute la phase d'injection de citrate (Figure 5-16a). L'injection d'EDTA après celle de citrate entraîne la mobilisation simultanée de Cu (1,5 % du cuivre total), Ni, Mg et Ca qui atteignent des concentrations respectives de 7 mg l⁻¹, 2,6 mg l⁻¹, 5 mg l⁻¹ et 2,5 mg l⁻¹ puis diminuent à la fin de l'injection d'EDTA. La concentration en Co commence à augmenter après 2V0 d'EDTA injectés et augmente jusqu'à la fin de l'injection pour atteindre 1mg l⁻¹.

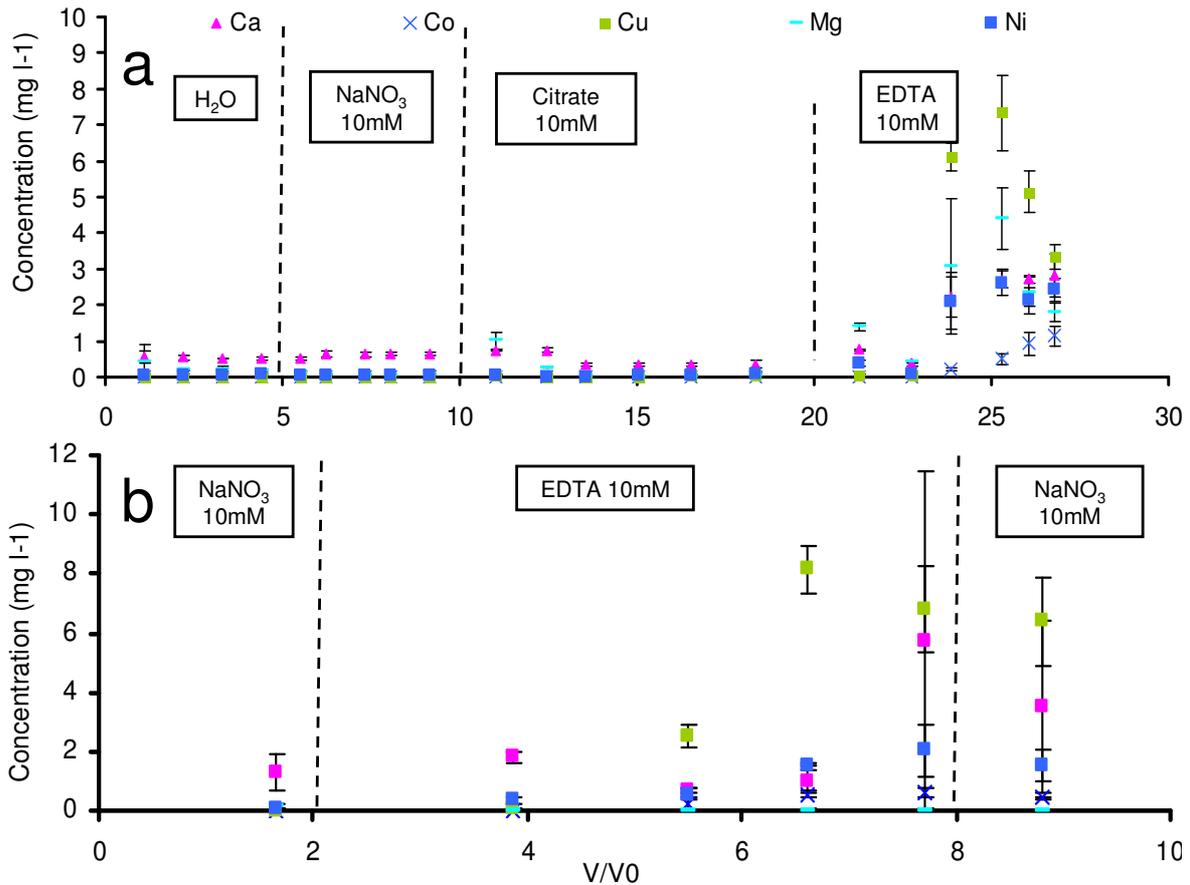


Figure 5-16 : Evolution des concentrations en Ca, Co, Cu, Mg, Mn et Cr(VI) dans les colonnes de limonite en présence de citrate puis d'EDTA (a) et en présence d'EDTA seul (a).

L'ajout d'EDTA directement au système entraîne une mobilisation progressive de Ni dont la concentration augmente pour atteindre 2 mg l^{-1} en fin d'experimentation (Figure 5-16 b). Le Cu est mobilisé de manière similaire après l'ajout direct d'EDTA ou après l'apport préalable de citrate, avec 1,6 % du cuivre total mobilisé par ce complexant. Les concentrations en Ca, Mg et Co augmentent également en fin d'injection d'EDTA avec pour le Ca une teneur en solution de $5,7 \text{ mg l}^{-1}$ (Figure 5-16 b) supérieure à celle mobilisée par l'ajout l'EDTA après le citrate. Au contraire les teneurs en Co et surtout Mg mobilisées sont plus faibles dans le cas d'ajout d'EDTA seul (Figure 5-16 b).

-Mobilisation de Cr

L'injection de citrate dans la colonne de limonite entraîne principalement la mobilisation de Cr sous forme de chromate dont la concentration augmente jusqu'à 320 mg l^{-1} après l'ajout de 4 V0 de citrate. La concentration en Cr diminue ensuite jusqu'à la fin du suivi et ce malgré l'ajout d'EDTA (Figure 5-17 a).

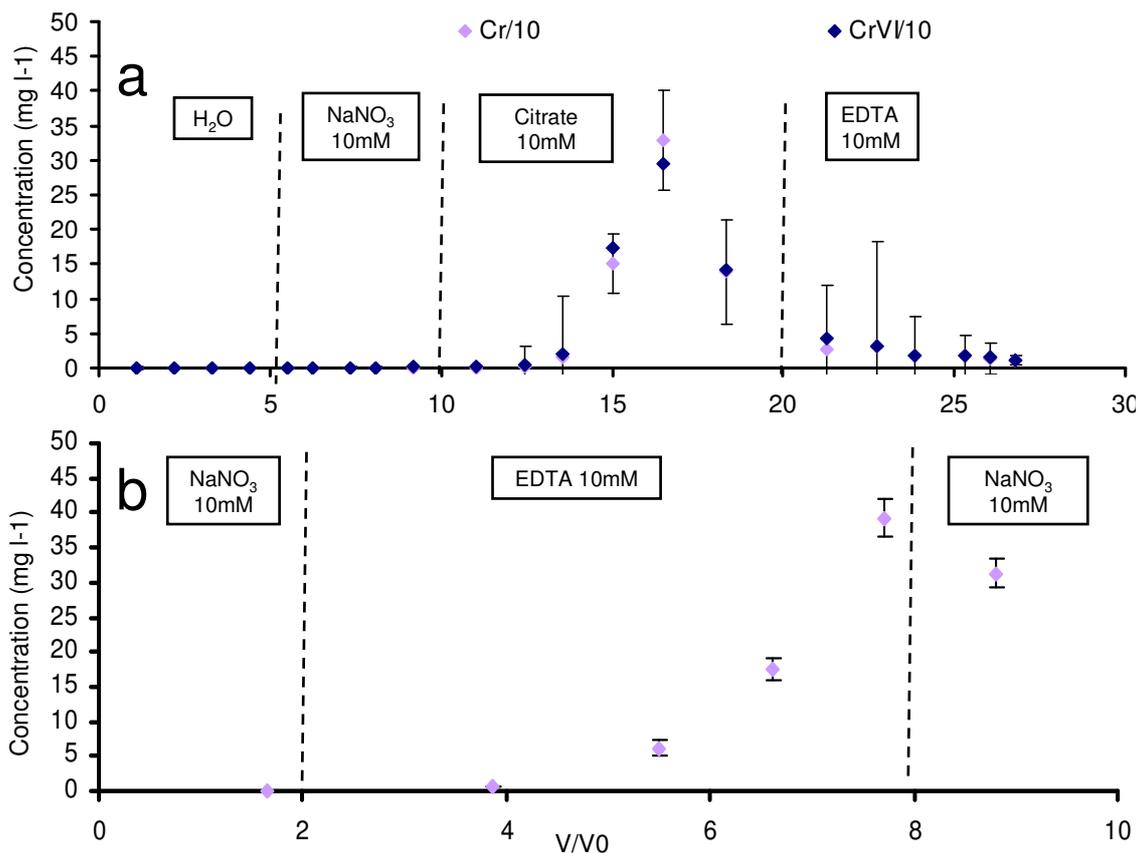


Figure 5-17 : Evolution des concentrations en Cr dans les colonnes de limonite en présence de citrate puis d'EDTA (a) et en présence d'EDTA seul (a).

L'injection directe d'EDTA à la colonne de limonite entraîne également la mobilisation de Cr(VI) mais en concentrations plus faibles puisque le maximum atteint 40mg l⁻¹ (Figure 5-17 b).

-Mobilisation de Fe, Al, Si et Mn

L'injection de citrate n'entraîne qu'une très faible mobilisation de Fe et Al avec des concentrations inférieures à 0,3 mg l⁻¹. Ce n'est qu'après l'ajout d'EDTA que les concentrations en Fe et Al augmentent pour atteindre respectivement 20 mg l⁻¹ et 60mg l⁻¹ (Figure 5-18 b). Dans le cas d'injection directe d'EDTA, les concentrations en Fe et Al sont plus importantes puisqu'elles atteignent respectivement 33 mg l⁻¹ et 88 mg l⁻¹ (Figure 5-18 b). La concentration en Mn augmente légèrement dans les deux derniers échantillonnages en présence d'EDTA seul (Figure 5-18 b).

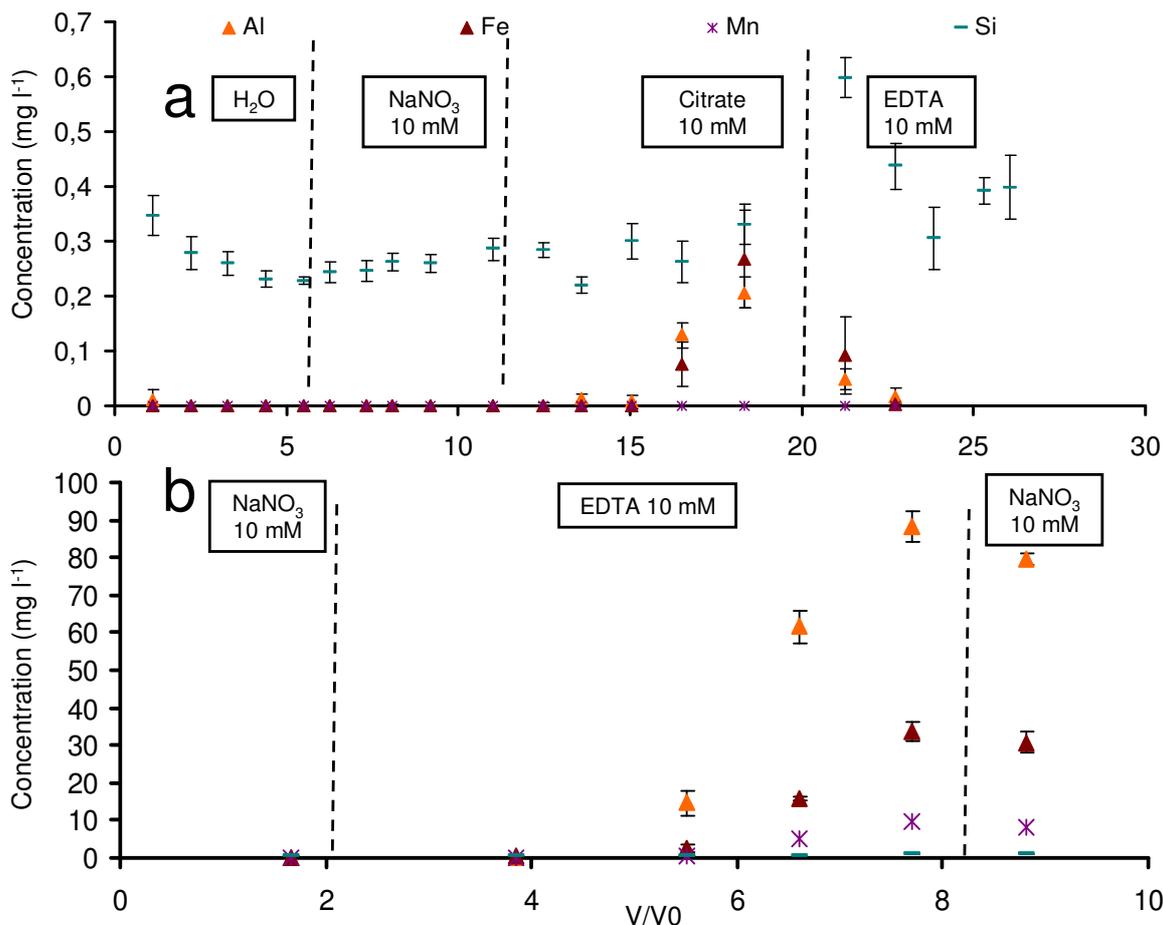


Figure 5-18 : Evolution des concentrations en Al, Fe Mn et Si dans les colonnes de limonite en présence de citrate puis d'EDTA (a) et en présence d'EDTA seul (a).

La concentration en Mn reste nulle pendant la phase d'injection de citrate et augmente pour atteindre la même concentration que le Fe après l'ajout d'EDTA. L'ajout d'EDTA directement aux colonnes de limonite entraîne une augmentation progressive de la concentration en Mn qui atteint 9,7 mg l⁻¹ à la fin de l'injection d'EDTA.

La concentration en Si reste constante à 0,3 mg l⁻¹ dans les colonnes LIM_{CIT+EDTA} après l'ajout de citrate et n'augmente qu'à l'ajout d'EDTA pour atteindre 0,6 mg l⁻¹. Dans les colonnes LIM_{EDTA}, la concentration en silice augmente progressivement pour atteindre 0,5 mg l⁻¹ à la fin de l'injection d'EDTA.

2.1.2 Discussion sur la mobilisation des éléments dans la limonite en régime insaturé

- Comparaison des éléments mobilisés en conditions saturées et insaturées

Les quantités totales mobilisées en régime insaturé par rapport aux quantités totales présentes, sont comparables avec celles du régime saturé. Excepté pour le Cu et l'Al, les quantités d'éléments mobilisés sont plus importantes après apport des deux complexants qu'après EDTA seul. Ceci peut être mis en relation avec la durée des expériences, les colonnes LIM_{EDTA} ayant été suivies pendant 12 jours contre 37 jours pour les colonnes LIM_{CIT+EDTA}. Comme pour les colonnes insaturées, la mobilisation dans les colonnes saturées peut être reliée avec :

- la mobilisation initiale de Ca, Mg, Si et Ni pendant la phase de prétraitement des colonnes pouvant être attribuée soit à la destruction de complexes de sphère interne à la surface des oxydes (Ca, Mg et Ni), soit à la dissolution de diopside (Si, Ca, Mg et Ni) ou de talc (Mg, Si, Ni).

- la forte et rapide mobilisation de Cr(VI) après l'ajout de citrate (Tableau 5-7) suite à la complexation du citrate à la surface des oxydes provoquant la désorption du Cr(VI).

- la mobilisation de Ni, Cu, Fe, Al, Mn et Co suite à la dissolution des oxydes de fer et de manganèse par les complexants (Tableau 5-7).

Tableau 5-7 : Bilan molaire des éléments mobilisés de la colonne insaturée de limonite

	Ca	Al	Co	Cu	Fe
n_{TLIMCIT+EDTA} (a)	4,73 10 ⁻⁶	7,00 10 ⁻⁵	5,20 10 ⁻⁷	4,00 10 ⁻⁶	1,07 10 ⁻⁵
% n_{TOT} (b)	2,2	0,37	0,49	1,48	0,01
n_{TLIMEDTA} (c)	4,80 10 ⁻⁶	1,07 10 ⁻⁴	3,54 10 ⁻⁷	4,33 10 ⁻⁶	1,81 10 ⁻⁵
% n_{TOT} (b)	2,2	0,57	0,34	1,60	0,01
	Mg	Mn	Ni	Si	Cr
n_{TLIMCIT+EDTA} (a)	6,9 10 ⁻⁶	8,96 10 ⁻⁶	1,90 10 ⁻⁶	2,49 10 ⁻⁶	1,71 10 ⁻⁴
% n_{TOT} (b)	0,1	0,47	0,1	0,03	1,27
n_{TLIMEDTA} (c)	1,03 10 ⁻⁷	5,08 10 ⁻⁶	1,27 10 ⁻⁶	1,57 10 ⁻⁶	2,23 10 ⁻⁵
% n_{TOT} (b)	0,001	0,27	0,06	0,02	0,17

(a) **n_{TLIMCIT+EDTA}** = nombre de moles d'élément extrait par l'ajout de citrate et d'EDTA pour 15g de limonite

(b) **% n_{TOT}** = Pourcentage que représente le nombre de moles extraits par le citrate et l'EDTA par rapport au nombre de moles total présent dans la colonne

(c) **n_{TLIMEDTA}** = nombre de moles d'élément extrait par d'EDTA pour 15g de limonite

La principale différence entre régimes saturé et insaturé est qu'en présence de citrate on a uniquement la mobilisation de Cr sans variation de celle de Cu et d'Al comme observé en

conditions saturées. Ceci pourrait indiquer que le Cu et l'Al mobilisés en conditions saturées sont issus de la dissolution des oxydes et ne proviennent pas de complexes de SI à la surface de ceux-ci. Dans ce cas, la dissolution des phases minérales serait plus lente en conditions insaturées à cause d'une surface de contact plus réduite entre complexants et surface. On peut également penser que le citrate mobilise effectivement du Cu et de l'Al mais qu'en conditions insaturées, les complexes formés sont plus facilement réadsorbés à la surface des oxydes.

- Impact du citrate sur la mobilisation des éléments par l'EDTA

Les teneurs extraites par l'EDTA après l'injection de citrate sont légèrement plus faibles que celles extraites par l'EDTA seul (Tableau 5-8). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'ajout préalable de citrate va mobiliser une part des éléments mobilisables par l'EDTA.

Tableau 5-8 : Comparaison des teneurs extraites par l'EDTA dans les colonnes LIM_{CIT+EDTA} (ajout préalable de citrate) et LIM_{EDTA}.

	Ca	Al	Co	Cu	Fe
LIM_{CIT+EDTA}					
n_T EDTA (a)	2,95 10 ⁻⁶	6,99 10 ⁻⁵	5,11 10 ⁻⁷	3,95 10 ⁻⁶	1,06 10 ⁻⁵
% n_T (b)	1,38	0,37	0,48	1,46	0,01
% n_{Tex} (c)	62,36	99,77	99,21	98,97	99,39
LIM_{EDTA}					
n_T EDTA (a)	4,75 10 ⁻⁶	1,07 10 ⁻⁴	3,54 10 ⁻⁷	4,33 10 ⁻⁶	1,81 10 ⁻⁵
% n_T (b)	3,33	0,86	0,50	2,41	0,02
LIM_{CIT+EDTA}					
	Mg	Mn	Ni	Si	Cr
LIM_{CIT+EDTA}					
n_T EDTA (a)	5,56 10 ⁻⁶	8,96 10 ⁻⁶	1,81 10 ⁻⁶	9,80 10 ⁻⁷	1,38 10 ⁻⁵
% n_T (b)	0,08	0,47	0,09	0,01	0,10
% n_{Tex} (c)	81,12	100,00	93,44	39,42	8,03
LIM_{EDTA}					
n_T EDTA (a)	1,03 10 ⁻⁷	5,08 10 ⁻⁶	1,27 10 ⁻⁶	1,57 10 ⁻⁶	2,23 10 ⁻⁵
% n_T (b)	0,00	0,40	0,10	0,03	0,25

- (a) **n_T EDTA** = nombre total de moles extrait par l'EDTA
- (b) **% n_T** = pourcentage que représente le nombre de moles extrait par l'EDTA par rapport au nombre de moles total de moles présent dans la colonne
- (c) **% n_{Tex}** = pourcentage que représente le nombre de moles extrait par l'EDTA par rapport au nombre de moles total de moles extrait

Cependant, dans les colonnes LIM_{CIT+EDTA} (avec ajout de citrate avant celui d'EDTA), c'est l'EDTA qui mobilise la quasi-totalité de l'Al, du Cu, du Fe, du Mg, du Mn et du Ni. Ceci peut s'expliquer par un début de dissolution des oxydes pendant la phase d'injection de citrate qui se prolonge et s'intensifie à l'ajout d'EDTA. Dans ce sens on peut observer que la teneur en Mn extraite par l'EDTA après ajout de citrate est supérieure à celle extraite par l'EDTA seul (Tableau 5-8) ce qui atteste d'un début de dissolution de ces oxydes par le citrate.

2.2 Garniérite

2.2.1 Mobilisation des éléments constitutifs des matériaux en conditions insaturées

- Phase de conditionnement des colonnes et dynamique de l'eau

Comme pour la limonite, deux types de colonnes ont été réalisées pour la garniérite. Une première série pour étudier l'impact de l'ajout d'EDTA après celui de citrate ($GAR_{CIT+EDTA}$) et une deuxième série pour étudier l'effet de l'EDTA seul (GAR_{EDTA}). Les colonnes ont été préalablement mises à saturer afin de limiter l'occurrence d'écoulements préférentiels lors de l'arrosage des colonnes. Le volume poral de la garniérite a été mesuré après saturation et a donné une valeur de $0,8 \text{ ml g}^{-1}$ soit une valeur légèrement supérieure à celle calculée sur colonne saturée ($0,7 \text{ ml g}^{-1}$). Cette différence de valeur peut être due à une différence de tassement entre les deux types de colonnes. Après saturation, les cylindres ont été placés sur des flacons de récupération des percolats et arrosés chaque jour à heure fixe par 5ml de solution.

Le Tableau 5-9 présente les concentrations moyennes maximales mesurées en solution dans les colonnes GAR_{EDTA} et $GAR_{CIT+EDTA}$ en sachant que pour les colonnes $GAR_{CIT+EDTA}$ de l'eau a été injectée avant l'injection de NaNO_3 tandis que seul du NaNO_3 a été injecté dans les colonnes GAR_{EDTA} (cf chapitre II). Après l'ajout d'eau aux colonnes, les principaux éléments présents dans les percolats sont Si, Mg, Ca et Ni dont les concentrations diminuent au fur et à mesure de l'injection d'eau. Les premiers percolats des colonnes $GAR_{CIT+EDTA}$ présentent également du Fe, de l'Al, du Cu et du Cr en concentrations plus faibles (Tableau 5-9). L'ajout de NaNO_3 entraîne une mobilisation secondaire de Si, Mg, Ca et Ni dont les concentrations atteignent respectivement $20,78 \text{ mg l}^{-1}$, $31,41 \text{ mg l}^{-1}$, $4,70 \text{ mg l}^{-1}$ et $15,43 \text{ mg l}^{-1}$ et la mobilisation de Co et Mn en concentrations plus faibles (Tableau 5-9).

Tableau 5-9 : Concentrations maximales élémentaires observées en solution et tendance d'évolution de ces concentrations (A = augmentation, D = diminution, C = constante) pendant la phase de conditionnement des colonnes de garniériste

		Al	Ca	Co	Cr	Cu
GAR_{CIT+EDTA}	Eau	0,19 (A)	2,1 (D)	0	0,2 (C)	0,17 (D)
	NaNO₃	0,19 (C)	4,70 (C)	0,08 (A)	0,03 (C)	3,21 (C)
GAR_{EDTA}	NaNO₃	0	4,65 (A)	0	0,20 (C)	0,22 (A)
		Fe	Mg	Mn	Ni	Si
GAR_{CIT+EDTA}	Eau	0,6 (A)	5,22 (D)	0	0,8 (D)	24,00 (C)
	NaNO₃	0	31,41 (C)	0,19 (A)	15,43 (A)	20,78 (D)
GAR_{EDTA}	NaNO₃	0,20 (A)	5,65 (A)	0	0,95 (A)	21,33 (D)

L'ajout de NaNO₃ directement dans les colonnes GAR_{EDTA} entraîne la mobilisation des mêmes éléments mais en concentrations plus faibles. On remarque que, contrairement aux percolats des colonnes GAR_{CIT+EDTA}, les concentrations en Si, Mg, Ca et Ni augmentent encore au moment de l'injection d'EDTA dans les colonnes GAR_{EDTA}.

- Effet des complexants sur la mobilisation des éléments en conditions insaturées

-Mobilisation de Ca, Cu, Mg et Ni

L'ajout de citrate dans les colonnes GAR_{CIT+EDTA} entraîne la mobilisation de Cu dès l'injection de 3V0 de citrate, puis de Ni, Mg et Ca après l'injection de 4 V0 de citrate (Figure 5-19 a). La concentration en Cu atteint 322 mg l⁻¹ puis diminue ensuite malgré l'ajout de citrate. Les concentrations en Ni, Mg et Ca augmentent jusqu'à la fin de l'injection de citrate pour atteindre 573,5 mg l⁻¹, 118,0 mg l⁻¹ et 26,9 mg l⁻¹ respectivement.

L'ajout d'EDTA à la suite du citrate dans la garniériste entraîne une seconde mobilisation de Ni, Cu, Mg et Ca dont les concentrations atteignent respectivement 591,4 mg l⁻¹, 214,9 mg l⁻¹, 189,3 mg l⁻¹ et 93,4 mg l⁻¹ à la fin de l'injection.

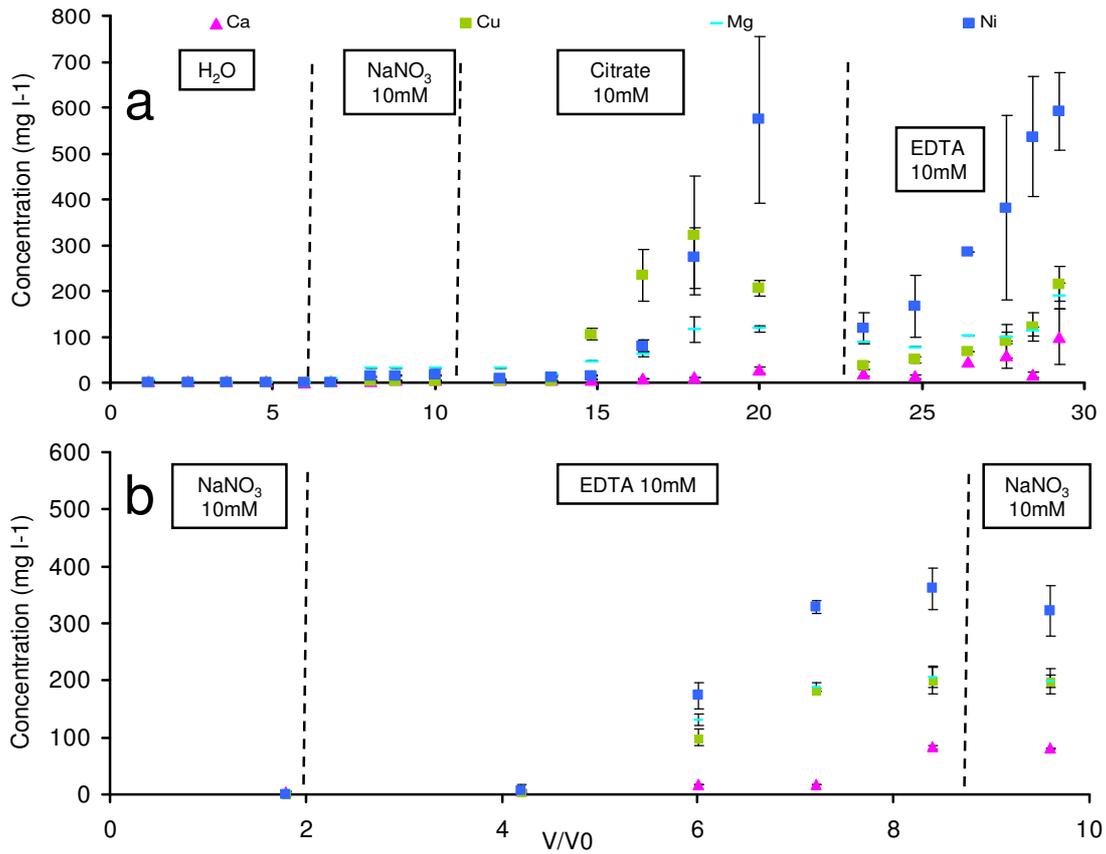


Figure 5-19 : Evolution de la concentration en Ca, Cu, Mg et Ni dans les percolats de colonne de garniërite en présence de citrate puis d'EDTA (a) ou en présence d'EDTA seul (b).

L'ajout direct d'EDTA aux colonnes de garniërite mobilise majoritairement du nickel qui présente une concentration de 361,4 mg l⁻¹ après l'injection de 7 V₀ d'EDTA (Figure 5-19 b). Les concentrations en Mg, Cu et Ca augmentent également dans les percolats des colonnes GAR_{EDTA} et atteignent des maximums respectifs en fin d'injection de complexant de 205,4 mg l⁻¹, 201,5 mg l⁻¹ et 83,5 mg l⁻¹.

-Mobilisation de Mn, Co et Cr

L'injection de citrate dans les colonnes GAR_{CIT+EDTA} entraîne une augmentation simultanée des concentrations en Mn, Co et Cr qui passent respectivement de 0,2 mg l⁻¹ à 0,8 mg l⁻¹, 0,1 mg l⁻¹ à 1,3 mg l⁻¹ et 0,03 mg l⁻¹ à 1,2 mg l⁻¹ (Figure 5-20 a).

L'injection d'EDTA après celle de citrate dans les colonnes GAR_{CIT+EDTA} entraîne une forte augmentation de la concentration en Mn dans les percolats, qui atteint 93,4 mg l⁻¹ après 7 V₀ d'EDTA injectés. Cette augmentation de Mn est simultanée avec celle de Co dont la concentration atteint 10,8 mg l⁻¹ en fin de suivi.

On remarque également que l'ajout d'EDTA dans les colonnes $GAR_{CIT+EDTA}$ entraîne immédiatement la mobilisation de Cr(VI) en solution dont la concentration passe de 1,23 à 8,07 mg l⁻¹ (Figure 5-20 a).

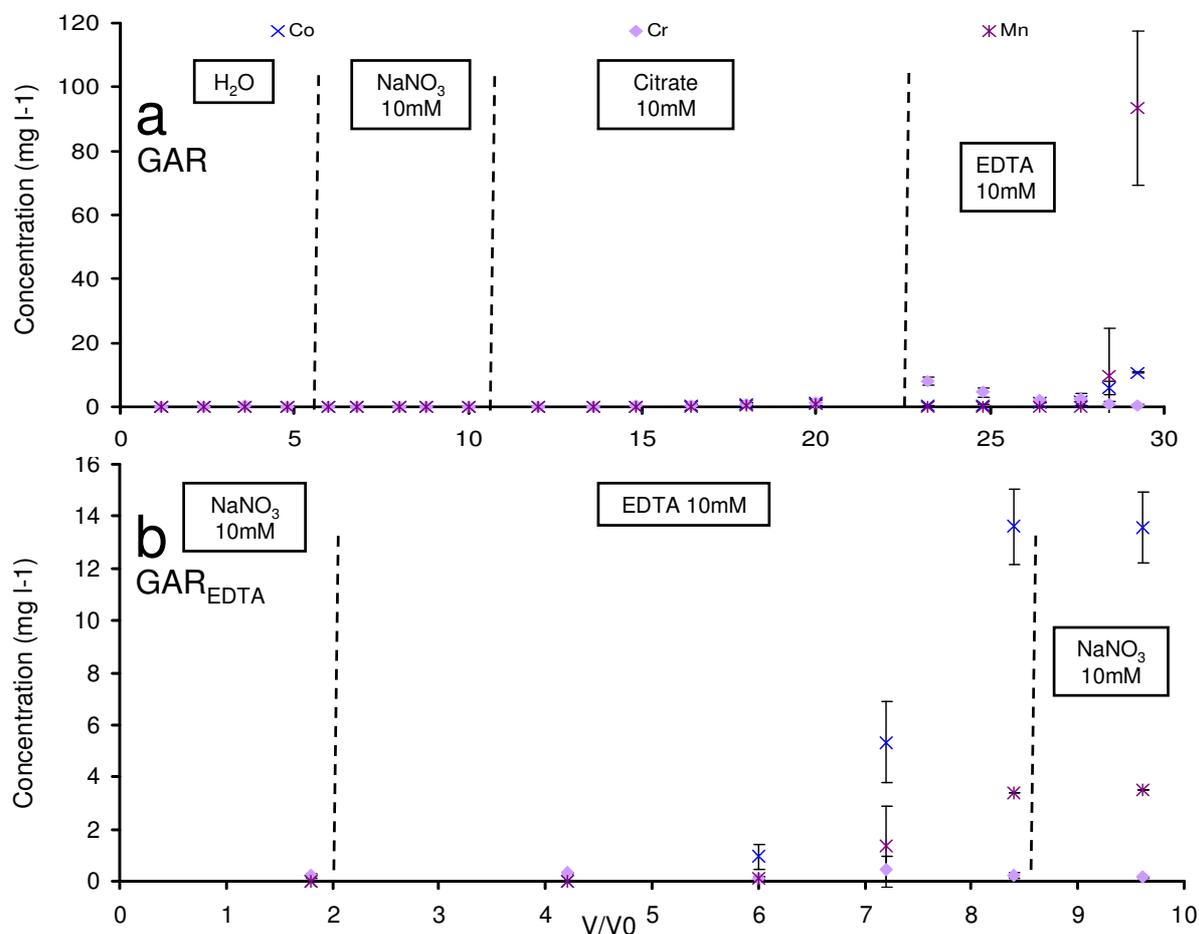


Figure 5-20 : Evolution de la concentration en Co, Cr et Mn dans les percolats de colonne de garni rite en présence de citrate puis d'EDTA (a) ou en présence d'EDTA seul (b).

La mobilisation de Mn et Co suite à l'ajout direct d'EDTA est moins importante que dans le cas de l'ajout préalable de citrate. En effet, après 6 V₀ d'EDTA, les concentrations en Mn et Co sont respectivement de 3,4 mg l⁻¹ et 13,6 mg l⁻¹. La concentration en Cr(VI) est peu affectée par l'ajout d'EDTA et reste inférieure à 0,5 mg l⁻¹ pendant toute la période d'injection d'EDTA.

-Mobilisation d'Al, Fe et Si

Les concentrations en Al et Fe augmentent à l'ajout de citrate dans les colonnes $GAR_{CIT+EDTA}$ pour atteindre des maxima simultanés respectifs de 24,6 mg l⁻¹ et 3,9 mg l⁻¹ tandis que la concentration en Si reste initialement constante puis diminue en fin d'injection (Figure 5-21 a).

L'effet de l'EDTA après injection de citrate est peu marqué mis à part une augmentation de la concentration en fer dans les derniers percolats récupérés (Figure 5-21 a).

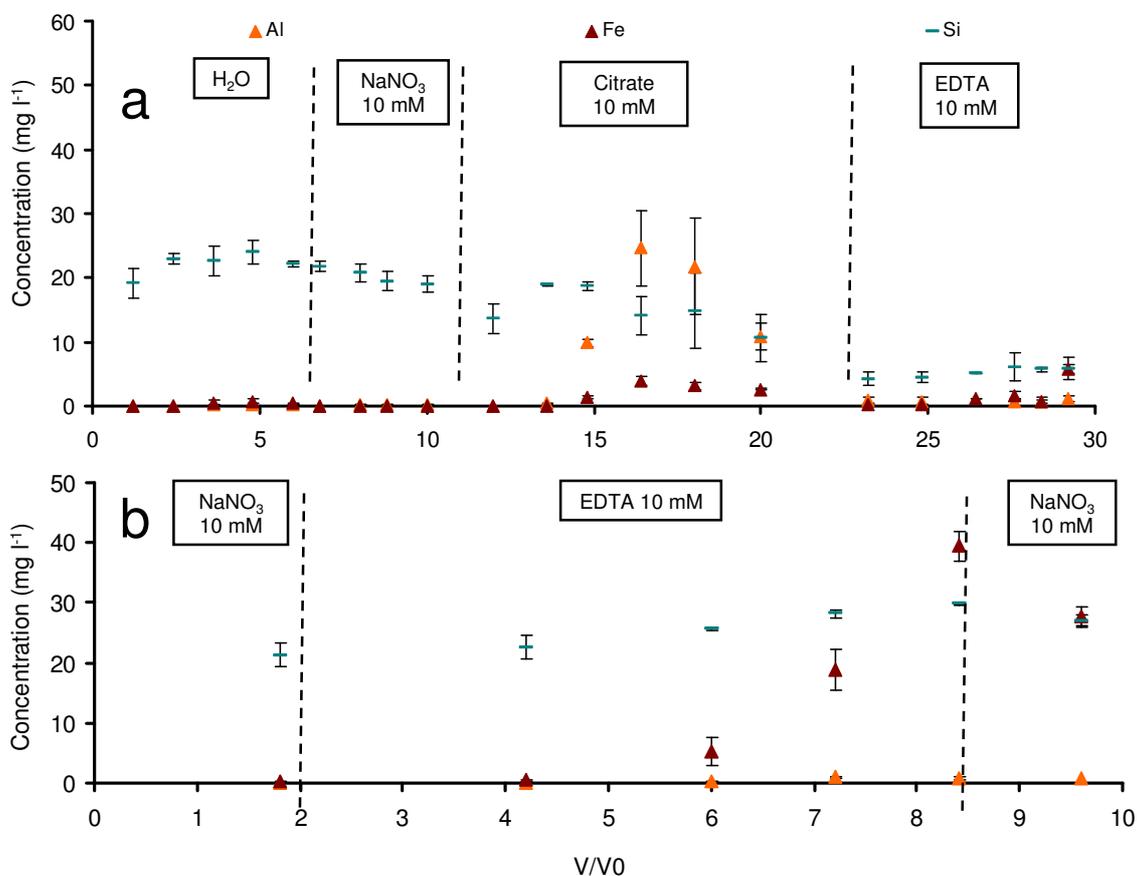


Figure 5-21 : Evolution de la concentration en Al, Fe et Si dans les percolats de colonne de garnièrite en présence de citrate puis d'EDTA (a) ou en présence d'EDTA seul (b).

L'injection directe d'EDTA aux colonnes entraîne principalement une mobilisation de fer à partir de 4V0 d'EDTA injectés, concentration qui atteint 39,4 mg l⁻¹ en fin de suivi. La concentration en Al augmente également légèrement de manière simultanée à celle de Fe mais reste inférieure à 1mg l⁻¹ pendant tout le suivi.

2.2.2 Discussion sur la mobilisation des éléments dans la garniériste en régime insaturé

- Comparaison des éléments mobilisés en conditions saturées et insaturées

Les quantités totales mobilisées par rapport aux quantités totales présentes sont comparables en régime insaturé avec celles obtenues en régime saturé. On note en particulier :

- la mobilisation de Mg, Ca, Ni et Cu pendant la phase d'injection de NaNO₃ dans les colonnes due à l'échange au niveau de l'espace interfoliaire des smectites entre ces éléments et le Na injecté dans les colonnes.

- la présence de Si, Al et Fe dans les premiers percolats attestant de la présence de colloïdes de smectite dans ces solutions.

- la mobilisation de la totalité du Ni et du Cu échangeables de la garniériste par l'ajout de complexants aux colonnes (Tableau 5-10).

Tableau 5-10 : Bilan molaire des éléments mobilisés de la colonne insaturée de garniériste

	Ca	Al	Co	Cu	Fe
GAR_{CIT+EDTA}					
n_T (a)	4,06 10 ⁻⁵	1,86 10 ⁻⁵	1,69 10 ⁻⁶	1,31 10 ⁻⁴	2,30 10 ⁻⁶
% n_{TOT} (b)	3,80	0,11	0,98	13,77	0,01
% n_{CEC}	3,80	>100	64,90	>100	>100
GAR_{EDTA}					
n_T (c)	6,43 10 ⁻⁵	1,11 10 ⁻⁶	6,58 10 ⁻⁶	1,22 10 ⁻⁴	1,90 10 ⁻⁵
% n_{TOT} (b)	9,02	0,01	5,69	19,26	0,07
% n_{CEC}	9,02	83,34	>100	>100	>100
GAR_{CIT+EDTA}					
n_{TGARCIT+EDTA} (a)	2,51 10 ⁻⁴	8,74 10 ⁻⁶	2,39 10 ⁻⁴	7,92 10 ⁻⁵	2,07 10 ⁻⁶
% n_{TOT} (b)	2,0	1,03	5,05	0,08	0,06
% n_{CEC}	8,11	>100	>100		>100
GAR_{EDTA}					
n_T (c)	3,51 10 ⁻⁴	1,77 10 ⁻⁶	2,29 10 ⁻⁴	6,86 10 ⁻⁵	3,60 10 ⁻⁷
% n_{TOT} (b)	4,29	0,31	7,26	0,10	0,02
% n_{CEC}	11,32	86,65	>100		>100

- (a) $n_{TGARCIT+EDTA}$ = nombre de moles d'élément extrait par l'ajout de citrate et d'EDTA pour 15g de garniériste
- (b) % n_{TOT} = Pourcentage que représente le nombre de moles extraits par le citrate et l'EDTA par rapport au nombre de moles total présent dans la colonne
- (c) % n_{CEC} = Pourcentage que représente le nombre de moles extraits par le citrate et l'EDTA par rapport au nombre de moles total présent dans le compartiment échangeable (CEC déterminée par extraction cobalthyhexamine et KCl 1M)
- (d) $n_{TGAREDTA}$ = nombre de moles d'élément extrait par l'EDTA pour 10g de garniériste

- l'augmentation des concentrations en Si, Al et Fe suite à l'ajout des complexants aux systèmes additionnée de celle de Mn dans le cas de l'ajout d'EDTA (Tableau 5-10), la présence de ces éléments en solution pouvant être reliée à la dissolution des smectites et des oxydes de manganèse présents dans la garniériste.

- la mobilisation préférentielle de l'Al en présence de citrate et du Fe en présence d'EDTA, pouvant être reliée à la fois à la dissolution des oxydes de manganèse pouvant contenir du Al et du Fe et à des phénomènes de réadsorption des complexes Fe-citrate ou Al-EDTA à la surface des oxydes ou en périphérie des feuillettes de smectite.

Les principales différences entre régime saturé et insaturé sont au niveau :

- de la quantité plus importante de Ca et Mg mobilisée par les complexants en régime saturé qu'en régime insaturé. On remarque en effet qu'en régime saturé 14,2% et 6,6% du total de Ca et Mg sont mobilisés par le citrate tandis qu'en conditions insaturées seulement 1,3% et 1,1% respectivement de Ca et Mg sont mobilisés par ce complexant. Le même type de conclusion peut être fait pour le traitement avec l'EDTA. Ceci peut être expliqué par des temps de contact plus courts dans les expériences en colonne insaturée par rapport à ceux en colonne saturé qui peuvent faciliter la dissolution des minéraux (diopside et talc).

- des concentrations en Cr, Co et Mn qui augmentent simultanément après l'injection de 4 V0 de citrate (Figure 5-20). En colonne saturée on n'observait pas de mobilisation de Mn pendant la phase d'injection de citrate. Le caractère simultané et tardif de cette désorption conforte le fait qu'elle soit due à la dissolution des oxydes de manganèse de la garniériste.

- des quantités de Si, Fe, Al et Mn mobilisées, globalement plus faibles en régime insaturé qu'en régime saturé. On remarque en effet qu'en conditions saturées l'EDTA entraîne la mobilisation de 22 % du Mn présent dans la colonne tandis qu'en conditions insaturées ce complexant ne mobilise que 0,3 % du Mn présent dans la colonne. Cette différence peut être expliquée par le nombre plus important de volumes poreux de complexants injectés dans la colonne saturée (18 V0) par rapport à la colonne insaturée (7 V0 dans GAR_{EDTA}). On peut également penser qu'en conditions saturées, la surface de contact entre la solution injectée et les minéraux est plus importante qu'en conditions insaturées ce qui facilite la dissolution des phases minérales.

- Impact du citrate sur la mobilisation des éléments par l'EDTA

Excepté pour le Mn, les quantités extraites par l'EDTA seul sont plus importantes que celles extraites par l'EDTA après l'ajout de citrate (Tableau 5-11). Ceci peut s'expliquer, comme dans le cas de la limonite, par le fait que l'ajout préalable de citrate va mobiliser une part des éléments mobilisables par l'EDTA.

Tableau 5-11 : Comparaison des teneurs extraites par l'EDTA dans les colonnes GAR_{CIT+EDTA} (ajout préalable de citrate) et GAR_{EDTA}

	Ca	Al	Co	Cu	Fe
GAR_{CIT+EDTA}					
n _T EDTA (a)	2,17 10 ⁻⁵	3,59 10 ⁻⁷	1,31 10 ⁻⁶	2,98 10 ⁻⁵	6,97 10 ⁻⁷
% n _T (b)	2,03	0,00	0,75	3,13	0,00
% n _{Tex} (c)	53,42	1,93	77,17	22,70	30,28
% n _{CEC} (d)	2,03	17,91	33,39	28,16	47,14
GAR_{EDTA}					
n _T EDTA (a)	6,32 10 ⁻⁵	1,11 10 ⁻⁶	6,58 10 ⁻⁶	1,22 10 ⁻⁴	1,89 10 ⁻⁵
% n _T (b)	8,87	0,01	5,69	19,26	0,07
% n _{CEC} (d)	8,87	83,34	>100	>100	>100
GAR_{CIT+EDTA}					
	Mg	Mn	Ni	Si	Cr
GAR_{CIT+EDTA}					
n _T EDTA (a)	7,83 10 ⁻⁵	8,45 10 ⁻⁶	1,12 10 ⁻⁴	2,89 10 ⁻⁶	4,06 10 ⁻⁷
% n _T (b)	0,64	1,00	2,37	0,00	0,01
% n _{Tex} (c)	31,14	96,71	46,99	3,65	19,57
% n _{CEC} (d)	1,68	>100	35,65		>100
GAR_{EDTA}					
n _T EDTA (a)	3,49 10 ⁻⁴	1,77 10 ⁻⁶	2,29 10 ⁻⁴	6,18 10 ⁻⁵	3,25 10 ⁻⁷
% n _T (b)	4,26	0,31	7,26	0,09	0,01
% n _{CEC} (d)	11,25	86,65	>100		>100

(a) n_T EDTA = nombre total de moles extrait par l'EDTA

(b) % n_T = pourcentage que représente le nombre de moles extrait par l'EDTA par rapport au nombre de moles total de moles présent dans la colonne

(c) % n_{Tex} = pourcentage que représente le nombre de moles extrait par l'EDTA par rapport au nombre de moles total extrait

(d) % n_{CEC} = pourcentage que représente le nombre de moles extrait par l'EDTA par rapport au nombre de moles total échangeable de l'élément (la quantité échangeable étant celle déterminée par l'extraction à la cobalthyhexamine).

Concernant le Mn, on remarque que dans les colonnes GAR_{CIT+EDTA} 1 % du Mn total est mobilisé par l'EDTA ce qui correspond à 96,7 % du Mn total extrait tandis que dans les colonnes GAR_{EDTA} seulement 0,3 % du Mn total présent dans la colonne est mobilisé. On peut donc penser que l'ajout préalable de citrate entraîne une première déstabilisation des oxydes de manganèse qui sont plus facilement attaqués par l'EDTA.

Conclusion du chapitre

Limonite

Globalement les quantités de Ni mobilisées en colonne sont très inférieures à celles mobilisées en suspension ce qui peut être principalement relié avec la surface de contact entre le solide et la solution (Tableau 5-12). On remarque cependant que la proportion de Ni mobilisé par rapport à la teneur totale est supérieure en conditions insaturées qu'en conditions saturées ou le temps de contact entre la phase solide et la solution est plus important.

Tableau 5-12 : Comparaison des teneurs en Ni mobilisées en colonnes avec celles mobilisées en suspension dans la limonite

	Eau	% du total présent dans la colonne	NaNO ₃	% du total présent dans la colonne	Citrate	% du total présent dans la colonne	EDTA	% du total présent dans la colonne
Ni suspension (mol pour 1g)	2,4 10 ⁻⁶	1,8	2,3 10 ⁻⁶	1,1	4,4 10 ⁻⁶	3,3	2,9 10 ⁻⁶	2,2
Ni saturé (mol pour 80g)			2,8 10 ⁻⁷	0,002	1,2 10 ⁻⁶	0,01	8,6 10 ⁻⁶	0,08
Ni insaturé (mol pour 15g)			5,7 10 ⁻⁸	0,003	1,9 10 ⁻⁶	0,1	1,3 10 ⁻⁶	0,06

La Figure 5-22 présente un bilan des mécanismes impliqués dans la mobilisation du Ni de la limonite en colonne. Le nickel dans la limonite va ainsi être localisé dans trois compartiments mobilisés dans l'ordre suivant selon la force de l'extractant au contact de la limonite :

- Les complexes de sphère interne à la surface des oxydes
- La dissolution du diopside
- La dissolution des oxydes de fer
- La dissolution des oxydes de manganèse

D'autres facteurs, reliés principalement aux constantes de complexation des espèces métalliques présentes en solution vont également interférer dans la mobilisation du nickel :

- selon la valeur des constantes de complexation de SI des éléments présents à la surface des oxydes de la limonite on va avoir la mobilisation préférentielle de ceux présentant les constantes les plus faibles (Mg et Ca). La saturation de la solution avec ces éléments pouvant ensuite ralentir la désorption du Ni complexé en surface

- la formation de complexes métal-EDTA ou métal-citrate, susceptibles de se réadsorber à la surface des phases minérales. La valeur des constantes respectives d'adsorption de ces complexes pourra également intervenir dans la quantité de Ni en solution. Les interactions entre ces différents mécanismes mis en évidence vont ainsi conditionner la composition de la solution circulant au contact de la limonite (Figure 5-22).

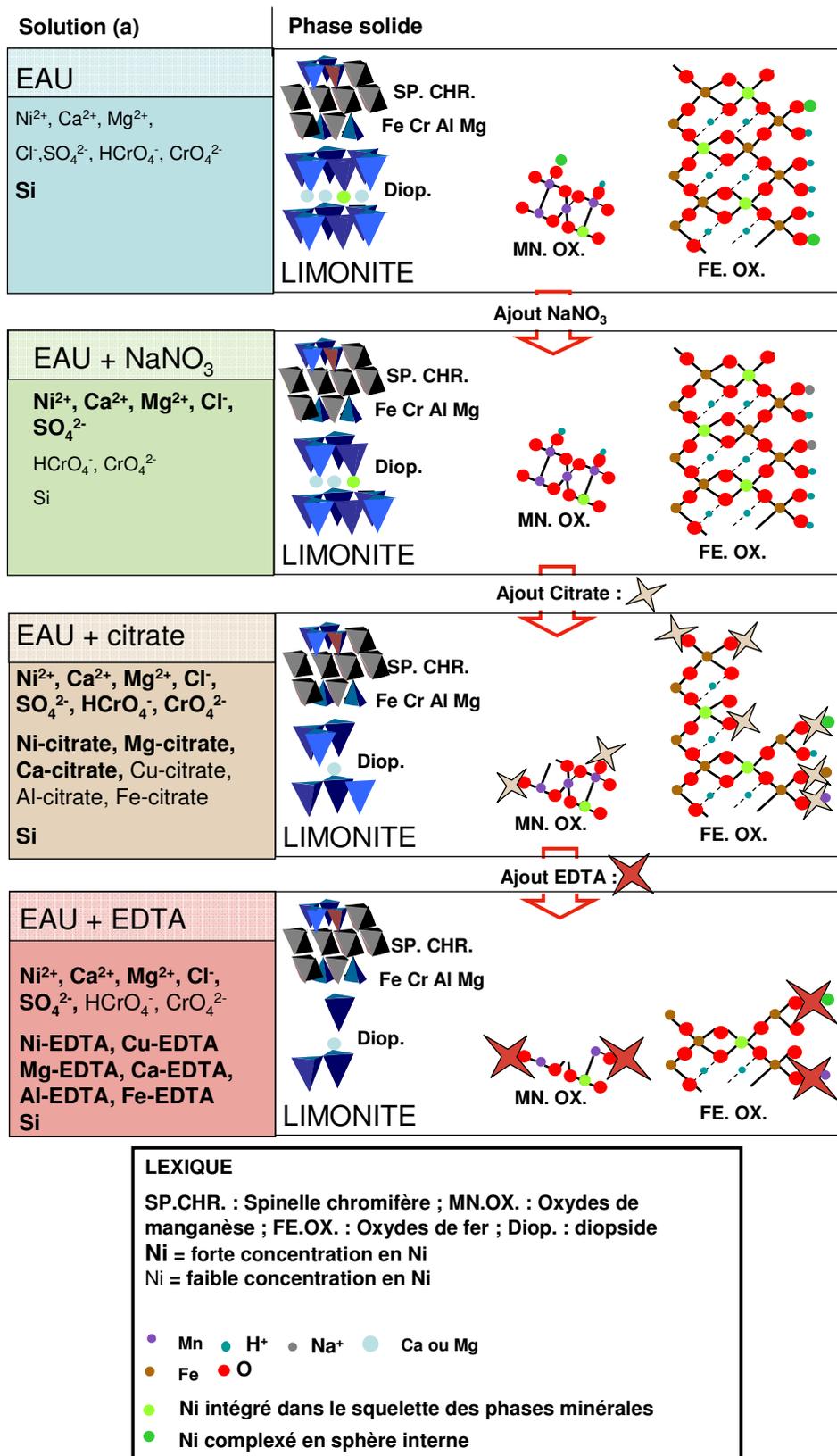


Figure 5-22 : Schéma bilan des mécanismes de mobilisation du Ni en colonne de limonite. (a) = Seuls les éléments majeurs retrouvés en solution ont été représentés ($C > 0,01 \text{ mg l}^{-1}$)

De même, la spéciation du Ni pourrait influencer celle des autres éléments en traces présents dans la limonite, principalement celle du chrome. En effet on a pu mettre en évidence des quantités de chromate mobilisées en présence d'EDTA inférieures à celle mobilisées en présence de citrate. Le chrome mobilisé étant principalement localisé en SI à la surface des oxydes, ceci pourrait être relié à la valeur de la constante de réadsorption des complexes métal-EDTA à la surface de ces oxydes, pouvant être inférieure à la constante d'adsorption de l'EDTA ou du citrate seul à la surface de ces oxydes.

Garniérite

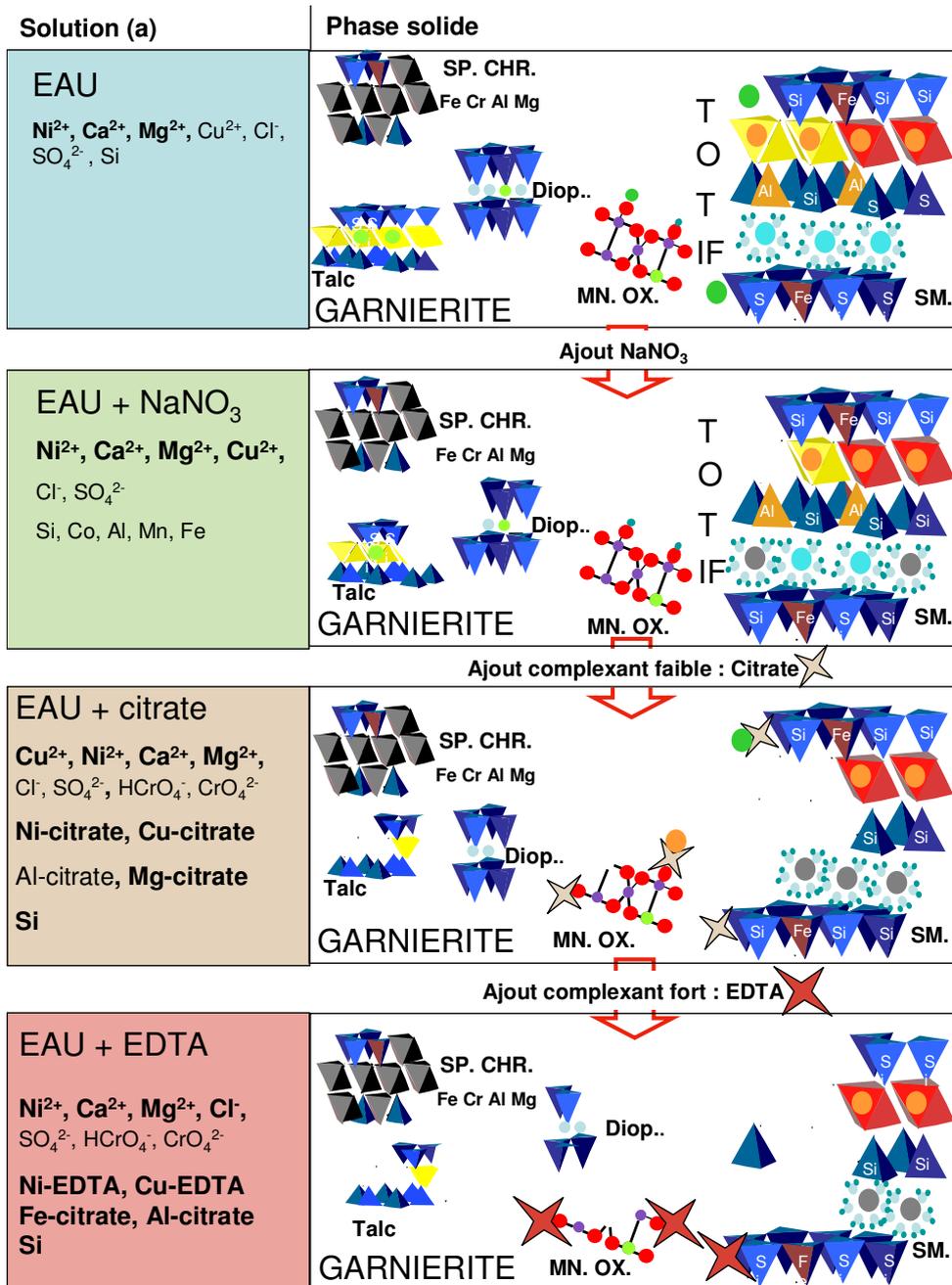
Dans la garniérite, la différence entre les éléments mobilisés en colonne saturée et insaturée est moins importante que dans la limonite. En effet même si les teneurs en Ni mesurées en colonne insaturée sont inférieures à celle observées en colonne saturée, les proportions de Ni mobilisées par rapport aux totaux présents restent comparables (Tableau 5-13).

Tableau 5-13 : Comparaison des teneurs en Ni mobilisées en colonnes avec celles mobilisées en suspension dans la garniérite

	Eau	% du total	NaNO ₃	% du total	citrate	% du total	EDTA	% du total
Ni suspension (mol pour 1g)	1,9 10 ⁻⁶	0,6	7,3 10 ⁻⁶	2,3	2,5 10 ⁻⁵	7,8	3,0 10 ⁻⁵	9,4
Ni saturé (mol pour 40g)			8,3 10 ⁻⁵	0,7	8,2 10 ⁻⁴	6,5	1,0 10 ⁻³	7,9
Ni insaturé (mol pour 15g)			6,3 10 ⁻⁶	0,1	2,4 10 ⁻⁴	5,0	2,3 10 ⁻⁴	4,8

La Figure 5-23 présente un bilan des mécanismes impliqués dans la mobilisation du Ni de la garniérite. Le nickel est localisé dans cinq compartiments mobilisés dans l'ordre suivant selon la force de l'extractant au contact de la garniérite :

- En position interfolaire dans les smectites
- En complexation de sphère interne à la surface des oxydes de manganèse ou en périphérie des feuillets de smectite
- Intégré en substitution du Mg dans les feuillets de diopside ou de talc
- Intégrés en substitution de l'Al ou du Mg dans les feuillets octaédriques des smectites
- Intégrés aux oxydes de manganèse et mobilisable par dissolution



LEXIQUE

SM. = Smectite (T = feuillet tétraédrique, O = feuillet octaédrique, IF = Espace interfoliaire) ; SP.CHR. = Spinelle chromifère ; MN.OX. = oxydes de manganèse ; Talc = talc ; Diop. = diopside

Ni = forte concentration en Ni
 Ni = faible concentration en Ni

● Mn ● H⁺ ● Na⁺ ● O
● Ni intégré dans le squelette des oxydes
● Ni complexé en sphère interne
● Ni en substitution dans le feuillet octaédrique
● Ni complexé en sphère externe

Figure 5-23 : Schéma bilan des mécanismes de mobilisation du Ni en colonne de garnierite. (a) = Seuls les éléments majeurs retrouvés en solution ont été représentés (C > 0,01 mg l⁻¹)

Comme dans la limonite, un grand nombre de facteurs mettant en jeu les autres éléments constitutifs de la garniérite va entrer en jeu dans la spéciation en solution du Ni. Parmi ces facteurs on pourra retenir la valeur des constantes d'échange respectives des éléments initialement présents dans l'espace interfoliaire des smectites ou la valeur des constantes des réactions d'adsorption des complexes métal-EDTA ou métal-citrate.

Chapitre 6

Mobilisation des éléments *in situ*

Introduction

La concentration en métaux dans la solution des sols ultramafiques demeure faiblement documentée (Anderson 1973; Johnston et Proctor 1981; Gasser et Dahlgren 1994). Plus récemment, des études ont été réalisées en Nouvelle-Calédonie (Becquer et al. 2010) et à Niquelândia (Garnier et al. 2009), dans des situations assez semblables à celles de nos milieux d'étude. Jusqu'à aujourd'hui aucune étude n'a été réalisée sur la composition des solutions circulant dans les minerais ou dans les piles de stériles ultramafiques, mis à part des expériences de laboratoire que nous avons menées sur colonnes de minerais (Raous *et al.* 2010).

Nous faisons l'hypothèse que le succès de la revégétalisation des sites d'extraction minière et des zones de dépôts de stériles miniers est largement dépendant de l'adaptation des plantes aux conditions édaphiques. Parmi la grande biodiversité de ces sites, partiellement caractérisée (Reeves et al. 2007), nous avons pu montrer une relation entre les types de sols et la biodiversité végétale (Raous *et al.* 2008). Des facteurs tels que l'excès de Mg par rapport au calcium (Proctor, 1970 ; Whittaker, 1954) ou des teneurs importantes en ETM comme le Ni, le Cr, le Mn ou le Co sont souvent mis en avant pour expliquer cette relation entre le sol et la végétation qui le recouvre. Une étude détaillée de la composition de la solution du sol reste nécessaire pour déterminer la toxicité potentielle des concentrations en ETM vis-à-vis de la culture de plantes dans de tels environnements (Barroux *et al.* 2003; Viers *et al.* 2005). La composition de la solution du sol donne en effet une bonne vision de l'ensemble des phénomènes expliquant la disponibilité des nutriments et des métaux en fonction des phases minéralogiques et des paramètres physico-chimiques considérés.

Ce chapitre présente une étude *in situ* de l'évolution de la composition de la solution circulant d'une part dans des parcelles de minerais miniers mises en place en novembre 2008 et d'autre part dans des sols naturels, constitués des mêmes phases minérales, sélectionnés sur le massif de Barro Alto.

L'intérêt de ce chapitre est (i) d'analyser la composition des solutions du sol et leur toxicité potentielle (ii) de déterminer en conditions naturelles (Dechamps *et al.*) l'effet des associations minérales et de leurs propriétés de surface sur la mobilisation des éléments métalliques, (Baes Iii et Sharp) de comparer la géochimie des solutions dans les stériles miniers et dans les sols occupés par la végétation naturelle.

Cette dernière étape est déterminante dans la sélection d'espèces végétales natives adaptées à la revégétalisation des sites miniers.

I Matériels et méthodes

1. Caractérisation des matériaux

1.1 Parcelles de sol sous végétation naturelle

Les travaux antérieurs menés sur le massif de Niquelândia avaient permis de caractériser la variabilité des sols (Garnier et al. 2009) et de montrer les relations entre les types de sol et la biodiversité (Raous et al. 2008). Deux types de sols représentatifs peuvent être distingués : des Cambisols, riches en matériaux primaires peu altérés (silicates), généralement couvert d'une végétation très riche avec de nombreuses plantes hyperaccumulatrices de nickel ; des Ferralsols, des sols très altérés dominés par la présence d'oxydes de fer, avec une biodiversité plus réduite et moins de plantes hyperaccumulatrices.

Les prospections initiales réalisées sur le massif de Barro Alto nous ont permis de sélectionner une parcelle caractéristique de chacun de ces milieux. Les caractéristiques morphologiques des sols des deux parcelles sont présentées. L'analyse des échantillons récupérés dans les différents horizons des sols BA 5 (Cambisol) et BA 6 (Ferralsol) a permis de déterminer la variation de la teneur en matière organique, de la densité particulaire (D) et de la teneur en eau à saturation (K_s) avec la profondeur. Les méthodes respectives utilisées sont présentées dans le Chapitre II. Les sols n'ayant pas pu être ramenés en France, seule l'extraction au DTPA a pu être réalisée sur ces échantillons.

1.2 Parcelles de minerais

Les constituants des minerais étant sensiblement les mêmes que ceux des sols, nous avons sélectionné un minerai garniéritique/silicaté (composition similaire au Cambisol) et un minerai limonitique/oxydique (composition similaire au Ferralsol). Ces minerais ont été mis en dépôt sur une épaisseur d'environ 60 cm pour former trois parcelles de minerais : minerai limonitique seul ; minerai garniéritique seul ; mélange de 30 % de minerai garniéritique et 70 % de minerai limonitique. Les parcelles ont été mises en place en novembre 2008 sur le site de la mine de Barro Alto. Un échantillonnage a été réalisé sur chaque parcelle afin de déterminer la composition totale et la CEC des trois matériaux. Une extraction au DTPA a également été réalisée sur les matériaux des trois parcelles.

2. Suivi de la composition de l'eau

Des céramiques poreuses ont été installées sur les trois parcelles ainsi que dans les deux types de sols. Les dispositifs utilisés ont été décrits au Chapitre II.

II Résultats et discussion

1. Composition des solutions circulant dans les sols naturels

Les sols de Barro Alto présentent de nombreuses similitudes avec ceux de Niquelândia (Garnier 2008; Garnier et al. 2009) avec des Cambisols sur les pentes et des Ferralsols dans les parties plus basses et planes, cette répartition démontrant l'existence d'un modèle de répartition des sols en fonction de la géomorphologie.

1.1 Description des deux sols caractéristiques du massif de Barro Alto

1.1.1 Sol BA 5

Le sol BA 5 est un Cambisol, c'est-à-dire un sol peu différencié qui présente un horizon B assez mince. Le sol peut être séparé en trois horizons s'étendant respectivement de 0 à 15 cm, de 15 cm à 30 cm et au-delà de 30 cm (Figure 6-1). On remarque la présence d'un grand nombre de pierres décimétriques dès 15cm de profondeur.

Le pH du sol augmente avec la profondeur avec une valeur de 6,45 en surface et de 6,74 à 40 cm de profondeur. Le ΔpH est légèrement plus important en surface qu'en profondeur. La densité réelle et la teneur en argiles ont également tendance à augmenter avec la profondeur. En revanche on observe une diminution de la conductivité hydraulique quand on passe de l'horizon de surface à l'horizon à 40 cm de profondeur ce qui peut être mis en relation avec une bonne agrégation en surface et une structure particulière en profondeur (Tableau 6-1).

Tableau 6-1: Caractéristiques physiques et chimiques du sol BA 5 entre 0 cm et 40 cm de profondeur

	pH _{H2O} (ΔpH)	Dp (g cm ⁻³)	Ks (m s ⁻¹)	Teneur en M.O.	Texture		
					% sable	% limon	% argile
Sol 5 0-15 cm	6,45 (-1,08)	2,77	0,75	5,75 %	25,3	43,3	31,5
Sol 5 15-30 cm	6,74 (-0,94)	2,94	0,3	1,33 %	21,0	46,4	32,6

$\Delta\text{pH} = \text{pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$; Dp : densité particulaire (ou réelle) ; Ks : conductivité hydraulique à saturation

La teneur en matière organique est également plus faible en profondeur (1,33 %) qu'en surface (5,75 %) ce qui peut être mis en relation avec le couvert végétal présent à la surface du sol (Tableau 6-1).

L'extraction des éléments présents dans les sols par le DTPA nous donne une première approximation de la fraction mobilisable de ces éléments. Le nickel et le magnésium sont les éléments extraits en plus grande concentration par le DTPA (Tableau 6-2). On remarque que les teneurs extraites en Ni, Co et Ca par le DTPA sont plus importantes dans l'horizon de surface (678 mg kg⁻¹, 1,7 mg kg⁻¹ et 75 mg kg⁻¹ respectivement pour Ni, Co et Ca) qu'en

profondeur (329 mg kg^{-1} , $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ et 53 mg kg^{-1}) alors qu'on observe la tendance inverse pour les autres éléments (Al, Fe, Cr, Mn, Mg et Cu). On peut noter que l'augmentation de la densité particulaire avec la profondeur est cohérente avec l'augmentation de la teneur en Fe.

Tableau 6-2 : Teneurs élémentaires (mg kg^{-1}) extractibles au DTPA dans les horizons du sol BA5 compris entre 0 et 15cm de profondeur et 15 et 30 cm de profondeur.

	BA 5 0-15 cm	BA 5 15-30 cm
Al	27	83
Fe	10	31
Cr	0,02	0,03
Mn	1,7	3,8
Mg	130	187
Ni	678	329
Cu	0,6	2,5
Ca	75	53
Co	1,7	0,6

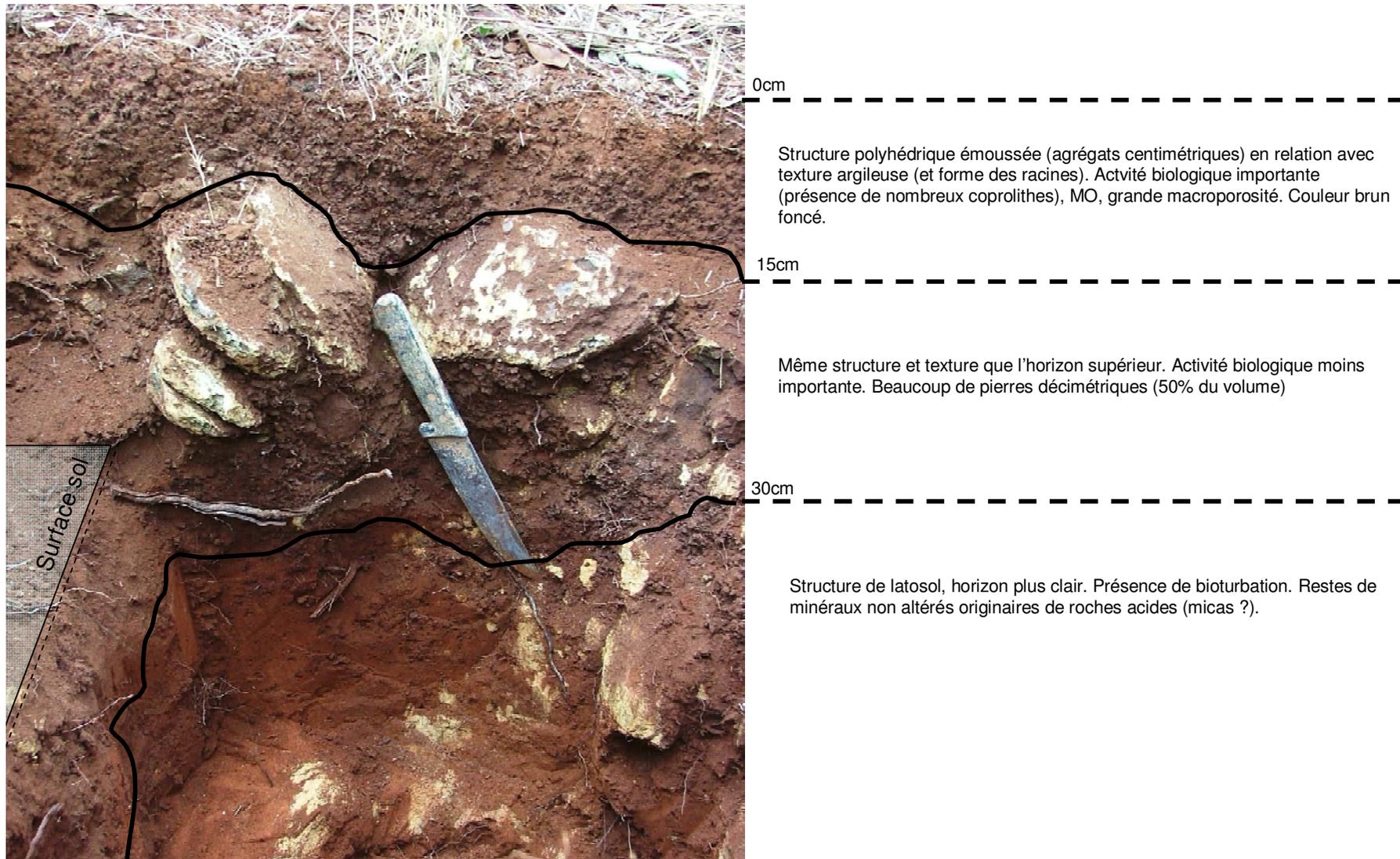


Figure 6-1: Description du solum BA 5 du massif de Barro Alto

1.1.2 Sol BA 6

Le sol limonitique peut être rapproché d'un profil de type Ferralsol caractéristique des régions à climat tropical humide, où tous les minéraux primaires de la roche mère ont disparu. Le sol présente une couleur rouge plus ou moins sombre selon les horizons considérés. Il peut être séparé en quatre horizons s'étendant respectivement de 0 cm à 5 cm, de 5 cm à 15 cm, de 15 cm à 85 cm et au delà de 85 cm de profondeur (Figure 6-2).

Dans le sol BA 6, le pH est constant dans les différents horizons analysés. Malgré une augmentation de la densité particulaire et de la teneur en argiles on observe une augmentation de la conductivité hydraulique avec la profondeur (Tableau 6-3). La densité particulaire élevée est caractéristique des horizons riches en fer. Par ailleurs, la conductivité hydraulique importante des Ferralsols peut être reliée à des phénomènes de microagrégation, les particules d'argiles pouvant former de petits agrégats de 100-200 µm de la taille de sables, ce qui peut leur conférer une porosité importante.

Tableau 6-3 : Caractéristiques physiques et chimiques du sol BA 6 entre 0 cm et 85 cm de profondeur

	pH _{H2O} (ΔpH)	Dp (g cm ⁻³)	Ks (m s ⁻¹)	Teneur en M.O. (%)	Texture		
					Sable (%)	limon (%)	argile (%)
Sol BA 6 0-5 cm	6,7 (-1,12)	2,97	0,3	2,6	43,8	51	15,1
Sol BA 6 5-15 cm	6,7 (-1,07)	3,12	0,49	3,6	32,2	42,1	25,7
Sol BA 6 15-85 cm	6,6 (-1,07)	3,28	0,71	2,5	22,8	33,0	44,2

ΔpH = pH KCl – pH_{H2O} ; Dp : densité des particules (ou réelle) ; Ks : conductivité hydraulique à saturation

La teneur en matière organique est globalement faible, la teneur la plus importante de 3,6 % ayant été mesurée dans l'échantillon compris entre 5 et 15 cm de profondeur (Tableau 6-3). Cet horizon correspond à un horizon humifère recouvert par une petite couche de colluvions. Le Ni et le Mg sont les éléments extraits en plus grande quantité par le DTPA avec des teneurs maximales respectives de 319 mg kg⁻¹ et 286 mg kg⁻¹ mesurées dans les 5 cm de surface (Tableau 6-4). Les teneurs extractibles de Al, Fe, Mg, Ni et Ca par le DTPA ont tendance à diminuer avec la profondeur.

Tableau 6-4 : Teneurs élémentaires (mg kg⁻¹) extractibles au DTPA dans les horizons du sol BA6.

	BA 6 0-5 cm	BA 6 5-15 cm	BA 6 15-85 cm	BA 6 85-105 cm
Al	140	130	87	82
Fe	53	50	35	34
Cr	0,07	0,05	0,09	5,46
Mn	28,6	15,7	35,9	8,4
Mg	286	219	115	14
Ni	319	212	181	41
Cu	1,6	1,4	3,1	1,1
Ca	128	109	80	38
Co	1,6	1	2,2	0,6

On remarque que les teneurs en Mn, Cu et Co extraites par le DTPA sont maximales dans la portion de sol comprise entre 15 et 85 cm tandis que celle du chrome est maximale (5,5 mg kg⁻¹) en bas de profil (Tableau 6-4).

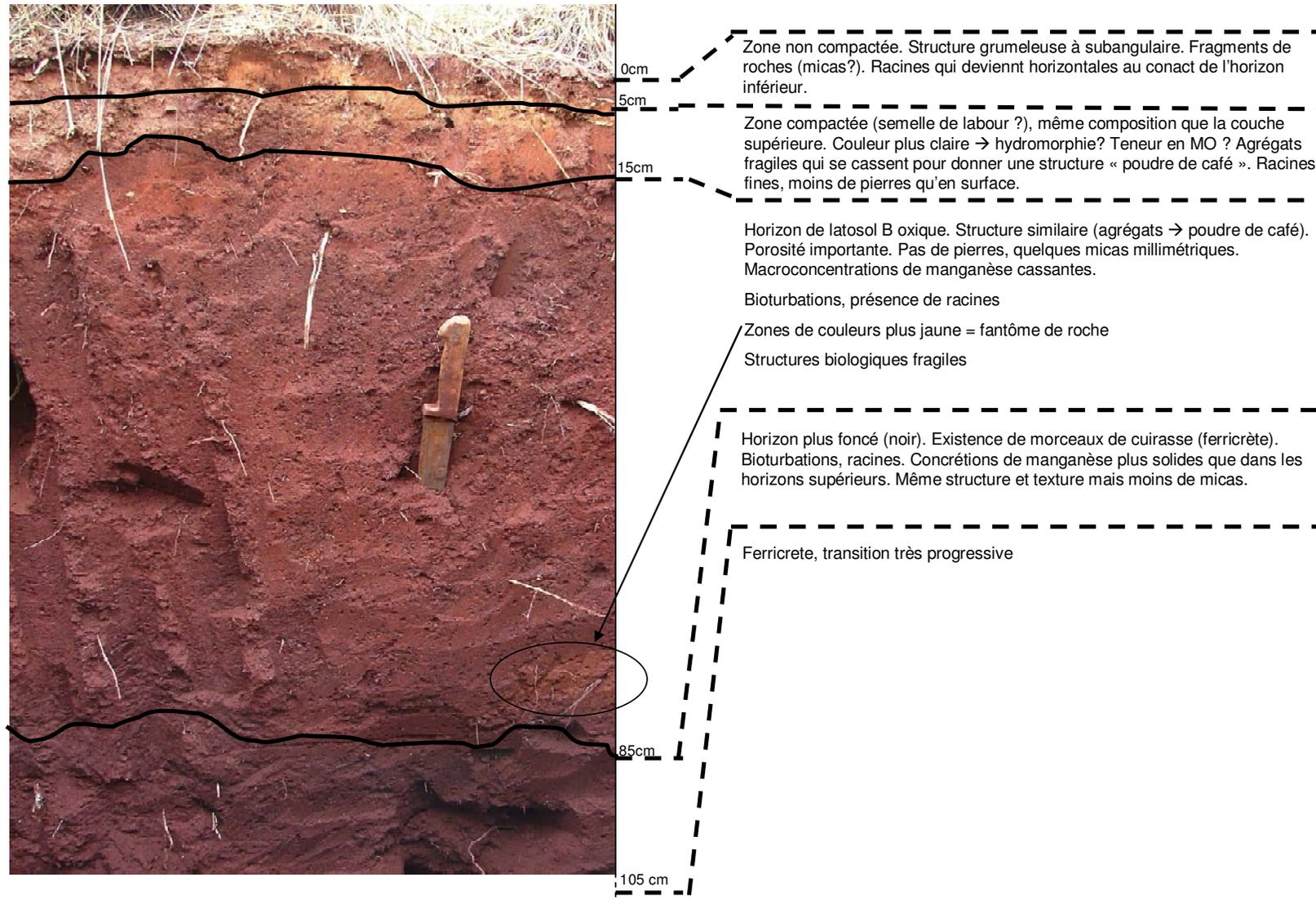


Figure 6-2 : Description du solum BA 6 du massif de Barro Alto

1.2 Suivi de la composition de la solution du sol

1.2.1 Concentrations des principaux cations en solution

Mg, Ca et Ni sont les principaux cations présents dans la solution circulant dans les sols BA 5 et BA 6. Dans le sol BA 5 on observe une légère augmentation des concentrations de ces éléments entre les mois de novembre et décembre mais globalement, les teneurs en Mg, Ca et Ni oscillent respectivement autour de 5 mg l⁻¹, 1 mg l⁻¹ et 0,4 mg l⁻¹ (Figure 6-3 a).

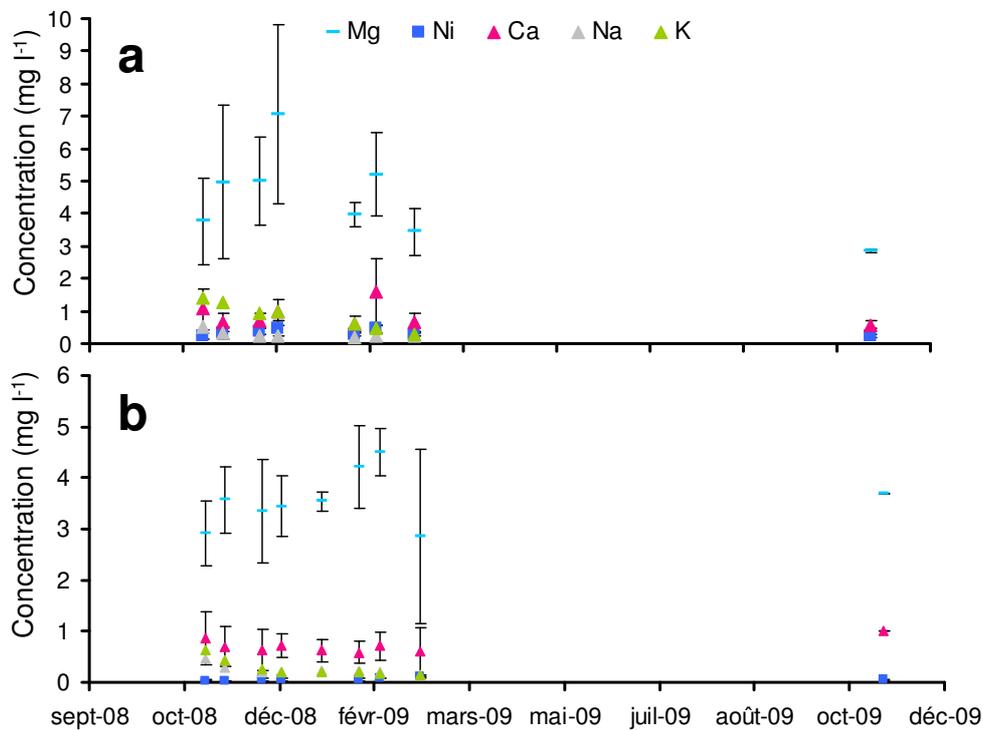


Figure 6-3 : Evolution des concentrations en Na, K, Ca, Mg et Ni dans les échantillons de solution du sol récoltés dans les sols BA 5 (a) et BA 6 (b)

Dans le sol BA 6, le magnésium est également le cation majoritaire en solution, suivi du Ca et du Ni (Figure 6-3 b). Les concentrations de ces trois éléments sont globalement constantes pendant toute la saison des pluies avec des teneurs moyennes de 3,8 mg l⁻¹, 0,8 mg l⁻¹ et 0,05 mg l⁻¹.

1.2.2 Concentrations de Cr et Mn

Dans le sol BA 5, on observe une nette augmentation de la concentration en Mn dans la solution du sol entre les mois de novembre et décembre, concentration qui atteint $0,4 \text{ mg l}^{-1}$ à la fin du mois de décembre puis diminue jusqu'à la fin de la saison des pluies (Figure 6-4 a). Cette augmentation de la concentration de Mn correspond à la période la plus pluvieuse, avec éventuellement des périodes où le sol est légèrement saturé, ce qui pourrait favoriser la réduction des oxydes de Mn. Le chrome présente des concentrations très faibles en solution inférieures à $0,01 \text{ mg l}^{-1}$ pendant toute la saison des pluies.

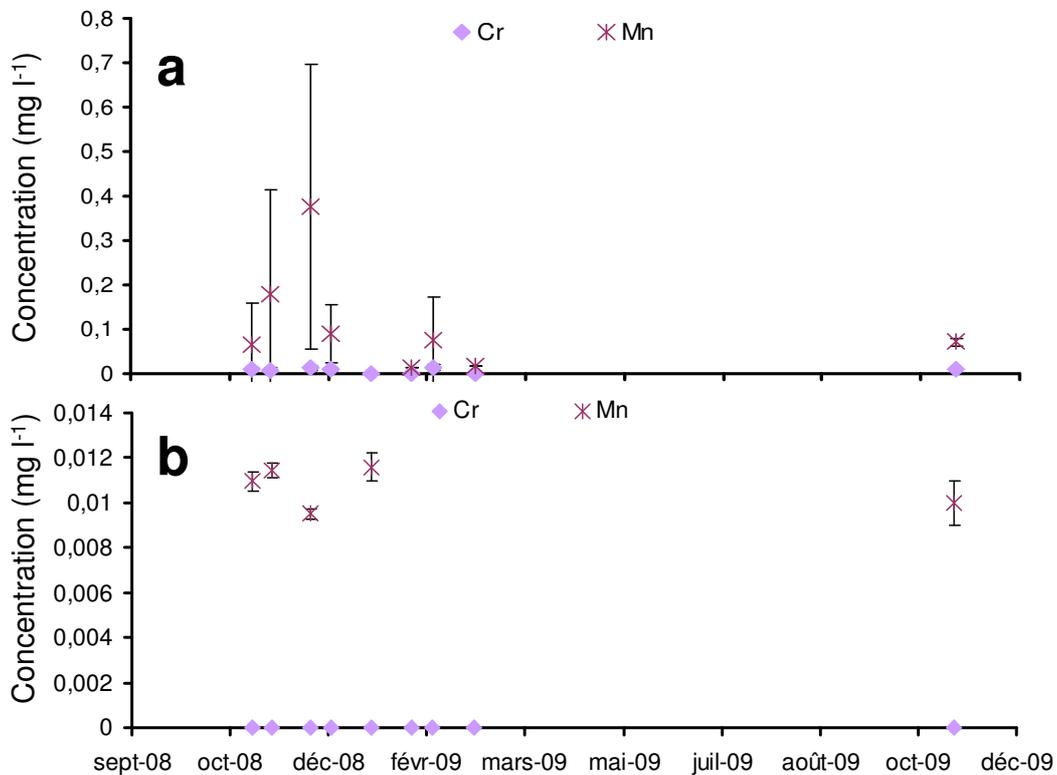


Figure 6-4 : Evolution des concentrations en Cr et Mn dans les échantillons de solution du sol récoltées dans les sols BA 5 (a) et BA 6 (Cr<LQ) (b)

Dans le sol BA 6, la concentration en Mn reste stable autour de $0,01 \text{ mg l}^{-1}$ pendant toute la saison des pluies (Figure 6-4 b). La concentration en Cr était inférieure à la limite de quantification dans tous les échantillons analysés.

1.2.3 Concentrations de Fe et Si

Dans le sol BA 5 on a pu mettre en évidence des teneurs importantes en Si dans la solution du sol, qui augmentent légèrement dans la première partie de la saison des pluies pour atteindre 9 mg l⁻¹ au début du mois de janvier (Figure 6-5 a). Les teneurs Al (données non présentées) et Fe de tous les échantillons analysés étaient inférieures aux limites de quantification de l'ICP.

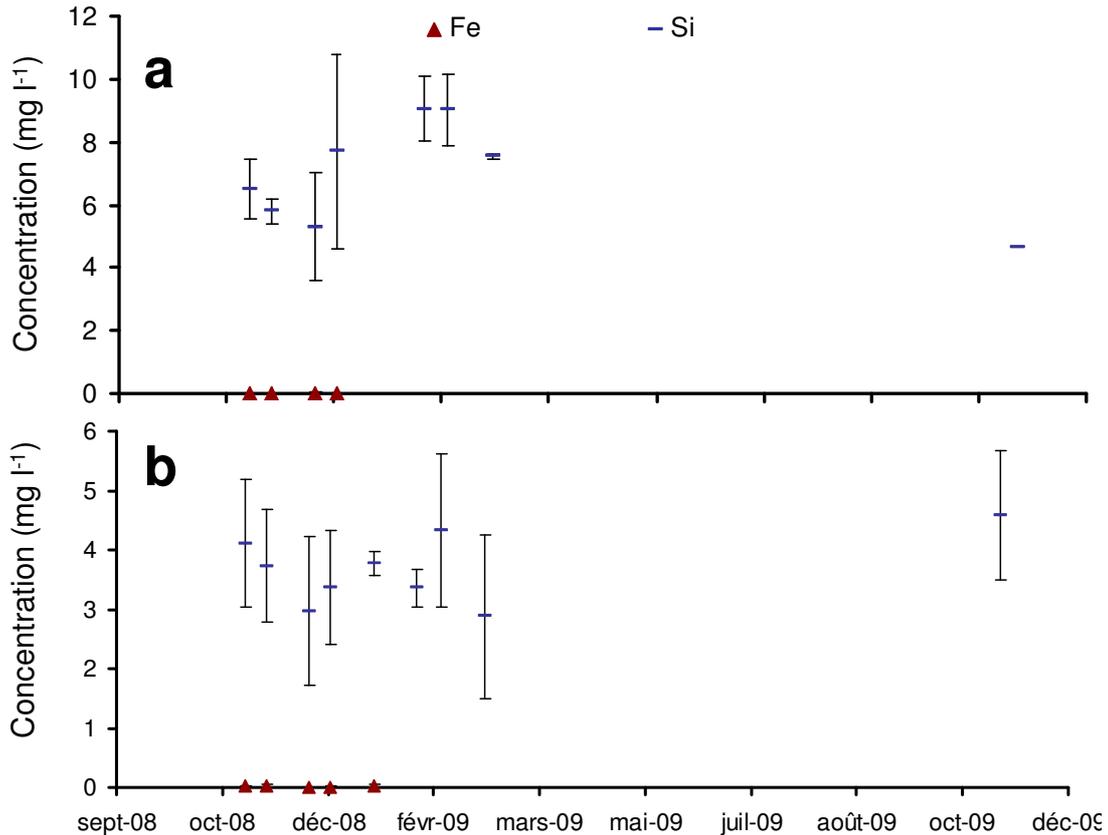


Figure 6-5 : Evolution des concentrations en Fe et Si dans les échantillons de solution du sol récoltés dans les sols BA 5 (Fe < LQ)(a) et BA 6 (Fe < LQ) (b)

La solution du sol circulant dans le profil BA 6 présente des teneurs en Si légèrement plus faibles que dans le sol BA 5, teneur qui reste constante autour de 3,8 mg l⁻¹ tout au long de la saison des pluies (Figure 6-5 b). Les concentrations en Fe et Al dans la solution du sol (donnée non présentée) étaient inférieures aux limites de quantification de l'ICP pendant toute la saison des pluies.

1.2.4 Concentrations des anions

Dans le sol BA 5, les ions chlorure et sulfate sont les deux principaux anions qu'on trouve dans la solution du sol avec des concentrations initiales respectives de 1,36 mg l⁻¹ et 1,65 mg l⁻¹ qui diminuent avec l'avancement de la saison des pluies. A la fin de la saison des pluies (mois de mars), les teneurs en ions chlorure et sulfate sont respectivement de 0,17 mg l⁻¹ et 1,06 mg l⁻¹ (Figure 6-6 a).

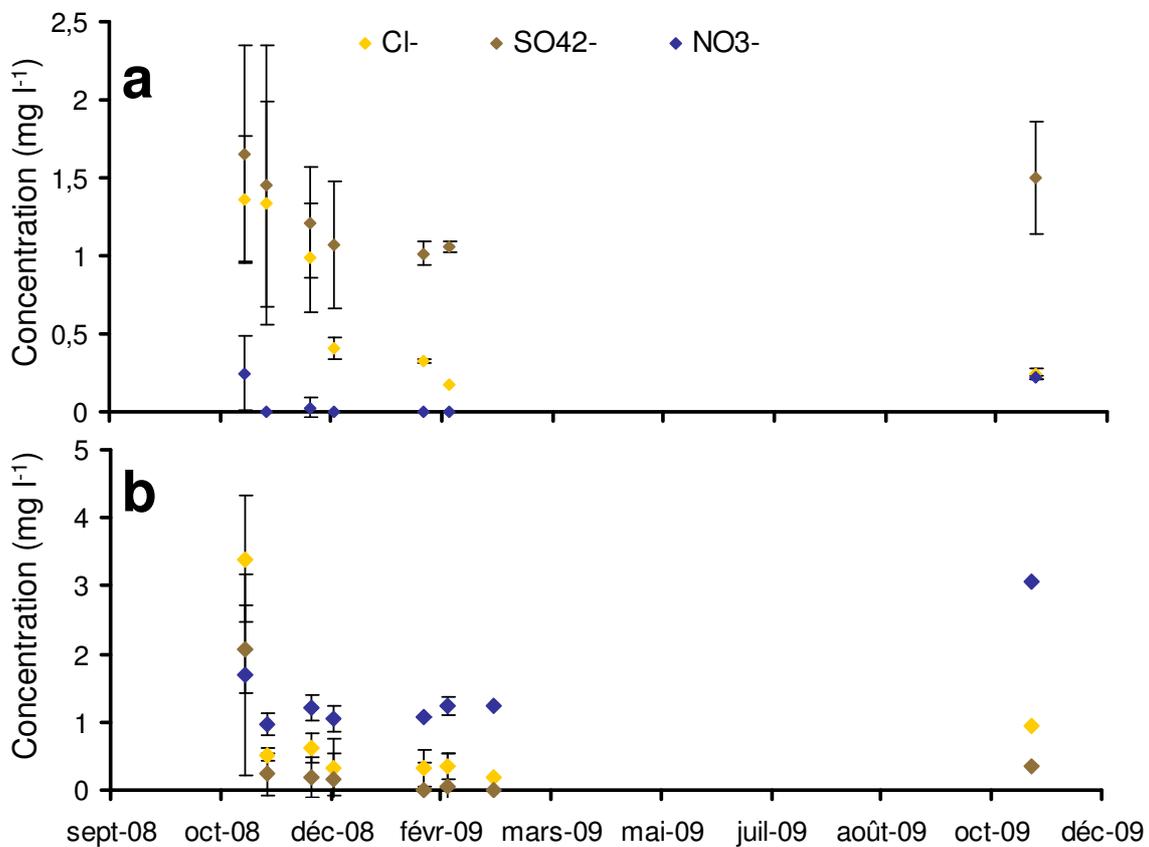


Figure 6-6 : Evolution des concentrations en Cl, SO₄ et NO₃ dans les échantillons de solution du sol récoltés dans les sols BA 5 (a) et BA 6 (b)

Le nitrate est l'anion majoritaire dans la solution du sol BA 6 avec des concentrations relativement constantes autour de 1,2 mg l⁻¹ pendant toute la saison des pluies. Les ions chlorure et les sulfate présentent des concentrations importantes uniquement dans le premier échantillon (3,5 mg l⁻¹ et 2,1 mg l⁻¹ respectivement), leurs concentrations se stabilisent ensuite autour de 0,5 mg l⁻¹ et 0,2 mg l⁻¹ (Figure 6-6 b).

1.3 Bilan sur la composition de la solution circulant dans les sols du massif de Barro Alto

- Caractéristiques des sols

Les sols développés sur le massif ultramafique de Barro Alto présentent des grandes similitudes avec ceux précédemment caractérisés par Garnier et al. (2009) sur le massif de Niquelândia avec deux types de sols représentatifs : les Cambisols, pauvres en oxydes de fer et avec une disponibilité du Ni importante et les Ferralsols, riches en oxydes de fer et qui présentent une disponibilité du Ni plus faible. Le fait d'observer des teneurs en Ni disponible relativement importantes à la surface du sol BA 6 peut être mis en relation avec un phénomène de colluvionnement provenant des Cambisols sus-jacents (Becquer et al. 1995). En effet du fait des reliefs relativement marqués à Barro Alto, un colluvionnement important à partir des Cambisols situés sur les pentes pourrait favoriser une disponibilité plus importante dans les horizons superficiels des latosols situés dans les parcelles géographiques de plus basse altitude et plus planes. Ces dépôts de colluvionnement semblent par ailleurs plus importants à Barro Alto qu'à Niquelandia ce qui peut être relié au relief plus marqué à Barro Alto.

La disponibilité du chrome est faible dans le Cambisol et dans les horizons superficiels du Ferralsol ($< 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) et augmente dans l'horizon le plus profond du sol BA 6 ($5,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Cette augmentation de la disponibilité du chrome dans les horizons de profondeur pauvres en matière organique avait déjà été constatée dans d'autres Ferralsols développés sur des roches ultramafiques, aussi bien à Niquelandia (Garnier et al. 2006; Garnier 2009) que sur les sols de Nouvelle Calédonie (Becquer et al. 2003). On remarque cependant que la disponibilité du chrome reste globalement faible à Barro Alto ce qui constitue une des principales différences avec les Ferralsols étudiés à Niquelândia où la disponibilité du chrome était très élevée.

- Composition de la solution du sol

Concernant la composition de la solution du sol, les cations majeurs recensés dans les deux parcelles sont Mg, K, Ca, Na et Ni avec des concentrations globalement plus importantes dans le Cambisol (Tableau 6-5). Dans le sol BA 5, ces cations pourraient provenir de l'espace interfoliaire des smectites présentes dans le profil. D'autre part, la présence de teneurs importantes en chlorure, sulfate et nitrate pourrait indiquer la dissolution de précipités à la surface des phases minérales libérant des cations en solution dans les deux types de profils.

Tableau 6-5 : Concentrations élémentaires moyennes (C en mg l⁻¹) des solutions circulant dans les sols BA 5 et BA 6

	Sol BA 5		Sol BA 6	
	C	E.T.	C	E.T.
pH	6,60	0,27	6,80	0,27
Ni	0,33	0,08	0,06	0,03
Ca	0,86	0,37	0,72	0,05
Mg	4,54	1,25	3,56	0,55
Na	0,29	0,05	0,25	0,04
K	0,84	0,37	0,27	0,10
Cr	0,01	0,01	< L Q	< L Q
Mn	0,11	0,14	0,01	0,00
Co	< L Q	< L Q	< L Q	< L Q
Fe	0,01	0,01	0,02	0,01
Si	6,95	1,58	3,67	0,50
Al	< L Q	< L Q	< L Q	< L Q
Cl	0,69	0,49	0,55	0,15
NO ₃	0,07	0,01	0,18	0,10
SO ₄	1,28	0,18	1,44	0,11

On remarque que dans les deux types de sols les rapports Mg/Ca sont faibles avec des valeurs de 5,3 pour le Cambisol et de 5,1 pour le Ferralsol. Les concentrations en chrome dans les solutions des sols restent faibles ou non quantifiables ce qui est en accord avec les faibles disponibilités mesurées par l'extraction au DTPA. Les teneurs en Ni, Mn et Cr observées dans le Ferralsol sont similaires à celles observées dans les Ferralsols colluviaux de Nouvelle Calédonie ou des teneurs de 0,12 mg l⁻¹ de Ni, 0,02 mg l⁻¹ de Mn et 0,01 mg l⁻¹ de Cr avaient été recensées (Becquer et al. 2010).

Enfin, le fait d'observer des teneurs en Si et Mg importantes dans les solutions des deux types de sol pourrait indiquer des phénomènes de dissolution des phyllosilicates présents dans les profils. Le fait d'observer également de la Si dans la solution circulant dans le sol BA 6 appuie le fait qu'on puisse avoir en surface un apport de phyllosilicates depuis les terrains sus-jacents.

2. Composition des solutions circulant dans les parcelles de minerais

Les prélèvements de solutions par les céramiques poreuses a permis le suivi de la composition de l'eau circulant dans les stériles garniéritique, limonitique et dans le mélange de stériles limonitique et garniéritique. Dans la parcelle garniéritique, des phénomènes de gonflement des smectites (phénomène mis en évidence dans les expériences en colonne saturée et

insaturée sur les minerais de Niquelândia) ont empêché la récupération d'eau à plusieurs reprises, du fait d'une plus forte rétention. En effet, les courbes de rétention d'eau réalisées sur les sols (données non présentées) montrent que pour la tension appliquée sur les bougies poreuses (0,6 atm soit 59 kPa), les teneurs en eau gravimétriques correspondantes sont de 0,35 g g⁻¹ dans le Cambisol contre 0,29 g g⁻¹ dans le Ferralsol. Lorsque le sol est peu humide, après de faibles pluies, il est donc plus difficile d'extraire les solutions des matériaux garniéritiques. Les données obtenues pour ce dernier matériau restent par conséquent incomplètes.

2.1 Caractérisation des matériaux constitutifs des parcelles

L'analyse totale des différents matériaux constitutifs des parcelles de minerais de Barro Alto est présentée dans le Tableau 6-6. Les teneurs totales mesurées sont globalement comparables à celles des minerais de Niquelândia avec des teneurs dans la parcelle de mélange intermédiaires entre celles des parcelles limonitique et garniéritique. On remarque cependant que les matériaux constitutifs de la parcelle garniéritique présentent une teneur beaucoup plus importante en Mg que le minerai garniéritique ce qui pourrait indiquer une teneur en talc plus importante dans les minerais de Barro Alto. L'analyse DRX des deux matériaux (Annexe 3) tend à confirmer cette hypothèse avec des pics de willemseite beaucoup plus marqués dans le minerai de Barro Alto que dans celui de Niquelândia. On peut également remarquer que les teneurs en chrome dans les minerais de Barro Alto sont inférieures à celles des minerais de Niquelândia.

Tableau 6-6 : Composition élémentaire des matériaux constitutifs des parcelles de minerais de Barro Alto et comparaison avec la composition des minerais de Niquelândia.

	Parcelle limonitique (Barro Alto)	Limonite (Niquelândia)	Parcelle Garniéristique (Barro Alto)	Garniériste (Niquelândia)	Parcelle de mélange (Barro Alto)
SiO ₂ %	7,5	3,1	35,2	41	13,3
Al ₂ O ₃ %	7,8	6,4	2,9	5,8	7,7
Fe ₂ O ₃ %	63,8	66,6	20,6	20,6	52,7
MnO %	0,9	0,9	0,3	0,4	0,8
MgO %	2,3	1,9	20,6	3,3	7,2
CaO %	< L.D.	0,1	0,3	0,4	0,1
Na ₂ O %	< L.D.	< L.D.	0,04	< L.D.	< L.D.
P ₂ O ₅ %	0,2	< L.D.	0,1	< L.D.	0,2
PF %	13,6	13,1	15,7	23,5	14,0
C %	n.d.	0,1	n.d.	0,03	n.d.
Co mg kg ⁻¹	1068	414	463	682	878
Cr mg kg ⁻¹	22540	46800	8123	11290	20590
Cu mg kg ⁻¹	77	1143	39	4035	180
Ni mg kg ⁻¹	13190	7744	21190	18520	15680
Zn mg kg ⁻¹	474	772	295	1260	894
Total	96,1	92,3	95,8	95,2	96,0

Le matériel qui compose la parcelle garniéristique présente la valeur de CEC la plus élevée avec 17,1 cmol₊ kg⁻¹ principalement composée de Mg, de Ca et de Ni (Tableau 6-7). Le Mg et le Ni sont les principaux éléments extraits par le DTPA avec des teneurs respectives de 426 mg kg⁻¹ et 212 mg kg⁻¹.

Tableau 6-7 : Teneurs en Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni et Si extraites par le DTPA et la cobalthyhexamine et pourcentages des teneurs totales respectives présentes dans les stériles.

	Cobalthyhexamine			DTPA		
	Parcelle SM	Parcelle M	Parcelle L	Parcelle SM	Parcelle M	Parcelle L
	mg kg ⁻¹					
Al	0	3,8	3,0	69,3	55,20	82,8
Ca	186,3	66,0	<LD	n.d.	n.d.	n.d.
Co	n.d.	n.d.	n.d.	0,9	1,10	2,9
Cr	0,3	0,9	1,2	0,7	0,6	1,0
Cu	0	0,0	1,3	0,3	0,4	0,2
Fe	9,5	40,2	34,8	n.d.	n.d.	n.d.
Mg	1931,9	657,3	270,9	426,0	338,7	28,8
Mn	0	0	0	5,2	10,6	27,5
Na	2,0	<LD	<LD	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	69,3	15,6	3,5	212,1	146,6	32
Si	n.d.	n.d.	n.d.	61,1	53,1	36,4

Le matériel qui constitue la parcelle limonitique présente une CEC plus faible, de $2,71 \text{ cmol}_+ \text{ kg}^{-1}$, principalement composée de Mg, qui est également le principal élément extrait par le DTPA (29 mg kg^{-1} , Tableau 6-7).

La CEC du matériel constituant la parcelle de mélange ($6,07 \text{ cmol}_+ \text{ kg}^{-1}$) est intermédiaire entre celle des parcelles garniéritique et limonitique. Il en est de même pour les éléments extractibles au DTPA avec principalement du Mg et du Ni à des teneurs respectives de 339 mg kg^{-1} et 147 mg kg^{-1} (Tableau 6-7).

2.2 Composition des solutions

2.2.1 Mobilisation de Ni, Ca et Mg *in situ*

Les concentrations en nickel les plus élevées ont été mesurées dans la parcelle de garniérite avec des valeurs comprises entre $0,25 \text{ mg l}^{-1}$ et $0,32 \text{ mg l}^{-1}$ relativement stables pour les quatre prélèvements ayant été réalisés (Figure 6-7 a). Dans la parcelle de limonite les concentrations en Ni sont nulles en début de saison des pluies puis elles augmentent progressivement pour atteindre $0,11 \text{ mg l}^{-1}$ la fin de la saison des pluies (Figure 6-7 b). Les teneurs en Ni mesurées dans les échantillons de la parcelle de mélange sont intermédiaires entre celles de limonite et de garniérite. En effet en début de saison des pluies la concentration est de $0,08 \text{ mg l}^{-1}$ et atteint $0,14 \text{ mg l}^{-1}$ à la fin (Figure 6-7 c).

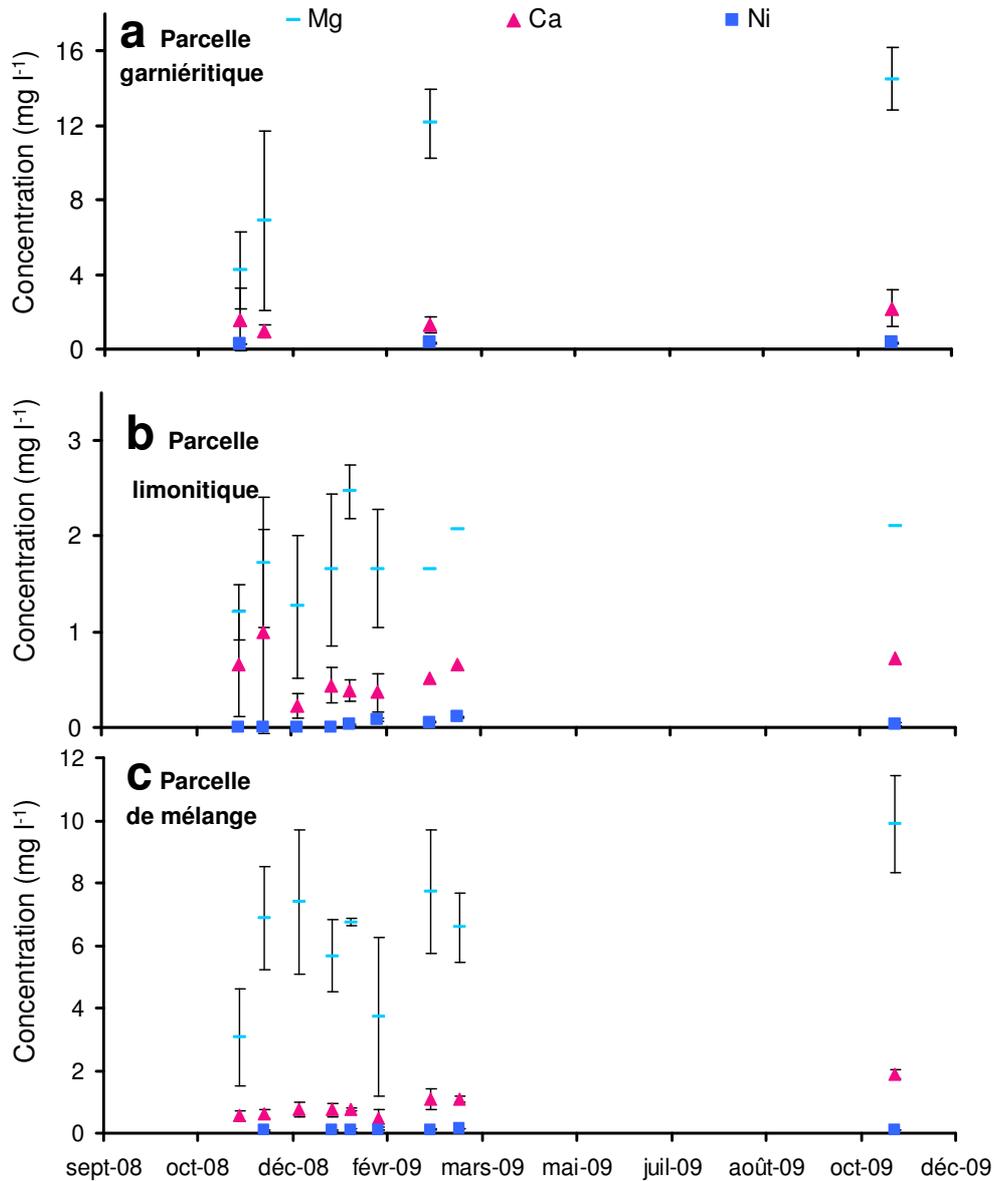


Figure 6-7 : Evolution de la concentration en Ni, Mg, Ca et Na dans les échantillons récupérés *in situ* sur parcelle garnieritique (a), limonitique (b) et mélange 30-70 (c).

Le Mg et le Ca sont les deux principaux cations qu'on retrouve dans la solution circulant dans les trois parcelles. La concentration en Mg a tendance à augmenter au cours de la saison des pluies dans la parcelle de garniérite (de 4 mg l^{-1} à 14 mg l^{-1}) tandis qu'elle est relativement stable dans les échantillons provenant de la parcelle de mélange ($6,6 \text{ mg l}^{-1}$ en moyenne) et de limonite ($1,7 \text{ mg l}^{-1}$ en moyenne) (Figure 6-7). La concentration en Ca est en revanche relativement stable pendant toute la saison des pluies dans les trois parcelles avec des teneurs respectives de $1,3 \text{ mg l}^{-1}$, $1,1 \text{ mg l}^{-1}$ et $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ dans la garniérite, la limonite et le mélange.

On remarque que pour les trois types de parcelles on obtient des valeurs comparables en novembre 2008 et novembre 2009 ce qui atteste de la stabilité des céramiques lors du premier échantillonnage (Figure 6-7). Les teneurs observées en Ca et Mg dans la parcelle de mélange sont également intermédiaires entre celles mesurées dans les parcelles de garniérite et de limonite.

2.2.2 Mobilisation du Cr et du Mn *in situ*

La parcelle de garniérite et celle de mélange présentent les solutions les plus riches en Cr et Mn. Les concentrations en Cr passent de 0,04 mg l⁻¹ à 0,13 mg l⁻¹ dans la parcelle de garniérite et de 0,02 mg l⁻¹ à 0,15 mg l⁻¹ dans la parcelle de mélange (Figure 6-8 a et b). En revanche la concentration en Cr reste faible (0,01-0,03 mg l⁻¹) dans la parcelle de limonite (Figure 6-8 c). Le Cr collecté est sous forme de Cr(VI) car le Cr(Baes Iii et Sharp) s'adsorbe sur les céramiques poreuses utilisées (Becquer et al. 2003).

L'augmentation du chrome est accompagnée de celle du Mn dans la parcelle de garniérite avec des concentrations du même ordre de grandeur pour les deux éléments (Figure 6-8 a). En revanche la concentration en Mn reste faible (< 0,02 mg l⁻¹) dans la parcelle de mélange et de limonite (Figure 6-8 b et c).

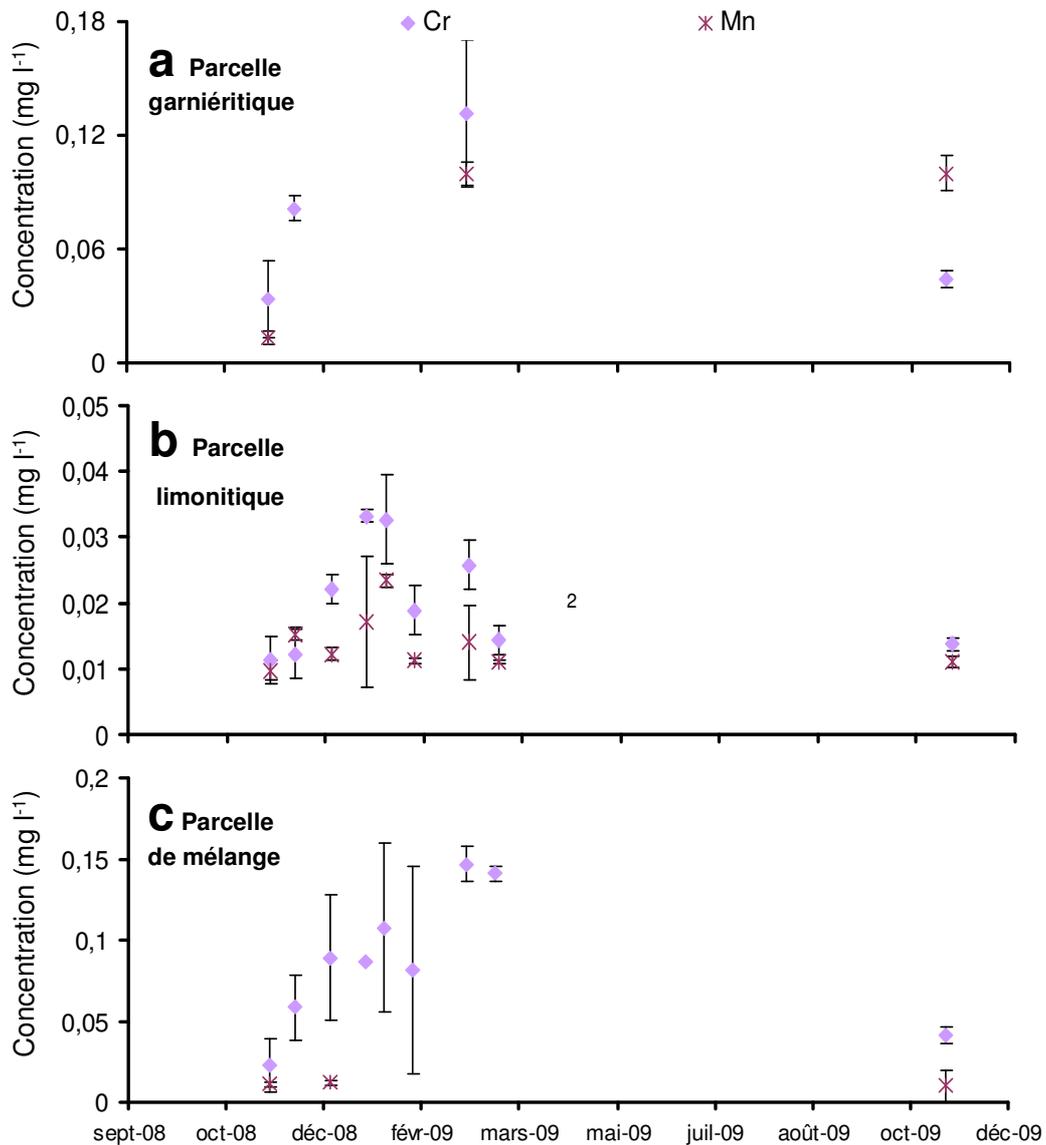


Figure 6-8 : Evolution des concentrations en Cr et Mn dans les échantillons récupérés *in situ* sur parcelle garniéritique (a), limonitique (b) et mélange 30-70 (c).

2.2.3 Mobilisation de Si, Al et Fe *in situ*

Parmi les éléments constitutifs des phases minérales principales des matériaux des parcelles (Al, Fe et Si), seule le silicium est mobilisé en concentrations significatives et ce dans les trois parcelles (Figure 6-9 a, b et c). Dans la parcelle de garniérite sa concentration augmente jusqu'à 7 mg l⁻¹ en fin de saison des pluies et l'échantillonnage réalisé en novembre 2009 montre des valeurs encore élevées (7,5 mg l⁻¹). Les teneurs en Si analysées dans la solution de

la parcelle de mélange sont intermédiaires entre celles de la garniériste et de la limonite (Figure 6-9).

Les teneurs en fer et aluminium sont proches de la limite de quantification de l'ICP.

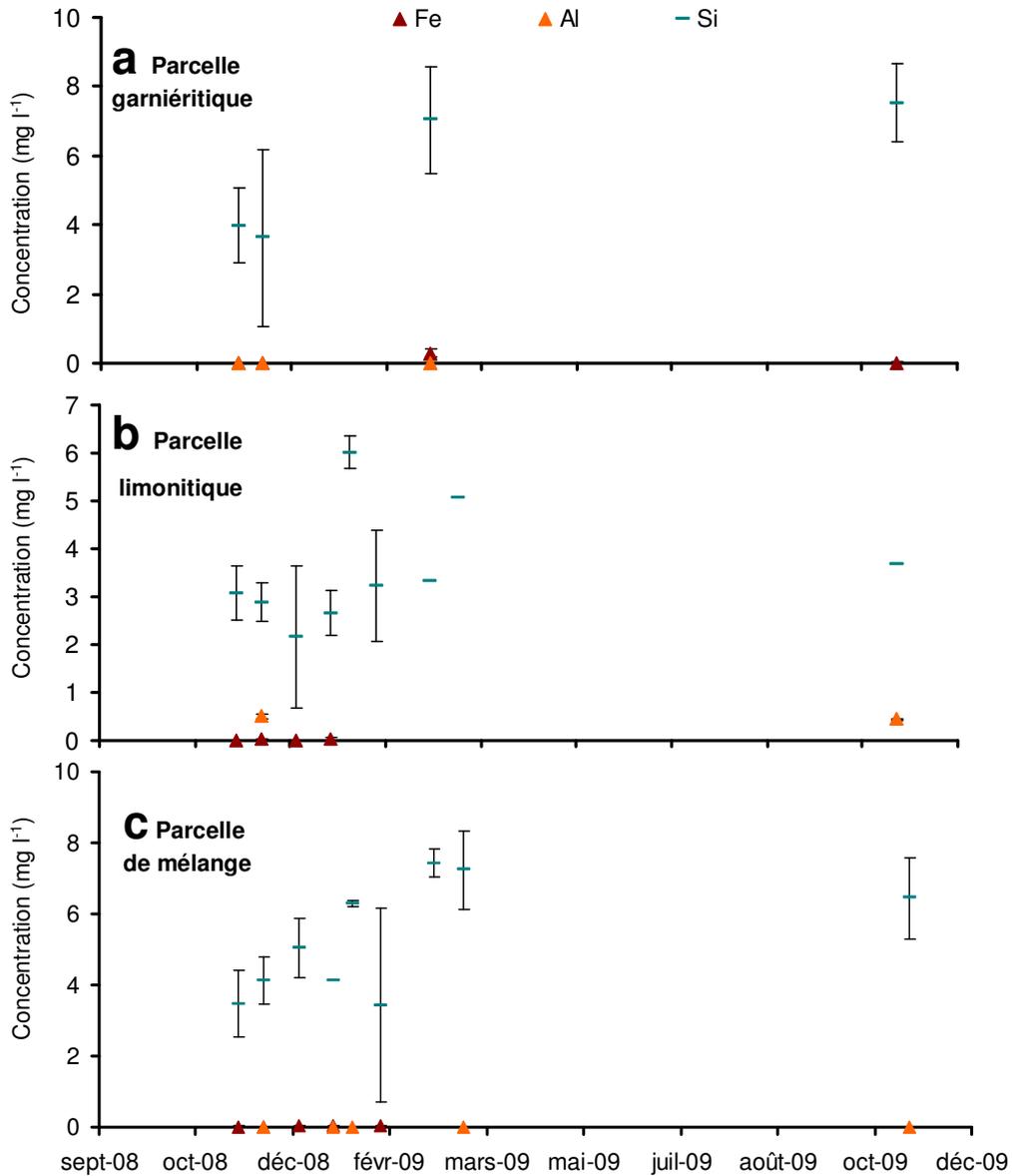


Figure 6-9 : Evolution de la concentration en Fe, Al et Si dans les échantillons récupérés *in situ* sur parcelle garniériste (Al < LQ) (a), limonitique (Fe < LQ) (b) et mélange (Al et Fe < LQ) 30-70 (c).

2.2.4 Mobilisation des anions *in situ*

La solution circulant dans la parcelle de garniérinite présente les concentrations en anions les plus importantes avec par ordre d'importance NO_3^- ($2,1 \text{ mg l}^{-1}$ en moyenne), SO_4^{2-} ($3,3 \text{ mg l}^{-1}$ en moyenne) et Cl^- ($0,8 \text{ mg l}^{-1}$ en moyenne) (Figure 6-10). On remarque l'existence d'un pic dans la concentration en NO_3^- dans le prélèvement effectué en décembre 2008.

Les teneurs en SO_4^{2-} et Cl^- de la solution de la parcelle de mélange sont légèrement inférieures à celles de la parcelle de garniérinite tandis que la concentration en NO_3^- présente une valeur de $10,6 \text{ mg l}^{-1}$ en début de saison des pluies qui diminue avec l'avancement dans la saison.

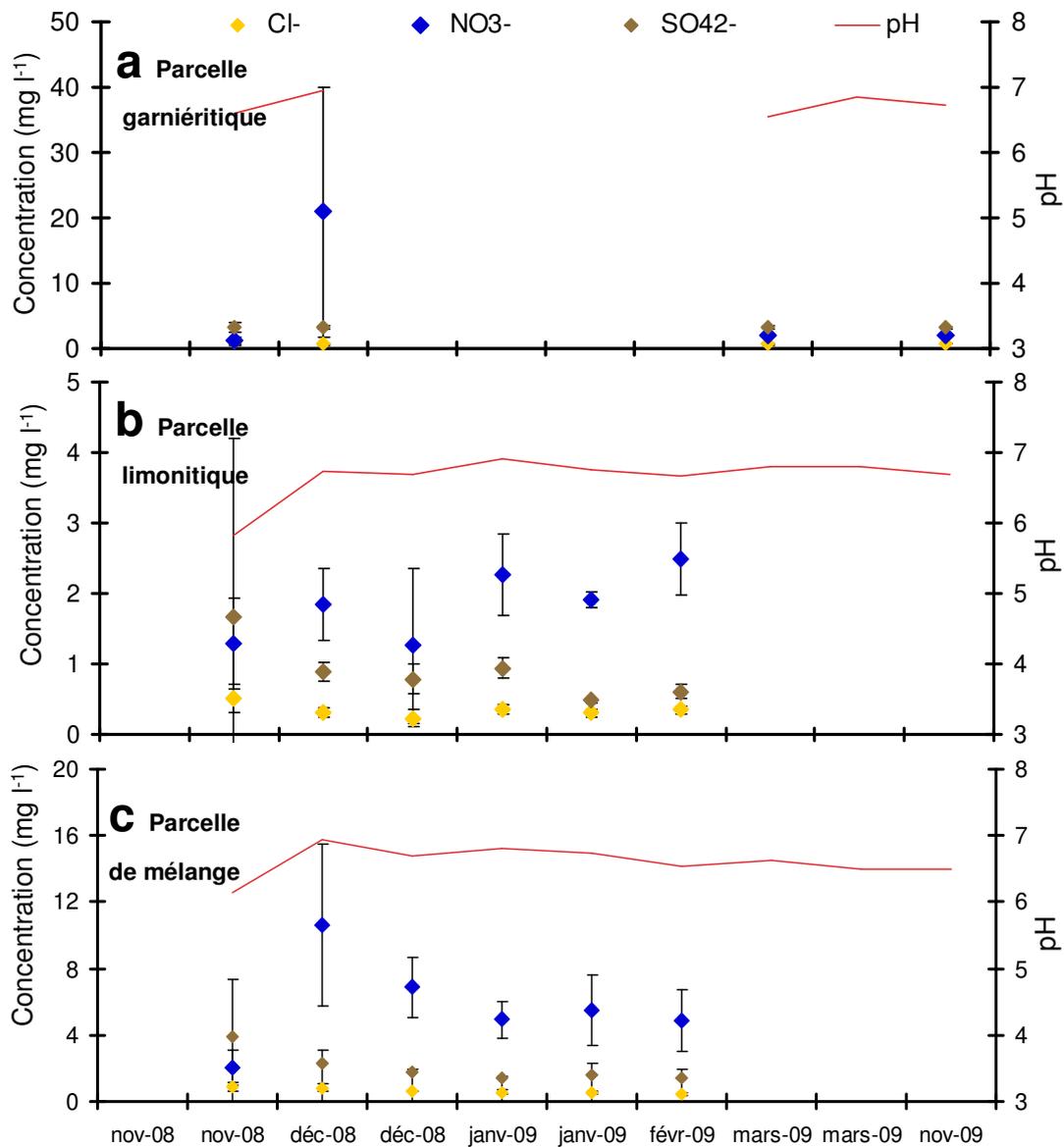


Figure 6-10 : Evolution de la concentration en anions Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} et du pH dans les échantillons récupérés sur parcelle de garniérinite (a), limonite (b) et mélange 30-70 (c)

Dans la parcelle limonitique, les concentrations en anions sont plus faibles et relativement constantes tout au long de la saison (Figure 6-10 b).

2.3 Discussion sur la mobilisation des éléments des parcelles de minerais *in situ*

- Matériaux constitutifs des parcelles

Les parcelles de minerais de Barro Alto dans lesquelles ont été installées les céramiques poreuses présentent qualitativement la même composition que les minerais de Niquelândia avec une prédominance de matériaux silicatés dans la parcelle garniéritique et une prédominance de matériaux ferrifères dans la parcelle limonitique.

Malgré une teneur totale en Ni dans la garniérite de Barro Alto (2,1%) supérieure à celle de Niquelândia (1,9%), la quantité de Ni échangeable est plus faible à Barro Alto ($1,2 \mu\text{mol g}^{-1}$) qu'à Niquelândia ($21 \mu\text{mol g}^{-1}$). Au vu des teneurs en Mg et Si du minerai de Barro Alto, ceci pourrait être mis en relation avec une proportion plus importante de talc nickélifère (willemseite) dans les minerais de Barro Alto dont le nickel n'est pas échangeable. La CEC de la garniérite à Barro Alto étant globalement plus faible ($17,6 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$) que celle de Niquelândia ($87,1 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$) on peut s'attendre sur site à une mobilisation de Ni, Ca et Mg inférieure à celle observable *in situ* à Niquelândia.

Dans la parcelle limonitique, la teneur totale en Ni (1,3 %) est légèrement supérieure à celle de la limonite (0,8 %), ceci pouvant s'expliquer par une teneur en Ni dans les goethites de la parcelle limonitique supérieure à celle de la limonite. On a en effet mis en évidence au Chapitre III la variabilité des teneurs en Ni mesurées dans les goethites de la limonite ($0,5 \text{ At. \%} \pm 0,2$). Cette différence de teneur en Ni dans les deux matériaux limonitiques peut également s'expliquer par la présence d'autres phases minérales pouvant contenir du Ni dans la parcelle limonitique. L'analyse DRX a en effet montré la présence de chrysotile et de willemseite dans la limonite de Barro Alto et les teneurs en Mg et Si observées dans la limonite de Barro Alto confirme la possible présence de talc dans la limonite. On remarque en revanche que la teneur en Cr de la limonite de Niquelândia (4,7 %) est très supérieure à celle de Barro Alto (2,2 %) ce qui pourrait également être mis en relation avec les phases minérales présentes et plus précisément par une plus grande proportion de chromites dans la limonite de Niquelândia que dans celle de Barro Alto.

- Evolution de la composition des solutions récoltées *in situ*

Globalement les tendances observées *in situ* à Barro Alto sont comparables aux tendances observées sur les colonnes saturées et insaturées des minerais de Niquelândia. En effet, concernant la parcelle limonitique, les concentrations des échantillons récupérés sont faibles et varient peu au cours de la saison des pluies. Les principaux éléments présents dans les eaux de cette parcelle sont le Ca, le Mg, le Si et l'Al (Tableau 6-8). Le nickel est en effet faiblement mobilisé dans la parcelle de limonite avec une concentration qui augmente légèrement avec l'avancée dans la saison des pluies ($0,1 \text{ mg l}^{-1}$ en fin de saison des pluies) pour s'annuler de nouveau au commencement de la saison des pluies suivante.

Concernant le Si, sa présence en solution pourrait être expliquée par la dissolution de phases minérales comme le chrysotile ou le diopside. En effet si l'on examine les différentes constantes de dissolution proposées par la base de données minteq_v4 de PHREEQC pour les espèces silicatées présentes dans la limonite on remarque que ces deux minéraux ont des constantes de dissolution plus importantes ($\log(K) = 32,2$ et $\log(K) = 19,9$ respectivement pour le chrysotile et le diopside) que le quartz ($\log(K) = -4,0$) ou la chalcédoine ($\log(K) = -3,5$). Le calcium et le magnésium mesurés en solution pourraient également provenir de la dissolution de chrysotile ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et de diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$).

Les concentrations en anions (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} , Tableau 6-8) observées dans les solutions pourraient provenir de la dissociation de complexes à la surface des oxydes présents dans les matériaux, comme observé dans les colonnes de limonite. Il se pourrait également que localement, on ait la formation de précipités de nitrate sulfate et chlorure associés à du Mg ou du Ca susceptibles de se dissoudre lors de la remise en eau des systèmes en début de saison des pluies.

On remarque que les concentrations en Fe et Mn dans les solutions restent nulles pendant toute la saison des pluies ce qui atteste de la non dissolution de ces oxydes.

Tableau 6-8 : Bilan des moyennes des concentrations élémentaires (C en M) observées *in situ*

	Parcelle limonitique		Mélange des deux minerais		Parcelle garniéritique	
	C *10 ⁵	ET	C *10 ⁵	ET	C*10 ⁵	ET
pH	6,65	0,15	6,61	0,14	6,74	0,18
Cl⁻	0,98	0,27	1,8	0,36	2,1	0,42
NO₃⁻	3,0	1,6	9,3	3,5	11,0	8,1
SO₄²⁻	0,93	1,5	2,2	1,0	3,4	0,35
Ca	1,4	1,1	2,2	0,45	0,37	2,1
Mg	7,2	1,4	26,0	6,4	39,0	11,0
Ni	5,6 10 ⁻²	1,7 10 ⁻²	0,16	2,4 10 ⁻²	0,51	1,4 10 ⁻²
Cr	3,9 10 ⁻²	8,7 10 ⁻³	0,17	5,1 10 ⁻²	0,14	3,3 10 ⁻²
Mn	2,5 10 ⁻²	6,7 10 ⁻³	2,0 10 ⁻²	7,8 10 ⁻³	0,13	1,2 10 ⁻²
Fe	2,9 10 ⁻²	3,8	3,4 10 ⁻²	1,3 10 ⁻²	0,14	5,8 10 ⁻²
Si	13,0	1,8	19,0	3,5	20,0	5,6
Al	1,7	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0

ET = Ecart type

Les matériaux de la parcelle garniéritique présentent la capacité d'échange cationique la plus grande (17,6 cmol₊ kg⁻¹) et l'on observe en effet dans cette parcelle les concentrations en Mg, Ca et Ni les plus importantes (Tableau 6-8). Ces cations mobilisés pourraient ainsi provenir de l'espace interfoliaire des smectites de la garniérite. L'augmentation simultanée des concentrations en Cr et Mn dans cette parcelle pourrait indiquer un début de dissolution des oxydes de manganèse, le Mn pouvant entraîner l'oxydation du Cr intégré dans les phases minérales de la garniérite.

Dans la parcelle constituée du mélange des deux matériaux les concentrations élémentaires des solutions récupérées sont intermédiaires entre celle mesurées dans les parcelles de matériaux purs.

Conclusion du chapitre

Comparaison des minerais de Niquelandia et Barro Alto

Globalement, la composition élémentaire et minéralogique des minerais de Barro Alto est comparable à celle de Niquelândia mis à part deux principales différences :

- Les minerais de Barro Alto (garniérite et limonite) présentent des teneurs plus importantes en Mg ce qui semble être relié à la présence de talc.
- Le minerai limonitique de Barro Alto présente une teneur en Cr (2,3 %) plus faibles que celui de Niquelândia (4,7 %) ce qui peut être relié à de plus grandes concentrations en chromites sur le site de Niquelandia.

Considérant ces similitudes entre les deux types de minerais on peut considérer que les mécanismes de mobilisation du Ni mis en évidence à la surface des minerais de Niquelândia peuvent être transposables aux minerais de Barro Alto. A savoir une mobilité principalement contrôlée par l'échange cationique dans les garniérites et par la complexation de sphère interne et la dissolution de phases minérales dans les limonites. Cependant le fait d'avoir une plus grande diversité de phases minérales ou des proportions différentes de ces phases dans les minerais de Barro Alto affecte leur réactivité. On a en effet pu mettre en évidence une CEC beaucoup plus faible de la garniérite de Barro Alto par rapport à celle de Niquelândia, ceci entraînant une mobilité du Ni par échange cationique plus réduite à Barro Alto.

Comparaison de la composition de la solution circulant dans les sols et dans les minerais

L'évolution de la composition de la solution circulant dans deux types de sols naturels et dans trois parcelles de minerais nickélifères ultramafiques a été suivie pendant une saison des pluies. De grandes similitudes peuvent être mises en évidence entre la teneur en Ni de la solution circulant dans le Cambisol et la parcelle garniéritique d'une part et entre le Ferralsol et la parcelle limonitique d'autre part (Figure 6-11).

Plus globalement, dans les matériaux riches en silicates (Cambisol et parcelle garniéritique) les concentrations en Mg, Si, Ni, et Mn sont plus importantes que dans les matériaux riches en oxydes de fer (Ferralsol et parcelle limonitique).

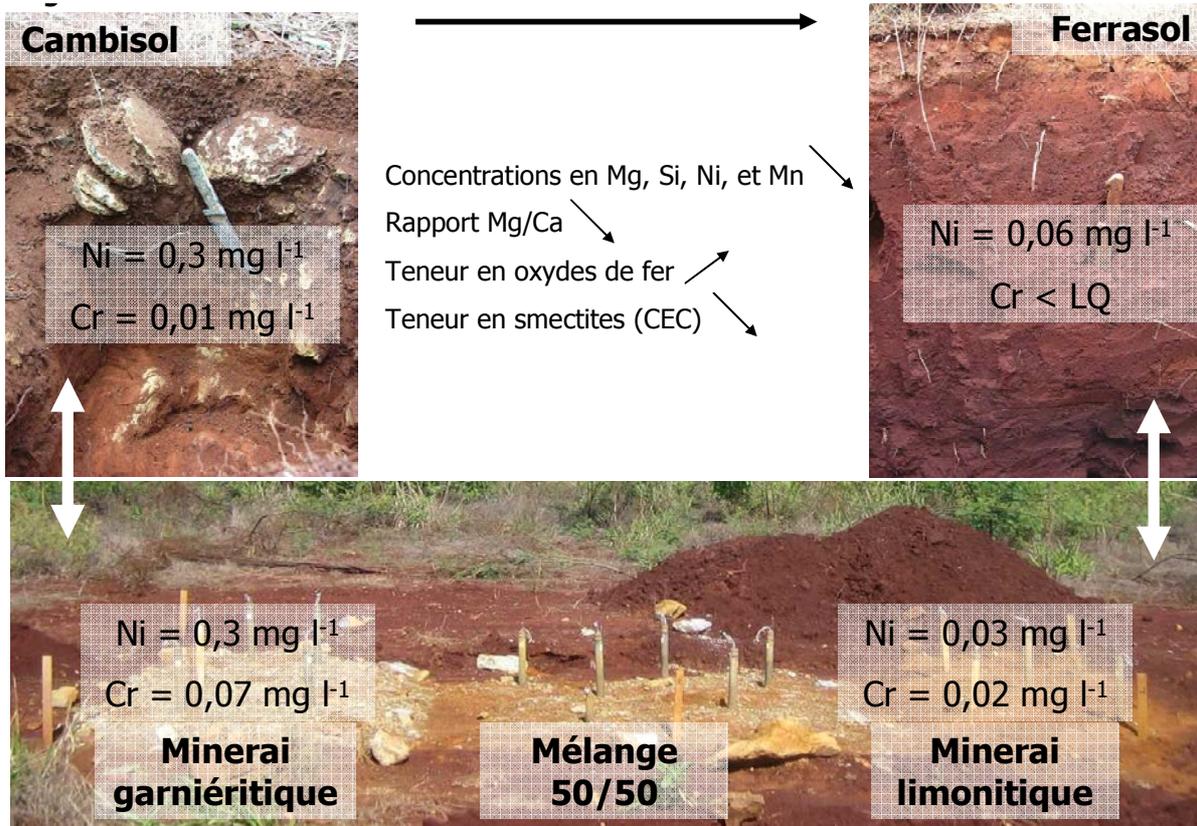


Figure 6-11 : Comparaison des caractéristiques des solutions circulant dans les parcelles de minerais et dans les sols caractéristiques du massif de Barro Alto

Les teneurs élevées en Ni, comme la valeur du rapport Mg/Ca peuvent influencer la diversité de la végétation (Raous et al. 2008). Le fait d'observer des teneurs importantes en Ni et un rapport Mg/Ca plus élevés dans les matériaux riches en silicates que dans les matériaux riches en oxydes de fer pourrait affecter le développement de certaines plantes et rendre la revégétalisation de ce type de matériaux miniers plus difficile. La principale différence entre la géochimie des solutions des sols et celle des minerais de Barro Alto est reliée à la teneur en Cr, plus élevée dans la parcelle garniéritique que dans le Cambisol (Figure 6-11). Dans le processus de revégétalisation des stériles miniers, cet effet du Cr devra également être pris en compte.

Conclusion générale

Les zones décapées par l'exploitation minière et le stockage de stériles miniers ultramafiques autour des aires d'extraction constituent une source potentielle de pollution au nickel et autres ETM associés. Une solution envisagée pour stabiliser physiquement et chimiquement les matériaux miniers ultramafiques est de les végétaliser avec des espèces endémiques aux massifs ultramafiques. Cette solution peut permettre à la fois le développement de l'activité minière et la préservation de la biodiversité de ces milieux. L'objectif de nos travaux de recherche était ainsi de contribuer à la compréhension de la faisabilité de ce procédé au niveau des exploitations minières des massifs de Niquelândia et Barro Alto (Goiás). La méthodologie que nous avons suivie a consisté à caractériser les matériaux constitutifs des stériles miniers afin de déterminer les mécanismes conditionnant la composition de la solution amenée à circuler dans ces matériaux. Notre hypothèse de départ était que la composition de cette solution est conditionnée par la présence d'un nombre limité de phases porteuses dont les réactivités respectives, indépendantes les unes des autres, étaient susceptibles de s'ajouter (principe d'additivité des composants), pour contrôler la mobilité des métaux, notamment du nickel.

Phases porteuses de nickel et de chrome dans les minerais et stériles miniers ultramafiques

Le nickel et le chrome sont les deux principaux ETM présents dans les minerais des complexes ultramafiques de Barro Alto et Niquelândia. La composition des différents types de matériaux observés au niveau des complexes ultramafiques dépend étroitement du degré et des conditions d'altération de la roche mère péridotitique ainsi que de sa nature (pyroxénite vs Dunite). Néanmoins, deux types de produits d'altération dominant largement : la garniérite riche en silicates d'aluminium ; la limonite, riche en oxydes de fer. La limonite et la garniérite échantillonnées à Niquelândia sont constituées par des assemblages minéraux relativement simples et contiennent les principales phases minérales porteuses de nickel et de chrome identifiées dans les stériles miniers de Barro Alto. Ces deux matériaux ont ainsi été choisis pour étudier les mécanismes impliqués dans la mobilisation du Ni mais aussi d'autres ETM, en particulier le Cr dans ces matériaux.

La garniérite correspond au premier stade d'altération de la roche mère péridotitique (essentiellement sur les faciès de pyroxénite) ce qui explique sa richesse en phyllosilicates. Le matériel garniéristique caractérisé dans cette étude est en effet constitué principalement de smectites ferrifères et de talc et, secondairement, de chrysotile, de diopside, de spinelles chromifères et d'oxydes de manganèse (Figure 7- 1). Les smectites constitutives de la garniérite sont similaires à celles observées sur le massif de Niquelandia par Garnier et al. (2009) avec des teneurs en $(Fe+Cr)^{3+}$ proportionnellement plus importantes que celles en

Conclusion générale

(Ni+Mg)²⁺ ou celles en Al³⁺. Dans la garniérinite, le Ni échangeable (1230 mg kg⁻¹) représente 6,7 % du Ni total et est principalement localisé en position interfoliaire dans les smectites sous forme cationique hexahydratée. Le chrome dans la garniérinite est peu disponible et principalement sous forme de Cr(Baes Iii et Sharp), il pourrait être soit intégré dans la structure des smectites (substitutions tétraédriques) ou séquestré dans le squelette des spinelles chromifères. Les extractions sélectives réalisées sur la garniérinite nous ont permis de mettre en évidence que le nickel est l'ETM le plus mobile dans la garniérinite et que sa mobilité semble être principalement conditionnée par la réactivité des smectites. Ces conclusions nous ont amené à choisir la smectite comme phase principale conditionnant la mobilité du nickel dans la garniérinite au travers notamment du mécanisme de complexation de sphère externe au niveau de l'espace interfoliaire de ces minéraux.

La limonite correspond à un stade avancé d'altération de la roche mère péridotitique ce qui se traduit par sa richesse en oxydes de fer (73,3 % de goethite et 12,3 % d'hématite). Les seuls minéraux primaires encore présent dans la limonite sont les spinelles chromifères et le diopside, ce dernier minéral pouvant également contenir du chrome et du nickel. On a également pu mettre en évidence dans la limonite la présence d'oxydes de manganèse (0,9 % de MnO) (Figure 7- 2). L'analyse totale élémentaire de la limonite a mis en évidence en plus du Ni, la présence d'une concentration en Cr importante qui nous a amenés à nous intéresser également aux mécanismes conditionnant la mobilité du Cr dans ce matériau. L'analyse en MET de la limonite a mis en évidence la variabilité des teneurs en Ni (0,2 à 0,5 At. %) et en Cr (0,2 à 0,4 At. %) des goethites qui la constituent. Les autres phases minérales susceptibles de contenir du Ni ou du Cr sont les spinelles chromifères (11 à 14 % de Cr), le diopside et les oxydes de manganèse (1,1 % du Ni total). La mobilité du Ni intégré dans les goethites est faible et semble être réduite par la résistance de celles-ci ou par la présence de précipités à la surface des minéraux, limitant un contact direct entre les goethites et la solution du sol. Le chrome est peu disponible sous forme cationique, mais une fraction importante de métal (980 mg kg⁻¹) est mobilisable sous forme d'ions chromate probablement complexés en SI à la surface des oxydes de fer. Les oxydes de manganèse MnO₂ sont les seules espèces naturelles capables d'oxyder le Cr(Baes Iii et Sharp) en Cr(VI). Même si les vitesses de réaction sont très lentes, leur présence dans les minerais pourrait entraîner la production de Cr(VI) par oxydation du Cr(Baes Iii et Sharp) des goethites ou des spinelles chromifères. Le Cr(VI) ainsi formé est ensuite adsorbé à la surface des oxydes de la limonite.

La caractérisation minéralogique de la limonite et les extractions sélectives réalisées nous ont amené à choisir la goethite comme phase minérale conditionnant la mobilité du Ni et du Cr dans la limonite à travers le mécanisme de la complexation de sphère interne.

Mécanismes impliqués dans la mobilisation du nickel et du chrome des minerais

Les mécanismes conditionnant la mobilisation du nickel et du chrome de la limonite et de la garniérinite ont été étudiés en considérant quatre types de solutions au contact des phases solides, à savoir l'eau, le NaNO_3 10mM, le citrate 10mM et l'EDTA 10mM. L'eau et le NaNO_3 ont pour but de simuler l'effet de solutions du sol de différentes forces ioniques sur la mobilisation des éléments minéraux. Les solutions d'acides organiques ont pour but de simuler l'effet que pourrait avoir l'excrétion d'exsudats racinaires par les plantes. La construction de modèles de désorption du Ni en suspension grâce au code de calcul PHREEQC a permis de déterminer dans quelle mesure les réactions d'adsorption du Ni sur la smectite et la goethite pouvaient expliquer la mobilisation du Ni dans la garniérinite et la limonite respectivement. Les différences observées entre les compositions calculées et celles mesurées nous ont amené à proposer des mécanismes réactionnels additionnels pour les deux phases porteuses étudiées.

Ainsi, concernant la garniérinite, l'hypothèse initiale était que **la totalité du nickel mobilisable provenait de complexes de sphère externe et interne à la surface des smectites** (Figure 7- 1). Les résultats de modélisation en suspension ont mis en évidence :

- que dans l'eau on avait expérimentalement une mobilisation de nickel supérieure à celle qu'on devrait avoir en ne considérant que l'échange cationique. Ceci a été expliqué par la possible **dissolution des phases minérales silicatées** présentes dans la garniérinite ;
- qu'en présence de NaNO_3 on avait par contre une mobilisation de nickel inférieure à celle qu'on devrait avoir en ne considérant que l'échange cationique. Ceci a été expliqué par la possible réadsorption du Ni interfoliaire échangé avec le sodium au niveau des **sites de complexation de sphère interne localisés en périphérie des feuillets de phyllosilicates ou à la surface des oxydes de manganèse** présents dans la garniérinite (Figure 7- 1) ;
- qu'en présence de complexants (citrate et EDTA) on avait une mobilisation de nickel supérieure à la quantité de Ni incluse dans la CEC. Ceci étant expliqué par des phénomènes de **dissolution des phases minérales de la garniérinite** (smectites et oxydes de manganèse).

Concernant la limonite, l'hypothèse initiale était que la totalité du nickel et du chrome mobilisables provenait de **complexes de sphère interne à la surface des goethites** (Figure 7- 2) de la limonite et que la quantité de Ni complexé en sphère interne correspondait à la teneur maximale extraite par les complexants (4,4 10^{-6} moles g⁻¹). Les différences entre les compositions des solutions calculées et mesurées ont permis de mettre en évidence :

- que dans l'eau et dans le NaNO_3 , les quantités de Ni mobilisées expérimentalement étaient inférieures aux quantités de Ni calculées. Ceci pouvant indiquer que la quantité de nickel complexé en sphère interne était inférieure à la quantité mobilisée par le citrate (utilisé comme référence pour déterminer le pool des ions adsorbés en SI sur la limonite). Le fait d'observer la présence de Fe et de Mn dans les suspensions de limonite en présence de complexants nous a permis d'affirmer qu'une part du nickel mobilisé par les complexants provenait de la **dissolution des oxydes présents dans la limonite** ;

- qu'en présence d'EDTA la quantité de Ni mobilisée était inférieure d'une part à la quantité calculée par PHREEQC et d'autre part à la quantité mobilisée par le citrate, alors que ce dernier a une affinité pour le Ni inférieure à celle de l'EDTA. Ceci peut être expliqué par l'existence de phénomènes **d'adsorption en SI des complexes formés entre l'EDTA et les éléments métalliques de la limonite** (Fe, Ni, Al, Cu principalement) à la surface des oxydes de fer entraînant une diminution de la quantité effectivement mobilisée par l'EDTA. Par ailleurs la présence de silice d'une part et d'ions sulfate d'autre part dans les suspensions a montré qu'on pouvait également observer dans la limonite la dissolution respective de phases silicatées ayant persisté dans la limonite ou de précipités pouvant contenir du nickel.

Effet du transport sur la mobilisation du nickel et du chrome

L'augmentation du rapport solide/solution et la prise en compte du transport a entraîné globalement une diminution des quantités de Ni totales mobilisées par rapport à celles mobilisées en suspension. Ceci est dû principalement à une diminution de la surface et du temps de contact entre le solide et la solution. Néanmoins, les mêmes mécanismes que ceux mis en évidence en suspension expliquent la mobilité des éléments observée en colonne saturée et insaturée. Toutefois, les expériences en colonne ont permis de mieux apprécier la succession des différents mécanismes mis en évidence en suspension.

Pour la garniériste (Figure 7- 1), nous avons ainsi pu observer en colonne une chronologie de mobilisation des différents compartiments contenant du Ni avec, selon la force de l'extractant utilisé, la mobilisation :

- du nickel de la CEC, représentant 6,6 % du Ni total, cette phase étant mobilisée dès l'ajout d'eau au système ;
- du nickel intégré dans les phases silicatées (willemseite, diopside) ou les précipités de surface, également mobilisée par l'ajout d'eau au système mais difficile à différencier du Ni de la CEC ;
- du nickel intégré dans les smectites, représentant 95 % du Ni total si l'on se fonde sur les résultats obtenus en MET. Cette phase étant mobilisée par les complexants et particulièrement par l'EDTA ;

Conclusion générale

- du nickel intégré dans les oxydes de manganèse, représentant 2,4 % du Ni total, cette phase ayant été significativement mobilisée uniquement par l'EDTA, la cinétique de dissolution de ce type d'oxydes par le citrate apparaissant plus lente et moins efficace.

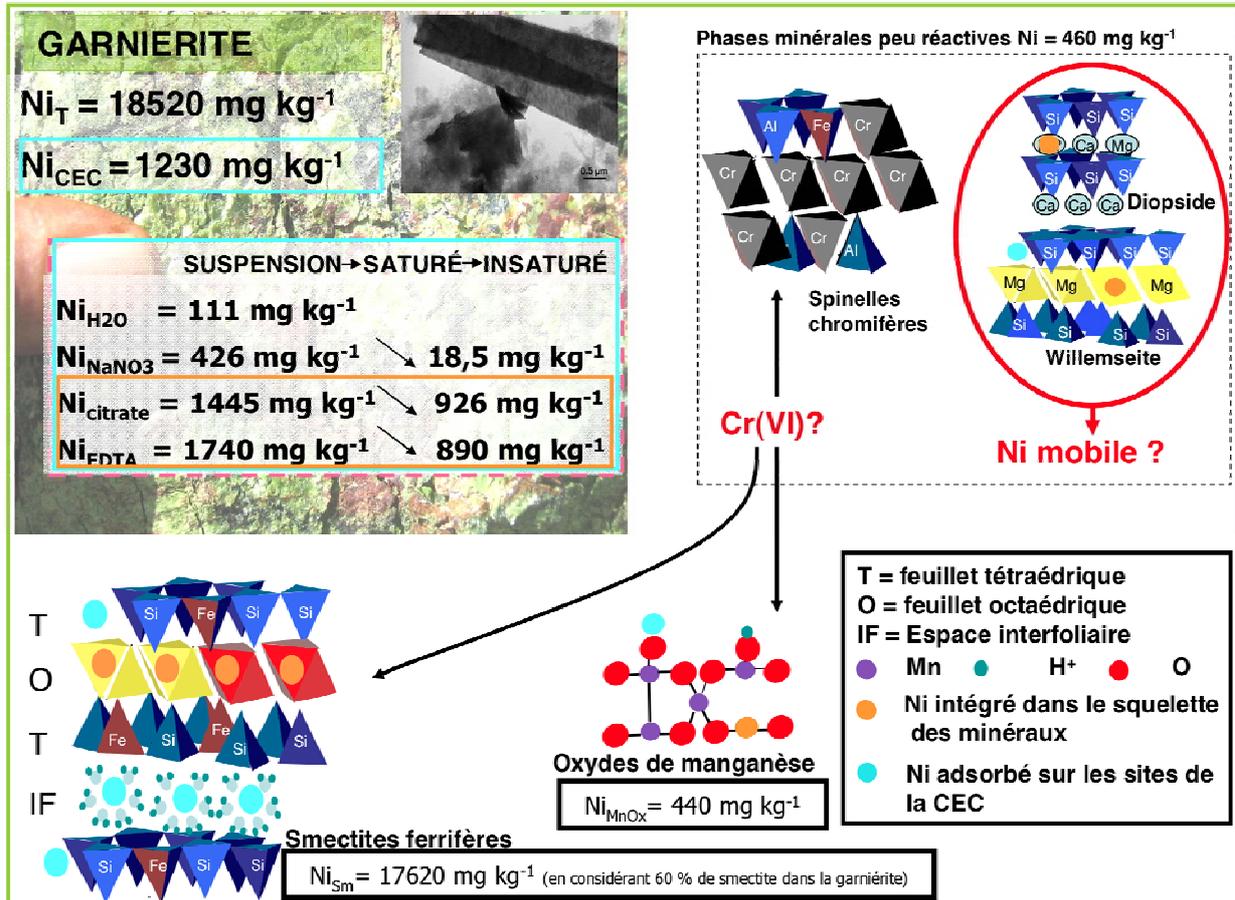


Figure 7- 1: Bilan de la localisation du Ni dans les différents compartiments des minerais garniéritiques.

Pour la limonite (Figure 7- 2), au vu des teneurs importantes en Cr(VI) mobilisables par le KH_2PO_4 , nous nous sommes intéressés à la fois à la dynamique du Cr et du Ni. Nous avons également pu observer en colonne une chronologie de mobilisation des différents compartiments contenant ces ETM.

Pour le nickel, selon la force de l'extractant utilisé, la mobilisation provient :

- de complexes de sphère interne à la surface des goethites ;
- de la dissolution de phases minérales silicatées résiduelles ou de précipités de surface principalement constitués de sulfate ;
- de Ni intégré dans les oxydes de fer ;

- de Ni intégré aux oxydes de manganèse (ces oxydes étant déstabilisés plus efficacement et rapidement par l'EDTA comme dans la garniérite).

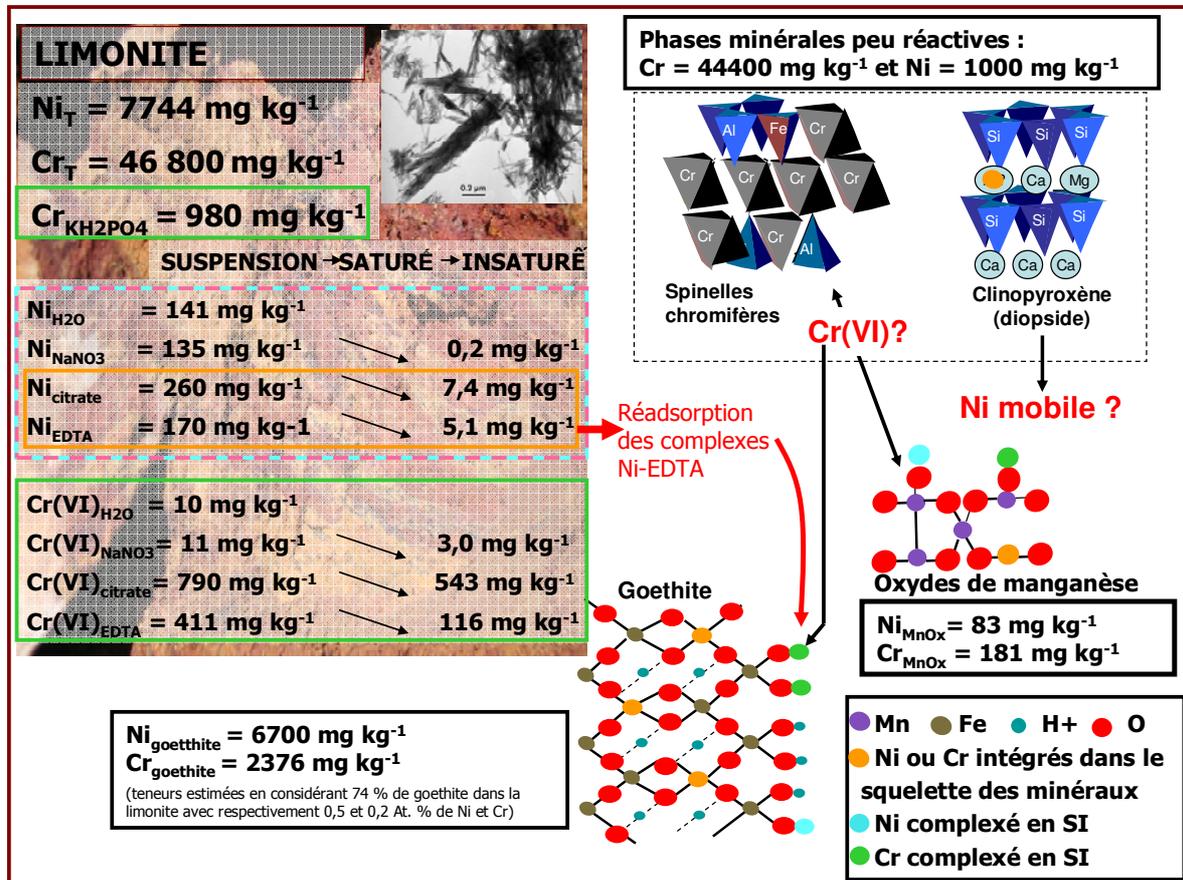


Figure 7- 2 : Bilan de la localisation du Ni dans les différents compartiments des minerais limonitiques.

Le chrome est le métal le plus mobile dans la limonite, on a pu mettre en évidence dans les expériences en suspension et en colonne que les quantités mobilisables de Cr sont principalement localisées en complexation de sphère interne à la surface des goethites. L'ajout de complexants aux systèmes (susceptibles de s'échanger avec le Cr(VI) à la surface des oxydes de fer) entraîne ainsi une mobilisation importante de chromate. Cependant, on a montré que l'EDTA, supposé se fixer plus fortement à la surface des oxydes que le citrate, provoquait une désorption de chromate plus faible que le citrate (Figure 7- 2). Cette différence pourrait être due au fait que l'EDTA, sous forme de complexes métal-EDTA en solution, ait une affinité pour la surface des oxydes de fer inférieure à celle du citrate pour ces mêmes oxydes.

Applications des mécanismes mis en évidence à la compréhension de la composition de la solution circulant *in situ*

La dernière étape de cette étude a été de déterminer si, d'une part, les mécanismes mis en évidence en laboratoire pouvaient être applicables aux conditions *in situ* et si, d'autre part, on pouvait utiliser ces mêmes mécanismes pour expliquer la composition de la solution circulant dans les sols naturels végétalisés. Cette dernière étape est déterminante pour orienter le choix des plantes les mieux adaptées pour la revégétalisation des zones d'exploitation et des stériles miniers. Une expérience a été mise en place sur la mine de Barro Alto, afin de suivre la composition des solutions dans des parcelles reconstituées à partir de minerais ultramafiques (garniériste, limonite et mélange des deux minerais) et de les comparer à celle des sols naturels les plus représentatifs du massif, un Cambisol riche en phyllosilicates et un Ferralsol riche en oxydes de fer.

Les minerais de Barro Alto et de Niquelândia sont globalement similaires, mais ceux de Barro Alto présentent des teneurs plus importantes en Mg, pouvant être reliées avec des teneurs en minéraux magnésiens plus importantes (talc et diopside principalement), et des teneurs en Cr plus faibles, notamment dans la limonite qui ne présente que 2,3 % de Cr. Malgré ces différences, les phases porteuses de Ni et de Cr sont identiques dans les deux types de minerais, et on peut donc considérer que les mécanismes de mobilisation du Ni mis en évidence dans les minerais de Niquelândia peuvent être transposables à ceux de Barro Alto, à savoir une mobilité principalement contrôlée par l'échange cationique dans les garniéristes et par la complexation de sphère interne et la dissolution de phases minérales dans la limonite.

Concernant l'évolution de la composition des solutions circulant dans les sols et dans les parcelles de minerais on a pu mettre en évidence que :

- dans les matériaux riches en silicates (Cambisol et parcelle garniéristique), les concentrations en Mg, Si, Ni, et Mn sont plus importantes que dans les matériaux riches en oxydes de fer (Ferralsol et parcelle limonitique). Le fait d'observer des teneurs en Ni et un rapport Mg/Ca plus élevés dans les matériaux riches en silicates que dans les matériaux riches en oxydes de fer pourrait affecter le développement de certaines plantes et rendre la revégétalisation de ce type de matériaux miniers plus difficile ;

- la principale différence entre la géochimie des solutions des sols et celle des minerais est reliée à la teneur en Cr, plus élevée dans la parcelle garniéristique que dans le Cambisol. La matière organique, présente à des teneurs plus élevées dans les horizons de surface du sol que les minerais, est en effet susceptible de réduire le Cr(VI) en Cr(III) (Baes III et Sharp). Dans le processus de revégétalisation des stériles miniers, cet effet du Cr devra également être pris en compte.

Perspectives en terme de gestion des stériles miniers nickélifères

A l'issu de ce travail, différentes perspectives, scientifiques et à caractère plus appliqué, ont émergé. L'importance de la disponibilité du nickel et du chromate dans les matériaux miniers ultramafiques imposent la prise en compte de ces éléments potentiellement toxiques dans la gestion du massif et dans la réhabilitation des sites miniers.

Cette étude a en effet permis de caractériser les matériaux constitutifs des stériles miniers et de quantifier les teneurs en nickel et en chrome susceptibles d'être mobilisées dans ces terrains. Pour les stériles riches en phyllosilicates le principal problème semble être posé par les teneurs en Ni échangeable qui peuvent atteindre, plus de 1000 mg kg⁻¹. La mobilisation de ce Ni pourrait être augmentée, lors de la végétalisation des stériles miniers et de la croissance des plantes, par l'excretion de certains exsudats racinaires susceptibles d'acidifier le sol ou de complexer les ETM inclus dans les phases solides. Les stériles riches en oxydes de fer risquent plutôt de poser problème du fait de leur teneur en Cr(VI) disponible pouvant atteindre 980 mg kg⁻¹. Ces ions chromate sont principalement complexés à la surface des oxydes de fer et la présence de complexants organiques pourrait entraîner une augmentation importante de leur concentration dans la solution du sol. Bien que les plantes ne métabolisent pas le Cr(VI), la toxicité de cet élément pour de nombreuses plantes a été démontrée. Sa dispersion par les eaux de ruissellement ou de drainage des les milieux environnants est également à craindre.

Le projet mené actuellement sur les massifs de Niquelândia a pour but global de construire un modèle, destiné à servir d'outil pour les sociétés minières, afin de leur permettre de prédire les teneurs en ETM (nickel et chrome principalement) mobilisables au niveau des stériles miniers nickélifères et ainsi de gérer le risque que ces matériaux constituent. Un outil de ce type doit prendre en compte à la fois les réactions géochimiques à la base de la spéciation des éléments mais aussi l'influence du transport sur ces mécanismes mis en évidence. Dans cette étude nous avons montré que la mobilité du nickel et du chrome était gouvernée non pas par la seule réactivité de la goethite et de la smectite mais par la combinaison de nombreuses réactions liées aux différentes phases porteuses présentes dans les stériles.

Au niveau du modèle global de transport réactif il serait donc nécessaire :

- de mieux caractériser la composition et la réactivité des autres phases minérales présentes dans les minerais (oxydes de manganèse, willemseite, spinelles chromifères et diopside) et la présence potentielle de précipités (de sulfate et chlorure) pouvant intervenir dans la mobilité du nickel et du chrome afin de les intégrer dans les modèles déjà réalisés sur PHREEQC

- d'achever la caractérisation des paramètres hydrodynamiques des matériaux en milieu saturé et insaturé pour pouvoir coupler le modèle géochimique réalisé à un module de transport. Une possibilité serait d'utiliser le module HYDRUS, ce modèle étant ensuite susceptible d'être couplé à PHREEQC pour modéliser le transport réactif des éléments en 2D.

- Le fait d'avoir une bonne adéquation entre la composition de la solution circulant dans les sols et celle circulant dans les minerais nous indique que les plantes endémiques peuvent s'adapter à de telles concentrations. Il serait donc intéressant de pouvoir construire une base de données recensant les espèces végétales se développant sur le massif ainsi que les caractéristiques des sols sur lesquels elles se développent afin de pouvoir, à terme, coupler cette base de données avec le modèle de transport réactif des ETM obtenu. L'outil final constituerait à partir des caractéristiques d'un stérile minier de connaître les plantes les mieux adaptées pour sa revégétalisation. Dans cette optique il serait également intéressant de mieux comprendre l'impact des plantes sur la mobilisation des ETM *in situ* (comparaison de la composition de la solution circulant dans les parcelles de minerais avec celle circulant dans des parcelles végétalisées).

Par ailleurs, au vu des teneurs importantes en ETM persistant dans les stériles miniers, il pourrait être intéressant de tester le procédé de phytomining et d'analyser la rentabilité économique de ce procédé pour ces matériaux. Ce procédé est probablement difficilement applicable sur les stériles miniers latéritiques car, d'une part, aucune plante hyperaccumulatrice de chrome n'a pu être recensée sur les sites, d'autre part, les concentrations en Ni mobilisable ne sont probablement pas assez importantes pour permettre d'avoir un rendement efficace. Par contre, pour les matériaux garniéritiques, le pool de Ni échangeable facilement disponible pour les plantes hyperaccumulatrices est important, ce qui pourrait permettre de rentabiliser cette technique. De plus, la diminution des teneurs en Ni disponible après quelques cycles de production (et exportation des résidus végétaux) pourrait permettre l'utilisation d'une plus large gamme d'espèces endémiques à ces milieux et ainsi restaurer des écosystèmes proches des écosystèmes naturels.

Enfin, nous avons pu constater ces dernières années la réalisation d'un certain nombre d'études visant à évaluer l'efficacité de la biolixiviation pour l'extraction d'ETM de minerais nickélifères latéritiques peu riches en Ni (< 0,4 % de Ni) (Valix et al. 2009, Mohapatra et al. 2008, 2009 ; Alibhai et al. 2006). Ce procédé consiste à utiliser la production d'acides organiques par une flore microbienne ou fongique pour solubiliser les métaux contenus dans des minerais. Dans cette étude, nous avons mis en évidence que le citrate permettait l'extraction de quantités importantes de nickel et de chrome des stériles, il serait donc également intéressant d'étudier la faisabilité du procédé de biolixiviation sur les stériles miniers de Niquelândia et Barro Alto. Cette faisabilité semblant être principalement

Conclusion générale

conditionnée par la détermination d'une flore bactérienne ou fongique susceptible de se développer dans ces matériaux.

Bibliographie

A

- Ali, M. A. et D. A. Dzombak (1996). "Effects of simple organic acids on sorption of Cu²⁺ and Ca²⁺ on goethite." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**(2): 291-304.
- Allison, J. D., D. S. Brown et K. J. Novo-Gradac (1990). MINTEQA2/PRODEFA-A geochemical assesment model for environmental systems : Version 3.0 user's manual., USEPA, Environment Research Laboratory, Office of Research and Development, Athens, GA.
- Anderson, C. W. N., R. R. Brooks, A. Chiarucci, C. J. LaCoste, M. Leblanc, B. H. Robinson, R. Simcock et R. B. Stewart (1999). "Phytomining for nickel, thallium and gold." Journal of Geochemical Exploration **67**(1-3): 407-415.
- Anderson, D. (1973). "Emission factors for trace substances." EPA PUBL./RESEARCH TRIANGLE PARK **450**(2-73 001).
- Anderson, P. R. et T. H. Christensen (1988). "Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils." Journal of Soil Science **39**(1): 15-22.
- Andrade, M. R. D. et L. C. Botelho (1974). Perfil analitico do Niquel. D.N.P.M. **Bol. n° 33**.
- Appelo, C. A. J. et D. Postma (1993). "Geochemistry, groundwater and pollution." Geochemistry, groundwater and pollution.
- Appelo, C. A. J. et D. Postma (2005). Geochemistry Groundwater and Pollution , 2nd ed
- Avena, M. J. et C. P. De Pauli (1998). "Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite." Journal of Colloid and Interface Science **202**(1): 195-204.

B

- Bacon, W. G., A. D. Dalvi, B. A. Rochon et M. Selby (2002). "Nickel outlook - 2000 to 2010." CIM Bulletin **95**(1064): 47-52.
- Baes, C. F. et R. E. Mesmer (1976). The hydrolysis of cations
- Baes Iii, C. F. et R. D. Sharp (1983). "A proposal for estimation of soil leaching and leaching constants for use in assessment models." Journal of Environmental Quality **12**(1): 17-28.
- Baker, A. J. M., J. Proctor et R. D. Reeves (1992). "The vegetation of ultramafic (Serpentine) soils. Intercept, Andover, Hampshire, U.K."
- Bani, A., G. Echevarria, S. Sulçe, J. Morel et A. Mullai (2007). "In-situ phytoextraction of Ni by a native population of Alyssum murale on an ultramafic site (Albania)." Plant and Soil **293**(1): 79-89.
- Bariand, P. C., F.; Geffroy, J. (1977). "Les minéraux, leur gisements, leur associations." Ed. Minéraux et fossiles **1**: 145.
- Barroux, G., J. Viers, P. Seyler, P. Oliva, B. Duprè, J. L. Guyot et M. Pinelli (2003). How plants of the Amazonian floodplain (Brazil) can affect the geochemical status of trace elements in the Amazon River mainstream? Journal De Physique. IV : JP.

- Barrow, N. J., J. Gerth et G. W. Brümmer (1989). "Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. II Modelling the extent and rate of reaction." Journal of Soil Science **40**(2): 437-450.
- Bartlett, R. et B. James (1979). Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. Journal Name: J. Environ. Qual.; (United States); Journal Volume: 8:1; Medium: X; Size: Pages: 31-35.
- Bartlett, R. J. et B. R. James (1996). "Chromium " In: Sparks DL et al (eds) Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Science Society of America, Madison, WI, : 683–701.
- Basta, N. T. et M. A. Tabatabai (1991). "Determination of total metals in sewage sludges by ion chromatography." Journal of Environmental Quality **20**(1): 79-88.
- Becquer, T., E. Bourdon et J. Petard (1995). Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. Paris, FRANCE, Elsevier.
- Becquer, T., A. Le Crann, V. Chardot, J. Garnier, G. Echevarria, C. Quantin et E. S. Martins (2005). Teores de níquel e cromo dos solos do maciço máfico-ultramáfico de Niquelândia (Goiás) XXX Congrès Brésilien de Science du Sol. Recife (PE), Brésil.
- Becquer, T., C. Quantin et J. P. Boudot (2010). "Toxic levels of metals in Ferralsols under natural vegetation and crops in New Caledonia." European Journal of Soil Science **61**: 994-1004.
- Becquer, T., C. Quantin, S. Rotte-Capet, J. Ghanbaja, C. Mustin et J. Herbillon (2006). "Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia." European Journal of Soil Science **April 2006, 57, :** 200–213.
- Becquer, T., C. Quantin, M. Sicot et J. P. Boudot (2003). "Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia." Science of the Total Environment **301**(1-3): 251-261.
- Benedetti, M. F., C. J. Milne, D. G. Kinniburgh, W. H. Van Riemsdijk et L. K. Koopal (1995). "Metal ion binding to humic substances: Application of the non-ideal competitive adsorption model." Environmental Science and Technology **29**(2): 446-457.
- Bertin, C., X. Yang et L. A. Weston (2003). "The role of root exudates and allelochemicals in the rhizosphere." Plant and Soil **256**(1): 67-83.
- Bethke, C. M. et P. V. Brady (2000). "How the Kd Approach Undermines Ground Water Cleanup." Ground Water **38**(3): 435-443.
- Bonneville, S. (2005). Kinetics of microbial Fe(III) oxyhydroxide reduction: The role of mineral properties. Earth Sciences - Geochemistry, Faculty of geosciences. Utrecht. Ph.D: 128.
- Borggaard, O. K. (1990). "Kinetics and mechanisms of soil iron oxide dissolution in EDTA, oxalate and dithionite." Sciences Géologiques - Memoire **85**: 139-148.
- Bosio, N. J., V. J. Hurst et R. L. Smith (1975). "Nickeliferous nontronite, A 15A garnierite, at Niquelândia, Goiás, Brazil." Clays and Clay Minerals **23**(5): 400-402,IN15,403.
- Bouchet, A., A. Meunier et P. Sardini (2000). Minéraux argileux, structure cristalline, identification par diffraction de rayons X. E. A. Bulletin des Centres de recherche ELF Exploration-Production. Mémoire **23**: 136.
- Bradbury, M. H. et B. Baeyens (1997). "A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part II: modelling." Journal of Contaminant Hydrology **27**(3-4): 223-248.

- Bradbury, M. H. et B. Baeyens (2005). "Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides." Geochimica et Cosmochimica Acta **69**(4): 875-892.
- Bradshaw, A. (1997). "Restoration of mined lands - using natural processes. ." Ecol.Eng. **8**: 255-269.
- Brady, P. V. et J. V. Walther (1989). "Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C." Geochimica et Cosmochimica Acta **53**(11): 2823-2830.
- Brand, N. W., C. R. M. Butt et K. J. Hellsten (1996). Structural and lithological controls in the formation of the Cawse nickel laterite deposits, Western Australia - implications for supergene ore formation and exploration in deeply weathered terrains. Conference Series - Australasian Institute of Mining and Metallurgy.
- Brindley, G. W. (1978). "STRUCTURE AND CHEMISTRY OF HYDROUS NICKEL-CONTAINING SILICATE AND ALUMINATE MINERALS." Bull Bur Rech Geol Minieres Deuxieme Ser Sect 2(3): 233-245.
- Brindley, G. W. (1980). "The structure and chemistry of hydrous nickel-containing silicate and nickel-aluminium hydroxy minerals." Bulletin de Mineralogie **103**: 161-169.
- Brindley, G. W. et P. Thi Hang (1973). "The nature of garnierites -I structures, chemical compositions and color characteristics." Clays and Clay Minerals **21**(1): 19-26.
- Brooks, R. R. (1987). "Serpentine and its vegetation : a multidisciplinary approach." Diocorides Press, Portland, OR.: 454.
- Brooks, R. R., M. F. Chambers, L. J. Nicks et B. H. Robinson (1998). "Phytomining." Trends in Plant Science **3**(9): 359-362.
- Brooks, R. R., J. Lee, R. D. Reeves et T. Jaffre (1977). "Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants." Journal of Geochemical Exploration **7**: 49-57.
- Brooks, R. R., R. D. Reeves, A. J. M. Baker, J. A. Rizzo et H. Diaz Ferreira (1990). "The Brazilian Serpentine Plant Expedition (BRASPEX)." National Geographic Research **6**: 205-219.
- Brooks, R. R., R.D.; Baker, A.J.M. (1992). "The serpentine vegetation of Goiás state, Brazil. The vegetation of ultramafic (serpentine) soils." Andover, U.K., Intercept: 67-81.
- Brown, G. E., G. A. Parks et C. J. Chisholm-Brause (1989). "Spectroscopic studies of chemisorption reaction mechanisms at oxide-water interfaces. ." Rev. Mineral. **23**: 309-363.
- Brown, J. G., R. L. Bassett et P. D. Glynn (1998). "Analysis and simulation of reactive transport of metal contaminants in ground water in Pinal Creek Basin, Arizona." Journal of Hydrology **209**(1-4): 225-250.
- Buckley, A. (1989). "An electron microprobe investigation of the chemistry of ferromanganese coatings on freshwater sediments." Geochimica et Cosmochimica Acta **53**(1): 115-124.
- Buekers, J., F. Degryse, A. Maes et E. Smolders (2008). "Modelling the effects of ageing on Cd, Zn, Ni and Cu solubility in soils using an assemblage model." European Journal of Soil Science **59**(6): 1160-1170.
- Buerge-Weirich, D., R. Hari, H. Xue, P. Behra et L. Sigg (2002). "Adsorption of Cu, Cd, and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands." Environmental Science and Technology **36**(3): 328-336.

Burns, R. G. et W. S. Fyfe (1966). "Behaviour of nickel during magmatic crystallization [6]." Nature **210**(5041): 1147-1148.

C

Carignan, J., P. Hild, G. Mevelle, J. Morel et D. Yeghicheyan (2001). "Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: A study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH." Geostandards Newsletter **25**(2-3): 187-198.

Carvalho, W. A., C. Vignado et J. Fontana (2008). "Ni(II) removal from aqueous effluents by silylated clays." Journal of Hazardous Materials **153**(3): 1240-1247.

Chaney, R. L., J. S. Angle, C. L. Broadhurst, C. A. Peters, R. V. Tappero et D. L. Sparks (2007). "Improved Understanding of Hyperaccumulation Yields Commercial Phytoextraction and Phytomining Technologies." J Environ Qual **36**(5): 1429-1443.

Chaney, R. L., J. S. Angle, M. S. McIntosh, R. D. Reeves, Y. M. Li, E. P. Brewer, K. Y. Chen, R. J. Roseberg, H. Perner, E. C. Synkowski, C. L. Broadhurst, S. Wang et A. J. M. Bakers (2005). "Using hyperaccumulator plants to phytoextract soil Ni and Cd." Zeitschrift fur Naturforschung - Section C Journal of Biosciences **60**(3-4): 190-198.

Chao, T. T. (1972). "Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride." Soil Science Society of America Proceedings **36**: 764-768.

Charlet, L. et A. Manceau (1994). "Evidence for the neoformation of clays upon sorption of Co(II) and Ni(II) on silicates." Geochimica et Cosmochimica Acta **58**(11): 2577-2582.

Colin, F., D. Nahon, J. J. Trescases et A. J. Melfi (1990). "Lateritic Weathering of Pyroxenites at Niquelandia, Goias, Brazil: The Supergene Behavior of Nickel." Economic Geology

Vol. 85, 1990

: pp. 1010-1023.

Colin, F., Y. Noack, J.-J. Trescases et D. Nahon (1985). "L'altération latéritique débutante des pyroxénites de Jacuba, Niquelandia, Brésil." Clay Minerals (1985) **20**: 93-113.

Cornell, R. M. et U. Schwertmann (1996). "The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and use." VCH Publishers, Weinheim, Germany, : 573

D

da Silva, J. C., E. do Amaral Vargas Jr et O. Sracek (2009). "Modeling multiphase reactive transport in a waste rock pile with convective oxygen supply." Vadose Zone Journal **8**(4): 1038-1050.

Dahn, R., A. M. Scheidegger, A. Manceau, M. L. Schlegel, B. Baeyens, M. H. Bradbury et M. Morales (2002). "Neoformation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite: A kinetics study by powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy." Geochimica et Cosmochimica Acta **66**(13): 2335-2347.

Dakora, F. D. et D. A. Phillips (2002). "Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments." Plant and Soil **245**(1): 35-47.

- Dang, Z., C. Liu et M. J. Haigh (2002). "Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils." Environmental Pollution **118**(3): 419-426.
- Danni, J. C., R. A. Fuck et O. H. Leornardos (1982). "Archaean and lower protozoic units in Central Brazil." Geol. Rundschau **71**(1): 291-317.
- Davis, J. A. (1978). "Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides." Environmental Science and Technology **12**(12): 1309-1315.
- Davis, J. A., J. A. Coston, D. B. Kent et C. C. Fuller (1998). "Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages." Environmental Science & Technology **32**(19): 2820-2828.
- Davis, J. A. et D. B. Kent (1990). Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. **23**: 177-260.
- Davis, J. A., D. E. Meece, M. Kohler et G. P. Curtis (2004). "Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments." Geochimica et Cosmochimica Acta **68**(18): 3621-3641.
- de Mello Ferreira Guimaraes, A., V. S. T. Ciminelli et W. L. Vasconcelos (2009). "Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions." Applied Clay Science **42**(3-4): 410-414.
- de Oliveira, S. M. B., J. J. Trescases et A. J. Melfi (1992). "Lateritic nickel deposits of Brazil." Mineralium Deposita **27**(2): 137-146.
- Decarreau, A., F. Colin, A. Herbillon, A. Manaceau, D. Nahon, H. Paquet, D. Trauth-Badaud et J. J. Trescases (1987). "Domain segregation in Ni-Fe-Mg smectites." Clays & Clay Minerals **35**(1): 1-10.
- Dechamps, C., N. Nausicaa, M. Ronny, X. Draye et P. Meerts (2008). "Root allocation in metal-rich patch by *Thlaspi caerulescens* from normal and metalliferous soil—new insights into the rhizobox approach." Plant Soil (2008) **310**: 211–224.
- Degryse, F., E. Smolders et R. Merck (2006). "Labile Cd Complexes Increase Cd Availability to Plants." Environmental Science and Technologie **40**: 830-836.
- Durin, B. (2006). Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques : applications en assainissement routier Nantes, Université de Nantes: 376.
- Duwig, C., T. Becquer, L. Charlet et B. E. Clothier (2003). "Estimation of nitrate retention in a Ferralsol by a transient-flow method." European Journal of Soil Science **54**(3): 505-516.
- Dzombak, D. A. et F. Morel (1990). Surface complexation modeling:hydrous ferric oxide.
- Dzombak, D. A. et F. M. M. Morel (1987). "Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems." Journal of Hydraulic Engineering **113**(4): 430-475.

E, F

- Eary, L. E. et D. Rai (1987). "Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide." Environ. Sci. Technol. **21**: 1187-1193. .
- Eary, L. E. et D. Rai (1991). "Chromate reduction by surface soils under acidic conditions. ." Soil Sci. Soc. Am. J. **55**: 676-683.
- Echevarria, G., S. T. Massoura, T. Sterckeman, T. Becquer, C. Schwartz et J. L. Morel (2006). "Assessment and control of the bioavailability of nickel in soils." Environmental Toxicology and Chemistry **25**(3): 643-651.

- Echevarria, G., J. L. Morel, J. C. Fardeau et E. Leclerc-Cessac (1998). "Assessment of phytoavailability of nickel in soils." Journal of Environmental Quality **27**(5): 1064-1070.
- Fandeur, D. F., F. Juillot, G. Morin, L. Olivi, A. Cognigni, J.-P. Ambrosi, F. Guyot et E. Fritsch (2009). "Synchrotron-based speciation of chromium in an oxisol from new caledonia : Importance of secondary Fe-oxyhydroxides." American mineralogist **94**(5-6): 710-719.
- Felicissimo, J. J. (1968). "Distritos ultrabásicoalcalinos da bacia tectônica do Baixo Ribeira e seus aspectos econômicos, Estado de São Paulo." Sem. Est. Geol. Ouro Preto, MG, **4** 90-134.
- Fendorf, S. E. (1995). "Surface reactions of chromium in soils and waters." Geoderma **67**(1-2): 55-71.
- Fendorf, S. E. et R. J. Zasoski (1992). Chromium(III) oxidation by δ -MnO₂. I : Characterization. Washington, DC, ETATS-UNIS, American Chemical Society.
- Ferreira-Filho, C. F., S. L. Kamo, R. A. Fuck, T. E. Krogh et A. J. Naldrett (1994). "Zircon and rutile U-Pb geochronology of the Niquelândia layered mafic and ultramafic intrusion, Brazil: constraints for the timing of magmatism and high grade metamorphism. ." Precambrian Research: 241-255.
- Fischer, L., G. W. Brümmer et N. J. Barrow (2007). "Observations and modelling of the reactions of 10 metals with goethite: adsorption and diffusion processes." European Journal of Soil Science **58**(6): 1304-1315.
- Fish, W., D. A. Dzombak et F. M. M. Morel (1986). "Metal-humate interactions. 2. Application and comparison of models." Environmental Science & Technology **20**(7): 676-683.
- Furrer, G. et W. Stumm (1986). "The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of $[\delta]$ -Al₂O₃ and BeO." Geochimica et Cosmochimica Acta **50**(9): 1847-1860.

G

- Garnier, J. (1867). "L'Essai sur la géologie et les ressources minérales de la Nouvelle-Calédonie." Annales des mines **2**: 1-92.
- Garnier, J. (2008). Sources et dynamique du chrome dans les sols ultramafiques de Niquelândia, Brésil. UPS. Paris, Orsay.
- Garnier, J. (2009). Sources et dynamique du chrome dans les sols ultramafiques de Niquelândia, Brésil. Faculté des sciences d'Orsay. Paris Orsay, Paris sud. **Docteur en sciences , spécialité sciences de la terre**: 224.
- Garnier, J., C. Quantin, G. Echevarria et T. Becquer (2009). "Assessing chromate availability in tropical ultramafic soils using isotopic exchange kinetics." Journal of Soils and Sediments **9**(5): 468-475.
- Garnier, J., C. Quantin, E. Guimaraes et T. Becquer (2008). "Can chromite weathering be a source of Cr in soils?" Mineralogical Magazine **72**(1): 49-53.
- Garnier, J., C. Quantin, E. Guimaraes, V. K. Garg, E. S. Martins et T. Becquer (2009). "Understanding the genesis of ultramafic soils and catena dynamics in Niquelândia, Brazil." Geoderma **151**(3-4): 204-214.

- Garnier, J., C. Quantin, E. S. Martins et T. Becquer (2006). "Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil." Journal of Geochemical Exploration **88**(1-3 SPEC. ISS.): 206-209.
- Gaskova, O. L. et M. B. Bukaty (2008). "Sorption of different cations onto clay minerals: Modelling approach with ion exchange and surface complexation." Physics and Chemistry of the Earth **33**(14-16): 1050-1055.
- Gasser, U. G. et R. A. Dahlgren (1994). Solid-Phase Speciation and Surface Association of Metals in Serpentinic Soils. **158**: 409-420.
- Gasser, U. G., R. A. Dahlgren, C. Ludwig et A. E. Lauchli (1995). "Release kinetics of surface-associated Mn and Ni in serpentinic soils: pH effects." Soil Science **160**(4): 273-280.
- Gaudin, A., O. Grauby, Y. Noack, A. Decarreau et S. Petit (2004). "Accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). I. XRD and multi-scale chemical approaches." Clay Minerals **39**(3): 301-315.
- Gérard, F., A. Clément et B. Fritz (1998). "Numerical validation of a Eulerian hydrochemical code using a 1D multisolute mass transport system involving heterogeneous kinetically controlled reactions." Journal of Contaminant Hydrology **30**(3-4): 201-216.
- Gerth, J. (1990). "Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites." Geochimica et Cosmochimica Acta **54**(2): 363-371.
- Gilbert, F., P. Refait, F. L'Amour, C. Remazeilles et E. Conforto (2008). "Synthesis of goethite from Fe(OH)₂ precipitates: Influence of Fe(II) concentration and stirring speed." Journal of Physics and Chemistry of Solids **69**(8): 2124-2130.
- Goldberg, S. (1991). "Sensitivity of surface complexation modeling to the surface site density parameter." Journal of Colloid and Interface Science **145**(1): 1-9.
- Goldberg, S., L. J. Criscenti, D. R. Turner, J. A. Davis et K. J. Cantrell (2007). "Adsorption-desorption processes in subsurface reactive transport modeling." Vadose Zone Journal **6**(3): 407-435.
- Golubev, S. V., A. Bauer et O. S. Pokrovsky (2006). "Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25 °C." Geochimica et Cosmochimica Acta **70**(17): 4436-4451.
- Grenthe, I., W. Stumm, M. Laaksuharju, A. C. Nilsson et P. Wikberg (1992). "Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems." Chemical Geology **98**(1-2): 131-150.
- Gu, X., L. J. Evans et S. J. Barabash (2010). "Modeling the adsorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) onto montmorillonite." Geochimica et Cosmochimica Acta **74**(20): 5718-5728.
- Guillaumont, R. et F. J. Mompean (2003). Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. N. E. Agency, Elsevier, Amsterdam.
- Guillon, J. H. (1973). Les massifs péridotitiques de Nouvelle Calédonie : type d'appareil ultrabasique stratiforme de chaîne récente.
- Güven, N. et W. L. Huang (1991). "Effects of octahedral Mg²⁺ and Fe³⁺ substitutions on hydrothermal illitization reactions." Clays & Clay Minerals **39**(4): 387-399.

H, I

- Hanna, K. (2007). "Sorption of two aromatic acids onto iron oxides: Experimental study and modeling." *Journal of Colloid and Interface Science* **309**(2): 419-428.
- Hanna, K., L. Lassabatere et B. Bechet (2009). "Zinc and lead transfer in a contaminated roadside soil: Experimental study and modeling." *Journal of Hazardous Materials* **161**(2-3): 1499-1505.
- Hayes, K. F., G. Redden, W. Ela et J. O. Leckie (1991). "Surface complexation models: An evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data." *Journal of Colloid and Interface Science* **142**(2): 448-469.
- Herbelin, A. L. et J. C. Westall (1996). FITEQL: A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data., Rep.96-01, Vers.3.2, Dep. of Chemistry, Oregon State Univ., Corvallis, OR.
- Herbillon, A. (1994). "Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques." *Bonneau M. & Souchier B. (ed) Pédologie : Constituants et propriétés du sol. Masson, Paris* 17-46.
- Hiemstra, T., J. C. M. De Wit et W. H. Van Riemsdijk (1989). "Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. II. Application to various important (hydr)oxides." *Journal of Colloid And Interface Science* **133**(1): 105-117.
- Hiemstra, T. et W. H. Van Riemsdijk (2000). "Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites." *Journal of Colloid and Interface Science* **225**(1): 94-104.
- Hiemstra, T., W. H. Van Riemsdijk et G. H. Bolt (1989). "Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants." *Journal of Colloid And Interface Science* **133**(1): 91-104.
- Hoffman, M. A. et D. Walker (1978). Textural and chemical variations of olivine and chrome spinel in the East Dover ultramafic bodies, south-central Vermont. **89**: 699-710.
- Honeyman, B. D. (1984). Cation and anion adsorption in binary mixtures of adsorbents : an investigation of the concept of adsorptive additivity. California, Stanford University. **Ph.D**: 365.
- <http://webmineral.com>, w. m.
- Ikhsan, J., J. D. Wells, B. B. Johnson et M. J. Angove (2005). "Surface complexation modeling of the sorption of Zn(II) by montmorillonite." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **252**(1): 33-41.
- Isherwood, D. (1981). Geoscience data base handbook for modeling a nuclear waste repository, NUREG/CR-0912. . *Vols. 1-2. U.S. Nuclear Regulatory Commission. D. Washington.*
- Istok, J. D. et M. E. Harward (1982). "Influence of Soil Moisture on Smectite Formation in Soils Derived from Serpentine1." *Soil Sci. Soc. Am. J.* **46**(5): 1106-1108.

J, K

- Jacques, D., J. Ā imunek, D. Mallants et M. Van Genuchten (2005). Long term uranium migration in agricultural field soils following mineral P-fertilization. Proceedings - 10th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, ICEM'05.
- Jacques, D., J. Simunek, D. Mallants et M. T. van Genuchten (2008). "Modelling coupled water flow, solute transport and geochemical reactions affecting heavy metal migration in a podzol soil." Geoderma **145**(3-4): 449-461.
- Jaffré, T. (1980). "Végétation des roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie." Travaux et Documents.
- Jaffré, T., F. Rigault et J. Sarrailh, M. (1994). La végétalisation des anciens sites miniers en Nouvelle-Calédonie : Dossier Nouvelle Calédonie. Montpellier, FRANCE, CIRAD - Forêt.
- Jauzein, M., C. Andre, R. Margrita, M. Sardin et D. Schweich (1989). "A flexible computer code for modelling transport in porous media: impact." Geoderma **44**(2-3): 95-113.
- Jean, L., F. Bordas et J. C. Bollinger (2007). "Chromium and nickel mobilization from a contaminated soil using chelants." Environmental Pollution **147**(3): 729-736.
- Jeanroy, E., J. L. Rajot, P. Pillon et A. J. Herbillon (1991). "Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing." Geoderma **50**(1-2): 79-94.
- Jenny, H. (1946). "Arrangement of soil series and types according to functions of soil-forming factors." Soil Science **61**(55): 375-391.
- Johnston, W. R. et J. Proctor (1981). "Growth of serpentine and non serpentine races of festuca rubra in solutions simulating the chemical conditions in a toxic serpentine soil." Journal of Ecology **69**: 855-869.
- Juillot, F., G. Morin, P. Ildfonse, G. Calas et G. E. Brown Jr (2006). "EXAFS signature of structural Zn at trace levels in natural and synthetic trioctahedral 2:1 phyllosilicates." American Mineralogist **91**(8-9): 1432-1441.
- Juste, C., P. Chassin, A. Gomez, M. Lineres et B. Mocquot (1995). "Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines." Ademe, Angers, France.
- Kataba-Pendias, A. et H. Pendias (2001). Trace elements in soils and plants.
- Kennedy, W. E., Jr. et D. L. Strenge (1992). Residual radioactive contamination from decommissioning: Technical basis for translating contamination levels to annual total effective dose equivalent: Medium: X; Size: Pages: (356 p).
- Kent, D. B., R. H. Abrams, J. A. Davis, J. A. Coston et D. R. LeBlanc (2000). "Modeling the influence of variable pH on the transport of zinc in a contaminated aquifer using semiempirical surface complexation models." Water Resour. Res. **36**(12): 3411-3425.
- King, L. C. (1956). "Geomorfologia do Brasil Oriental." Rev. Bras. De Geografia, Ano XVII **2** 147-265.
- Kingston, F. J., A. M. Posner et J. P. Quirk (1972). "ANION ADSORPTION BY GOETHITE AND GIBBSITE." Journal of Soil Science **23**(2): 177-192.
- Klute, A. (1986). Water retention: laboratory methods. Madison, WI.

- Kohler, M., G. P. Curtis, D. B. Kent et J. A. Davis (1996). "Experimental Investigation and Modeling of Uranium (VI) Transport Under Variable Chemical Conditions." Water Resour. Res. **32**(12): 3539-3551.
- Kohler, M., G. P. Curtis, D. E. Meece et J. A. Davis (2004). "Methods for Estimating Adsorbed Uranium(VI) and Distribution Coefficients of Contaminated Sediments." Environmental Science and Technology **38**(1): 240-247.
- Kraepiel, A. M. L., K. Keller et F. M. M. Morel (1999). "A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite." Journal of Colloid and Interface Science **210**(1): 43-54.
- Kühnel, R. A., H. J. Roorda et J. J. Steensma (1975). "The crystallinity of minerals-A new variable in pedogenetic processes: A study of goethite and associated silicates in laterites." Clays and Clay Minerals **23**(5): 349-354.
- Kuzyakov, Y. et G. Domanski (2000). "Carbon input by plants into the soil. Review." Journal of Plant Nutrition and Soil Science **163**(4): 421-431.

L

- Lackovic, K., M. J. Angove, J. D. Wells et B. B. Johnson (2004). "Modeling the adsorption of Cd(II) onto goethite in the presence of citric acid." Journal of Colloid and Interface Science **269**(1): 37-45.
- Lanno, R., J. Wells, J. Conder, K. Bradham et N. Basta (2004). "The bioavailability of chemicals in soil for earthworms." Ecotoxicology and Environmental Safety **57**(1): 39-47.
- Lavaut Copa, W. (1998). "Tendencias geológicas del intemperismo de las rocas ultramáficas en Cuba oriental." Minería y Geología **15**(1): 9-16.
- Lebourg, A., T. Sterckeman, H. Ciesielski et N. Proix (1996). "Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en trace du sol." Agronomie **16**: 201-215.
- Lee, J., R. R. Brooks, R. D. Reeves, C. R. Boswell et T. Jaffré (1977). "Plant-soil relationships in a New Caledonian serpentine flora." Plant and Soil **46**(3): 675-680.
- Lefebvre, R., D. Hockley, J. Smolensky et A. Lamontagne (2001). "Multiphase transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage: 2. Applications of numerical simulation." Journal of Contaminant Hydrology **52**(1-4): 165-186.
- Lewis, J. F., G. Draper, J. A. Proenza, J. Espaillet et J. Jimenez (2006). "Ophiolite-related ultramafic rocks (serpentinites) in the Caribbean region: A review of their occurrence, composition, origin, emplacement and Ni-laterite soil formation." Geologica Acta **4**(1-2): 237-263.
- Li, M. S. (2006). "Ecological restoration of mineland with particular reference to the metalliferous mine wasteland in China: A review of research and practice." Science of The Total Environment **357**(1-3): 38-53.
- Lieto, J. (1996). Le génie chimique à l'usage des chimistes. Paris.
- Livi, K. J. T., G. S. Senesi, A. C. Scheinost et D. L. Sparks (2009). "Microscopic examination of nanosized mixed Ni-Al hydroxyde surface precipitates on pyrophyllite." Environmental Science and Technology **43**(5): 1299-1304.

Lumsdon, D. G., A. R. Fraser, J. D. Russell et N. T. Livesey (1984). "New IR band assignments for the arsenate ion adsorbed on synthetic goethite (α -FeOOH)." Journal of Soil Science **35**(3): 381-386.

M, N

- Ma, D., M. Shao, J. Zhang et Q. Wang (2010). "Validation of an analytical method for determining soil hydraulic properties of stony soils using experimental data." Geoderma.
- Maksimovic, Z. (1966). "Beta-keroLite-pimelite series from Goleg Mountain Yugoslavia. ." Proc. Internat. Clay Conf., Jerusalem, Israel **1**: 97-105
- Malpas, J. (1991). "Serpentine and the geology of serpentized rocks." The ecology of areas with serpentized rocks: 7-30.
- Manceau, A. et G. Calas (1983). "Crystallochemistry of secondary nickeliferous minerals resulting from the alteration of New Caledonian peridotites." Sciences Geologiques, Memoire **73**: 153-159.
- Manceau, A. et G. Calas (1986). "Nickel-bearing clay minerals: II. Intracrystalline distribution of nickel: an X-ray absorption study." Clay Minerals **21**(3): 341-360.
- Manceau, A., L. Charlet, M. C. Boisset, B. Didier et L. Spadini (1992). "Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic." Applied Clay Science **7**: 201-223.
- Manceau, A., A. I. Gorshkov et V. A. Drits (1992). "Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: Part I. Information from XANES spectroscopy." American Mineralogist **77**(11-12): 1133-1143.
- Manceau, A., S. Llorca et G. Calas (1987). "Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from New Caledonia." Geochimica et Cosmochimica Acta **51**(1): 105-113.
- Manceau, A., M. L. Schlegel, M. Musso, V. A. Sole, C. Gauthier, P. E. Petit et F. Trolard (2000). "Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite." Geochimica et Cosmochimica Acta **64**(21): 3643-3661.
- Manceau, A., N. Tamura, M. A. Marcus, A. A. MacDowell, R. S. Celestre, R. E. Sublett, G. Sposito et H. A. Padmore (2002). "Deciphering Ni sequestration in soil ferromanganese nodules by combining X-ray fluorescence, absorption, and diffraction at micrometer scales of resolution." American Mineralogist **87**(10): 1494-1499.
- Manceau, R. et K. Hanjalić (2002). "Elliptic blending model: A new near-wall Reynolds-stress turbulence closure." Physics of Fluids **14**(2): 744-754.
- Maquet, M., B. D. Cervelle et G. Gouet (1981). "Signatures of Ni²⁺ and Fe³⁺ in the optical spectra of limonitic ore from new caledonia: Application to the determination of the nickel content." Mineralium Deposita **16**(3): 357-373.
- Marcussen, H., P. E. Holm, B. W. Strobel et H. R. B. Hansen (2009). "Nickel Sorption to Goethite and Montmorillonite in Presence of Citrate." Environ. Sci. Technol. **43**: 1122–1127.
- Marker, A., G. Friedrich, A. Carvalho et A. Melfi (1991). "Control of the distribution of Mn, Co, Zn, Zr, Ti and REEs during the evolution of lateritic covers above ultramafic complexes." Journal of Geochemical Exploration **40**(1-3): 361-383.

- Marques, E. D., S. M. Sella, E. D. Bidone et E. V. Silva-Filho (2010). "Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE - Brazil." Journal of South American Earth Sciences.
- McGrath, S. P. et S. Smith (1990). Chromium and nickel. New York.
- McKenzie, R. M. (1989.). " Manganese oxides and hydroxides. ." Soil Sci. Soc. America (Editor), Minerals in soil environments, 2nd ed., Madison: 439-465. .
- McLaughlin, M. J., B. A. Zarcinas, D. P. Stevens et N. Cook (2000). "Soil testing for heavy metals." Communications in Soil Sciences and Plant Analysis **31**: 1661–1700.
- Mehra, O. P. et M. L. Jackson (1960). "Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. ." Clays Clay Miner., **7**: 317-327.
- Melfi, A. J., J. J. Trescases, A. Carvalho, S. M. Barros De Oliveira, E. Ribeiro Filho et M. L. Laquintine Formoso (1988). "The lateritic ore deposits of Brazil." Sciences Geologiques - Bulletin **41**(1): 5-36.
- Misra, S. et P. Pande (1974). "Effect of organic matter on availability of nickel." Plant and Soil **40**(3): 679-684.
- Morel, F. et J. G. Hering (1993). Principles and applications of aquatic chemistry.
- Myers, N., R. A. Mittermeier, C. G. Mittermeier, G. A. B. da Fonseca et J. Kent (2000). "Biodiversity hotspots for conservation priorities." Nature **403**(6772): 853-858.
- Nahon, D. (2003). "Weathering in tropical zone. Significance through ancient and still active mechanisms." Altérations dans la zone tropicale. Signification à travers les mécanismes anciens et/ou encore actuels **335**(16): 1109-1119.
- Nahon, D., F. Colin et Y. Tardy (1982). "Formation and distribution of Mg,Fe,Mn-smectites in the first stages of the lateritic weathering of forsterite and tephroite." Clay Minerals **17**(3): 339-348.
- Nahon, D., H. Paquet et J. Delvigne (1982). "Lateritic weathering of ultramafic rocks and the concentration of nickel in the western Ivory Coast." Economic Geology **77**(5): 1159-1175.
- Nahon, D. B. et F. Colin (1982). "Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions." American Journal of Science **282**(8): 1232-1243.
- Nalovic, L. et M. Pint (1972). "Recherches sur les elements traces dans les sols tropicaux: Etude de quelques sols du Cameroun." Geoderma **7**(3-4): 249-267.
- Nalovic, L. et P. Quantin (1972). Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites : interprétation d'observations à l'aide de la microsonde de Castaing.
- Nalovic, L. et P. Quantin (1972). Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites : interprétation d'observations à l'aide de la microsonde de Castaing.
- Nicks, L. J. et M. F. Chambers (1995). "Farming for metals. ." Mining Environ. Mgt. **September**: 15-18.
- Nitzsche, O., G. Meinrath et B. Merkel (2000). "Database uncertainty as a limiting factor in reactive transport prognosis." Journal of Contaminant Hydrology **44**(3-4): 223-237.
- Norrish, K. et R. M. Taylor (1961). "THE ISOMORPHOUS REPLACEMENT OF IRON BY ALUMINIUM IN SOIL GOETHITES." Journal of Soil Science **12**(2): 294-306.
- Nowack, B. et L. Sigg (1996). "Adsorption of EDTA and metal-EDTA complexes onto goethite." Journal of Colloid and Interface Science **177**(1): 106-121.

O, P

- Oze, C., D. K. Bird et S. Fendorf (2007). "Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **104**(16): 6544-6549.
- Oze, C., C. Skinner, A. W. Schroth et R. G. Coleman (2008). "Growing up green on serpentine soils: Biogeochemistry of serpentine vegetation in the Central Coast Range of California." Applied Geochemistry **23**(12): 3391-3403.
- Pansu, M. et J. Gautheyrou (2003). L'analyse du sol minéralogique, organique et minérale.... Paris.
- Papini, M. P., Y. D. Kahie, B. Troia et M. Majone (1999). "Adsorption of Lead at Variable pH onto a Natural Porous Medium: Modeling of Batch and Column Experiments." Environmental Science & Technology **33**(24): 4457-4464.
- Parkhurst, D. L. et C. A. J. Appelo (1999). User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.
- Parkhurst, D. L., K. L. Kipp, P. Engesgaard, S. C. Charlton et . (2004). "PHAST—A program for simulating ground - water flow, solute transport and multi component geochemical reactions." U.S.G.S. Techniques and Methods, **6** (A8): 154.
- Parrotta, J. A. et O. H. Knowles (2001). "Restoring tropical forests on lands mined for bauxite: Examples from the Brazilian Amazon." Ecological Engineering **17**(2-3): 219-239.
- Pecora, W. T. (1944). "Nickel silicate and associated nickel-cobalt-manganese oxide deposits near Sao José do Tocantins, Goias, Brazil." U. S. Geol. Surv. Bull. **935 E** : 247-305
- Pedro, G. (1968). "Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. Présentation d'une esquisse géographique." Revue Géographie Physique et Géologie Dynamique **10**(5): 457-470.
- Peijnenburg, W. J. G. M. et T. Jager (2003). "Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues." Ecotoxicology and Environmental Safety **56**(1): 63-77.
- Pelletier, M., L. J. Michot, B. Humbert, O. Barrère, J. B. D'Espinose de la Caillerie et J. L. Robert (2003). "Influence of layer charge on the hydroxyl stretching of trioctahedral clay minerals: A vibrational study of synthetic Na- and K-saponites." American Mineralogist **88**(11-12 PART 1): 1801-1808.
- Perrier, N., J. P. Ambrosi, F. Colin et R. J. Gilkes (2005). "Biogeochemistry of a regolith: The New Caledonian Koniambo ultramafic massif." Journal of Geochemical Exploration **88**(1-3): 54-58.

- Pimentel, M. M., C. F. F. Filho et A. Armele (2006). "Neoproterozoic age of the Niquelândia Complex, central Brazil: Further ID-TIMS U-Pb and Sm-Nd isotopic evidence." Journal of South American Earth Sciences **21**(3): 228-238.
- Poinsignon, C., G. Berthomieu, B. Prévot, F. Thomas et F. Villieras (2004). "Manganese dioxides surface properties studied by XPS and gas adsorption." Journal of the Electrochemical Society **151**(10): A1611-A1616.
- Ponizovsky, A. A., S. Thakali, H. E. Allen, D. M. Di Toro, A. J. Ackerman et D. M. Metzler (2008). "Nickel partitioning in acid soils at low moisture content." Geoderma **145**(1-2): 69-76.
- Postma, D. et C. A. J. Appelo (2000). "Reduction of Mn-oxides by ferrous iron in a flow system: column experiment and reactive transport modeling." Geochimica et Cosmochimica Acta **64**(7): 1237-1247.
- Prélot, B., R. Charmas, P. Zarzycki, F. Thomas, F. Villieras, W. Piasecki et W. Rudziski (2002). "Application of the Theoretical 1-pK Approach to Analyzing Proton Adsorption Isotherm Derivatives on Heterogeneous Oxide Surfaces." The Journal of Physical Chemistry B **106**(51): 13280-13286.
- Proctor, J. et S. R. J. Woodell (1975). "The ecology of serpentine soils. ." Adv. Ecol. Res. **9**: 255-366.

Q, R

- Quantin, C., T. Becquer et J. Berthelin (2002). "Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols." Comptes Rendus Geosciences **334**(4): 273-278.
- Quantin, C., T. Becquer, J. H. Rouiller et J. Berthelin (2001). "Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol." Biogeochemistry **53**(3): 323-340.
- Rabenhorst, M. C., J. E. Foss et D. S. Fanning (1982). Genesis of Maryland Soils Formed from Serpentinite I. **46**: 607-616.
- Raous, S., T. Becquer, J. Garnier, É. S. Martins, G. Echevarria et T. Sterckeman (2010). "Mobility of metals in nickel mine spoil materials." Applied Geochemistry **25**(11): 1746-1755.
- Raous, S., G. Echevarria, T. Becquer, R. Reeves, F. de Gois Aquino, A. L. Maciel Weinmann et Z. de Jesus Gayoso Miranda (2008). "Levantamento Preliminar de Espécies Vegetais Tolerantes ao Níquel, Niquelândia, GO." Bolletim de Pesuisa ISSN ISSN **1517 – 5111 Dezembro**.
- Reeves, R., A. Baker, T. Becquer, G. Echevarria et Z. Miranda (2007). "The flora and biogeochemistry of the ultramafic soils of Goiás state, Brazil." Plant and Soil **293**(1): 107-119.
- Ribeiro, J. F., S. M. Sano, J. Macedo et J. A. Silva (1983). "Os principais tipos fitofisionômicos da região dos cerrados. Planaltina: Embrapa-CPAC. ." Boletim de Pesquisa, **21**: 28.
- Richards, L. A. (1931). "Capillary conduction of liquids through porous mediums, ." Physics **1** 318–333.

- Richter, A., V. Brendler et C. Nebelung (2005). "Blind prediction of Cu(II) sorption onto goethite: Current capabilities of diffuse double layer model." Geochimica et Cosmochimica Acta **69**(11): 2725-2734.
- Rivalenti, G., V. A. V. Girardi, S. Sinigoi, A. Rossi et F. Siena (1982). "The Niquelandia Mafic-ultramafic complex of Central Goias, Brazil. Petrological considerations. ." Rev. Bras. Geoc. **12** 380-391.
- Robinson, B., S. Green, T. Mills, B. Clothier, M. Van Der Velde, R. Laplane, L. Fung, M. Deurer, S. Hurst, T. Thayalakumaran et C. Van Den Dijssel (2003). "Phytoremediation: Using plants as biopumps to improve degraded environments." Australian Journal of Soil Research **41**(3): 599-611.
- Robinson, B. H., R. R. Brooks et B. E. Clothier (1999). Soil Amendments Affecting Nickel and Cobalt Uptake by *Berkheya coddii*: Potential Use for Phytomining and Phytoremediation. **84**: 689-694.
- Robinson, B. H., R. R. Brooks, A. W. Howes, J. H. Kirkman et P. E. H. Gregg (1997). "The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining." Journal of Geochemical Exploration **60**(2): 115-126.
- Robinson, B. H., M. Leblanc, D. Petit, R. R. Brooks, J. H. Kirkman et P. E. H. Gregg (1998). "The potential of *Thlaspi caerulescens* for phytoremediation of contaminated soils." Plant and Soil **203**(1): 47-56.
- Rovira, A. (1969). "Plant root exudates." The Botanical Review **35**(1): 35-57.
- Rozalén, M., P. V. Brady et F. J. Huertas (2009). "Surface chemistry of K-montmorillonite: Ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics." Journal of Colloid and Interface Science **333**(2): 474-484.
- Runkel, R. L. et B. A. Kimball (2002). "Evaluating Remedial Alternatives for an Acid Mine Drainage Stream: Application of a Reactive Transport Model." Environmental Science & Technology **36**(5): 1093-1101.
- Rusch, B., K. Hanna et B. Humbert (2010). "Sorption and transport of salicylate in a porous heterogeneous medium of silica quartz and goethite." Environmental Science and Technology **44**(7): 2447-2453.

S

- Sahai, N. et D. A. Sverjensky (1997). "Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data." Geochimica et Cosmochimica Acta **61**(14): 2801-2826.
- Sauvé, S., W. H. Hendershot et H. E. Allen (2000). "Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter." Environmental Science & Technology **34**(7): 1125-1131.
- Schaap, M. G., F. J. Leij et M. T. van Genuchten (2001). "": a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions." Journal of Hydrology **251**(3-4): 163-176.
- Scheidegger, A. M. et D. L. Sparks (1996). A Critical Assessment of Sorption-Desorption Mechanisms At the Soil Mineral/Water Interface. **161**: 813-831.
- Scheidegger, A. M. et D. L. Sparks (1996). "Kinetics of the formation and the dissolution of nickel surface precipitates on pyrophyllite." Chemical Geology **132**(1-4): 157-164.

- Scheinost, A. C. et D. L. Sparks (2000). "Formation of layered single- and double -metal hydroxide precipitates at the mineral/water interface: A multiple-scattering XAFS analysis." Journal of Colloids and Interface Science **223**(2): 167-178.
- Schellmann, W. (1978). "Behaviour of nickel, cobalt and chromium in ferruginous lateritic nickel ores." Bull Bur Rech Geol Minieres Deuxieme Ser Sect 2(3): 275-282.
- Schwartz, C. (1997). Phytoextraction des métaux des sols pollués par la plante hyperaccumulatrice *Thlaspi caerulescens*. INPL Nancy: 174.
- Schwertmann, U. (1979). "The influence of aluminium on iron oxides. V. Clay mineral as sources of aluminium." Soil Sci. **128**: 195-200.
- Schwertmann, U. (1991). "Solubility and dissolution of iron oxides." Plant and Soil **130**(1): 1-25.
- Schwertmann, U. et M. Latham (1986). "Properties of iron oxides in some new caledonian oxisols." Geoderma **39**(2): 105-123.
- Sears, S. O. et D. Langmuir (1982). "Sorption and mineral equilibria controls on moisture chemistry in a C-horizon soil." Journal of Hydrology **56**(3-4): 287-308.
- Seyler, P., J. L. Guyot, L. Maurice-Bourgoin, F. Sondag, F. Elbaz-Poulichet, H. Etcheber et J. Quintanilla (1998). "Origin of trace elements in the Bolivian Amazonian drainage basin." IAHS-AISH Publication(253): 47-58.
- Sheppard, M. L. et D. H. Thibault (1990). "Default soil solid/liquid partition coefficients, K_ds, for four major soil types: A compendium. ." Health Phys. **59**: 471– 478.
- Sigg, L. et W. Stumm (1981). "The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (Î±-FeOOH) surface." Colloids and Surfaces **2**(2): 101-117.
- Silva, R. J., G. Bidoglio, M. H. Rand, P. B. Robouch, H. Wanner et I. Puigdomenech (1995). Chemical thermodynamics of Americium, with an appendix on chemical thermodynamics of uranium. . O. Nuclear Energy Agency, Elsevier, North-Holland, the Netherlands.
- Šimůnek, Jirka, Jacques, Diederik, G. Van, T. Martinus, Mallants et Dirk (2006). Multicomponent geochemical transport modeling using hydrus-1D and HP1. Middleburg, VA, ETATS-UNIS, American Water Resources Association.
- Šimůnek, J. (2007). Analytical and numerical modeling of physical and chemical processes in the vadose zone. NATO Security through Science Series C: Environmental Security: 221-233.
- Šimůnek, J., D. Jacques, M. T. Van Genuchten et D. Mallants (2006). "Multicomponent geochemical transport modeling using hydrus-1D and HP1." Journal of the American Water Resources Association **42**(6): 1537-1547.
- Šimůnek, J., N. J. Jarvis, M. T. Van Genuchten et A. Gärdenäs (2003). "Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone." Journal of Hydrology **272**(1-4): 14-35.
- Simunek, J. et D. L. Suarez (1994). "Two-dimensional transport model for variably saturated porous media with major ion chemistry." Water Resour. Res. **30**(4): 1115-1133.
- Šimůnek, J., D. L. Suarez et M. Šejna (1996). The UNSATCHEM software package for simulating one-dimensional variably saturated water flow, heat transport, carbon dioxide production and transport, and multicomponent solute transport with major ion equilibrium and kinetic chemistry, Version 2.0. Research Report , U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California, . **141**: 186.
- Šimůnek, J., M. T. Van Genuchten et M. Šejna (2008). "Development and applications of the HYDRUS and STANMOD software packages and related codes." Vadose Zone Journal **7**(2): 587-600.

- Smith, R. M. et A. E. Martell (1989). "Critical Stability Constants." Plenum Press, New York. **6**(2).
- Solcova, A., J. Subrt, J. Vins, J. Tlaskal et V. Zapletal (1984). "Preparation of alpha -Fe//2O//3 (Hematite) and alpha -FeOOH (Goethite) by Oxidative Precipitation of Aqueous Solutions of Ferrous Sulfate." PRIPRAVA alpha -Fe//2O//3 (HEMATITU) A alpha -FeOOH (GOETHITU) OXIDACNIM SRAZENIM VODNYCH ROZTOKU SIRANU ZELEZNATEHO. **34**.
- Sposito, G. (1984). The surface chemistry of soils, Oxford University Press, New York, .
- Stadler, M. et P. W. Schindler (1993). "Modeling of H⁺ and Cu²⁺ adsorption on calcium-montmorillonite." Clays & Clay Minerals **41**(3): 288-296.
- Steeffel, C. I. (2000). "New directions in hydrogeochemical transport modeling: Incorporating multiple kinetic and equilibrium reaction pathways." Computational methods in water resources - Volume 1 - Computational methods for subsurface flow and transport: 331-338.
- Sterckeman, T., S. Ouvrard et P. Légize (2011). "La phytoremédiation des sols, les techniques de l'ingénieur, en préparation."
- Streckeisen, A. (1976). "To each plutonic rock its proper name." Earth-Science Reviews **12**(1): 1-33.
- Stumm, W. (1982). "Surface chemical theory as an aid to predict the distribution and the fate of trace constituents and pollutants in the aquatic environment." Water Science and Technology **14**(1-2): 481-491.
- Stumm, W. et B. Sulzberger (1992). "The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes." Geochimica et Cosmochimica Acta **56**(8): 3233-3257.
- Su, C. et D. L. Suarez (1997). "In situ infrared speciation of adsorbed carbonate on aluminum and iron oxides." Clays and Clay Minerals **45**(6): 814-825.
- Sumner, M. E. (2000). "Handbook of Soil Science." CRC Press, Boca Raton. .
- Szecsody, J. E., J. M. Zachara et P. L. Bruckhart (1994). "Adsorption-dissolution reactions affecting the distribution and stability of CoII/EDTA in iron oxide-coated sand." Environmental Science and Technology **28**(9): 1706-1716.

T

- Tamura, H. et R. Furuichi (1997). "Adsorption affinity of divalent heavy metal ions for metal oxides evaluated by modelling with the Frumkin isotherm." J. Colloid. Interfac. Sci. **195**(1): 241-249.
- Tan, K., J. Liu, H. Qu, C. Li et Y. Huang (2010). Simulating and predicting drainage quality of mine tailings impoundments. Proceedings - 2010 6th International Conference on Natural Computation, ICNC 2010.
- Tardy, Y. (1993). "Pétrologie des Latérites et des Sols Tropicaux. Masson, Paris."
- Taylor, R. M. (1968). "The association of manganese and cobalt in soils - Further observations." Journal of Soil Science **19**(1): 77-80.
- Tertre, E., S. Castet, G. Berger, M. Loubet et E. Giffaut (2006). "Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: Experimental and modeling study." Geochimica et Cosmochimica Acta **70**(18): 4579-4599.

- Theis Thomas, L. et O. Richter Richard (1980). Adsorption Reactions of Nickel Species at Oxide Surfaces. Particulates in Water, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **189**: 73-96.
- Tipping, E. et D. Cooke (1982). "The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (FeOOH) in freshwaters." Geochimica et Cosmochimica Acta **46**(1): 75-80.
- Tombácz, E. et M. Szekeres (2006). "Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite." Applied Clay Science **34**(1-4): 105-124.
- Tonkin, J. W., L. S. Balistrieri et J. W. Murray (2004). "Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model." Applied Geochemistry **19**(1): 29-53.
- Torrent, J. et U. Schwertmann (1987). "The reductive dissolution of Synthetic goethite and hematite in Dithionite." Clay minerals **22**(3): 329-337.
- Traina, S. J. et H. E. Doner (1985). "Co, Cu, Ni, and Ca sorption by a mixed suspension of smectite and hydrous manganese dioxide." Clays & Clay Minerals **33**(2): 118-122.
- Trescases, J. J. (1975). L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale : formation des gisements nickélicifères de nouvelle-Calédonie ParÃs, Francia : O.R.S.T.O.M.
- Trescases, J. J. (1979). "The progressive replacement of silicates by iron and nickel hydroxides in the tropical weathered profiles of ultrabasic rocks." Remplacement progressif de silicates par les hydroxydes de fer et de nickel dans les profils d'alteration tropicale des roches ultrabasiques. Accumulation résiduelle et épigénie. **32**(4): 181-188.
- Trescases, J. J., A. J. Melfi et S. M. Barros De Oliveira (1981). "Nickeliferous laterites of Brazil." Lateritisation processes. Proc. international seminar, Trivandrum, India, 1979: 170-184.
- Trolard, F., G. Bourrie, E. Jeanroy, A. J. Herbillon et H. Martin (1995). "Trace metals in natural iron oxides from laterites: A study using selective kinetic extraction." Geochimica et Cosmochimica Acta **59**(7): 1285-1297.
- Tsang, D. C. W., T. C. M. Yip et I. M. C. Lo (2009). "Kinetic Interactions of EDDS with Soils. 2. Metal-EDDS Complexes in Uncontaminated and Metal-Contaminated Soils." Environmental Science & Technology **43**(3): 837-842.
- Turekian, K. K. (1978). "Nickel-Behavior during weathering." Handbook of Geochemistry (Wedepohl, K. H.,ed.), Vol. II, Sect. 28-G-1, Springer, Berlin.
- Turin, H. J., A. R. Groffman, L. E. Wolfsberg, J. L. Roach et B. A. Strietelmeier (2002). "Tracer and radionuclide sorption to vitric tuffs of Busted Butte, Nevada." Applied Geochemistry **17**(6): 825-836.
- Tyler, L. D. et M. B. McBride (1982). Mobility and Extractability of Cadmium, Copper, Nickel, and Zinc in Organic and Mineral Soil Columns. **134**: 198-205.

U, V

- Uren, N. C. (1992). Forms, Reactions, and Availability of Nickel in Soils. Advances in Agronomy. **48**: 141-203.

- van der Lee, J. et C. Lomenech (2004). "Towards a common thermodynamic database for speciation models." Radiochimica Acta **92**(9-11-2004): 811-818.
- Vaughan, P. J., P. J. Shouse, S. Goldberg, D. L. Suarez et J. E. Ayars (2004). "Boron transport within an agricultural field: Uniform flow versus mobile-immobile water model simulations." Soil Science **169**(6): 401-412.
- Vieira Coelho, A. C., J. Ladrière et G. Poncelet (2000). "Nickel, iron-containing clay minerals from Niquelandia deposit, Brazil: 2. Behaviour under reducing conditions." Applied Clay Science **17**(3-4): 183-204.
- Viers, J., G. Barroux, M. Pinelli, P. Seyler, P. Oliva, B. Dupré et G. R. Boaventura (2005). "The influence of the Amazonian floodplain ecosystems on the trace element dynamics of the Amazon River mainstem (Brazil)." Science of the Total Environment **339**(1-3): 219-232.

W, X, Y, Z

- Wagenet, R. J. a. J. L. H. (1989). LEACHM (Leaching Estimation And CHemistry Model) : A Process Based Model of Water and Solute Movement, transformations, Plant Uptake, and Chemical Reactions in the Unsaturated Zone X. N. W. R. I. Ithaca, Cornell University.
- Walker, R. B. (1954). "The ecology of serpentine soils: A symposium. II. Factors affecting plant growth on serpentine soils. ." Ecology **35**: 259-266
- Warhurst (1994). "Environmental degradation from mining and mineral processing in developing countries. OECD document." 89.
- Wells, M. A., E. R. Ramanaidou, M. Verrall et C. Tessarolo (2009). "Mineralogy and crystal chemistry of "garnierites" in the Goro lateritic nickel deposit, New Caledonia." European Journal of Mineralogy **21**(2): 467-483.
- Wen, X., Q. Du et H. Tang (1998). "Surface Complexation Model for the Heavy Metal Adsorption on Natural Sediment." Environmental Science & Technology **32**(7): 870-875.
- Wenzel, W. W., M. Bunkowski, M. Puschenreiter et O. Horak (2003). "Rhizosphere characteristics of indigenously growing nickel hyperaccumulator and excluder plants on serpentine soil." Environmental Pollution **123**(1): 131-138.
- White, W. B., G. J. McCarthy et B. E. Scheetz (1971). "Optical spectra of chromium, nickel, and cobalt-containing pyroxenes." American Mineralogist **56**: 72-89.
- Whittaker, R. H. (1954). "The Ecology of Serpentine Soils." Ecology **35** (2): 258-288.
- Wilkinson, J. F. G. et R. A. Binns (1977). "Relatively iron-rich Iherzolite xenoliths of the Cr-diopside suite: A guide to the primary nature of anorogenic tholeiitic andesite magmas." Contributions to Mineralogy and Petrology **65**(2): 199-212.
- Wong, M. H. (2003). "Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils." Chemosphere **50**(6): 775-780.
- Xu, Y., L. Axe, N. Yee et J. A. Dyer (2006). "Bidentate complexation modeling of heavy metal adsorption and competition on goethite." Environmental Science and Technology **40**(7): 2213-2218.

- Yeh, G. T. et V. S. Tripathi (1990). HYDROGEOCHEM: A coupled model of HYDROlogic transport and GEOCHEMical equilibria in reactive multicomponent systems. Other Information: Environmental Sciences Division Publication No. 3170; Medium: ED; Size: Pages: (320 p).
- Yin, Y., C. A. Impellitteri, S.-J. You et H. E. Allen (2002). "The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils." The Science of The Total Environment **287**(1-2): 107-119.
- Zarzycki, P. et F. Thomas (2006). "Theoretical study of the acid-base properties of the montmorillonite/electrolyte interface: Influence of the surface heterogeneity and ionic strength on the potentiometric titration curves." Journal of Colloid and Interface Science **302**(2): 547-559.
- Zbytniewski, R., P. Kosobucki, T. Kowalkowski et B. Buszewski (2002). "The comparison study of compost and natural organic matter samples." Environmental science and pollution research international Spec No 1: 68-74.
- Zhu, C. et D. S. Burden (2001). "Mineralogical compositions of aquifer matrix as necessary initial conditions in reactive contaminant transport models." Journal of Contaminant Hydrology **51**(3-4): 145-161.
- Zhu, Y., B. J. Merkel, I. Stober et K. Bucher (2003). "The Hydrogeochemistry of Arsenic in the Clara Mine, Germany." Mine Water and the Environment **22**(3): 110-117.
- Zysset, M. et P. W. Schindler (1996). "The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**(6): 921-931.

Annexes

Annexe 1

Calcul des compositions massiques des goethites de la limonite et des smectites de la garni rite à partir des pourcentages atomiques élémentaires mesurés par MET (At. %) en considérant 74 % de goethite dans la limonite et 60 % de smectite dans la garni rite.

	Goethites de la limonite			Smectites de la garni�rite		
	At. %	composition goethite (% massique)	% massique associé aux goethites de la limonite	At. %	composition smectite (% massique)	% massique associé aux smectites de la garni�rite
Si	1,2	1,04	24,94	22,9	26,83	83,97
Fe	37,4	64,45	71,61	8,8	20,47	85,36
Al	1,8	1,50	17,46	3,3	3,71	72,58
Mg	nd			1,8	1,82	54,99
Ca	0	0,00	0,00	0,3	0,50	>100
Ni	0,5	0,91	86,61	1,2	2,94	95,14
Cr	0,2	0,32	5,08	0,5	1,08	57,61
Mn	0,8	1,36	>100	0,9	2,06	>100
Co	0,7	1,27	>100	0,2	0,49	>100

Annexe 2

Constantes de complexation du citrate et de l'EDTA avec les éléments présents dans les minerais (données minteq_v4.dat)

Elément	Réactions	Log(K)
Al	$\text{Al}^{3+} + \text{Citrate}^{3-} = \text{Al}(\text{Citrate})^-$	9,97
	$\text{Al}^{3+} + 2 \text{Citrate}^{3-} = \text{Al}(\text{Citrate})_2^{3-}$	14,80
	$\text{Al}^{3+} + \text{Citrate}^{3-} + \text{H}^+ = \text{AlH}(\text{Citrate})^+$	12,85
	$\text{Al}^{3+} + \text{Edta}^{4-} = \text{Al}(\text{Edta})^-$	19,10
	$\text{Al}^{3+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}^+ = \text{AlH}(\text{Edta})$	21,80
	$\text{Al}^{3+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH}(\text{Edta})^{2-} + \text{H}^+$	12,80
Ca	$\text{Ca}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} = \text{Ca}(\text{Citrate})^-$	4,87
	$\text{Ca}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} + \text{H}^+ = \text{CaH}(\text{Citrate})$	9,26
	$\text{Ca}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{CaH}_2(\text{Citrate})^+$	12,26
	$\text{Ca}^{2+} + \text{Edta}^{4-} = \text{Ca}(\text{Edta})^{2-}$	12,42
	$\text{Ca}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}^+ = \text{CaH}(\text{Edta})^-$	15,91
Co	$\text{Co}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} = \text{Co}(\text{Citrate})^-$	6,19
	$\text{Co}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Citrate}^{3-} = \text{CoHCitrate}$	10,44
	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Citrate}^{3-} = \text{CoH}_2\text{Citrate}^+$	12,79
	$\text{Co}^{2+} + \text{Edta}^{4-} = \text{Co}(\text{Edta})^{2-}$	18,17
	$\text{Co}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}^+ = \text{CoH}(\text{Edta})^-$	21,59
	$\text{Co}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + 2\text{H}^+ = \text{CoH}_2(\text{Edta})$	23,50
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} = \text{Cu}(\text{Citrate})^-$	7,57
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Citrate}^{3-} = \text{Cu}(\text{Citrate})_2^{4-}$	8,90
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} + \text{H}^+ = \text{CuH}(\text{Citrate})$	10,87
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{CuH}_2(\text{Citrate})^+$	13,23
	$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{Citrate}^{3-} = \text{Cu}_2(\text{Citrate})_2^{2-}$	16,91
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Edta}^{4-} = \text{Cu}(\text{Edta})^{2-}$	20,51
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}^+ = \text{CuH}(\text{Edta})^-$	24,00
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + 2\text{H}^+ = \text{CuH}_2(\text{Edta})$	26,20
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}(\text{Edta})^{3-} + \text{H}^+$	8,50
Cr(Baes Iii et Sharp)	$\text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{Edta}^{4-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}(\text{Edta})^- + 2\text{H}_2\text{O}$	35,50
	$\text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{Edta}^{4-} + 3\text{H}^+ = \text{CrH}(\text{Edta}) + 2\text{H}_2\text{O}$	37,41
	$\text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}^+ = \text{CrOH}(\text{Edta})^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	27,72
Fe(II)	$\text{Fe}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} = \text{Fe}(\text{Citrate})^-$	6,13
	$\text{Fe}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} + \text{H}^+ = \text{FeH}(\text{Citrate})$	10,21
	$\text{Fe}^{2+} + \text{Edta}^{4-} = \text{Fe}(\text{Edta})^{2-}$	16,00
	$\text{Fe}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}^+ = \text{FeH}(\text{Edta})^-$	19,06
	$\text{Fe}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}(\text{Edta})^{3-} + \text{H}^+$	6,51
	$\text{Fe}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{Edta})^{4-} + 2\text{H}^+$	-4,00

Eléments	Réactions	log(K)
Fe(Baes Iii et Sharp)	$\text{Fe}^{3+} + \text{Citrate}^{3-} = \text{Fe}(\text{Citrate})$	13,10
	$\text{Fe}^{3+} + \text{Citrate}^{3-} + \text{H}^+ = \text{FeH}(\text{Citrate})^+$	14,40
	$\text{Fe}^{3+} + \text{Edta}^{4-} = \text{Fe}(\text{Edta})^-$	27,71
	$\text{Fe}^{3+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}^+ = \text{FeH}(\text{Edta})$	29,21
	$\text{Fe}^{3+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}(\text{Edta})^{2-} + \text{H}^+$	19,90
	$\text{Fe}^{3+} + \text{Edta}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{Edta})^{3-} + 2\text{H}^+$	9,85
H+	$\text{H}^+ + \text{Citrate}^{3-} = \text{H}(\text{Citrate})^{2-}$	6,40
	$2\text{H}^+ + \text{Citrate}^{3-} = \text{H}_2(\text{Citrate})^-$	11,16
	$3\text{H}^+ + \text{Citrate}^{3-} = \text{H}_3(\text{Citrate})$	14,29
	$\text{H}^+ + \text{Edta}^{4-} = \text{H}(\text{Edta})^{3-}$	10,95
	$2\text{H}^+ + \text{Edta}^{4-} = \text{H}_2(\text{Edta})^{2-}$	17,22
	$3\text{H}^+ + \text{Edta}^{4-} = \text{H}_3(\text{Edta})^-$	20,34
	$4\text{H}^+ + \text{Edta}^{4-} = \text{H}_4(\text{Edta})$	22,50
	$5\text{H}^+ + \text{Edta}^{4-} = \text{H}_5(\text{Edta})^+$	24,00
Mg	$\text{Mg}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{MgH}_2(\text{Citrate})^+$	12,20
	$\text{Mg}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} = \text{Mg}(\text{Citrate})^-$	4,89
	$\text{Mg}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} + \text{H}^+ = \text{MgH}(\text{Citrate})$	8,91
	$\text{Mg}^{2+} + \text{Edta}^{4-} = \text{Mg}(\text{Edta})^{2-}$	10,57
	$\text{Mg}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}^+ = \text{MgH}(\text{Edta})^-$	14,97
Mn	$\text{Mn}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} = \text{Mn}(\text{Citrate})^-$	4,28
	$\text{Mn}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} + \text{H}^+ = \text{MnH}(\text{Citrate})$	9,60
	$\text{Mn}^{2+} + \text{Edta}^{4-} = \text{Mn}(\text{Edta})^{2-}$	15,60
	$\text{Mn}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}^+ = \text{MnH}(\text{Edta})^-$	19,11
Na	$\text{Na}^+ + \text{Citrate}^{3-} = \text{Na}(\text{Citrate})^{2-}$	1,03
	$2\text{Na}^+ + \text{Citrate}^{3-} = \text{Na}_2(\text{Citrate})^-$	1,50
	$\text{Na}^+ + \text{Citrate}^{3-} + \text{H}^+ = \text{NaH}(\text{Citrate})^-$	6,45
	$\text{Na}^+ + \text{Edta}^{4-} = \text{Na}(\text{Edta})^{3-}$	2,70
Ni	$\text{Ni}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} = \text{Ni}(\text{Citrate})^-$	6,59
	$\text{Ni}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} + \text{H}^+ = \text{NiH}(\text{Citrate})$	10,50
	$\text{Ni}^{2+} + \text{Citrate}^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{NiH}_2(\text{Citrate})^+$	13,30
	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{Citrate}^{3-} = \text{Ni}(\text{Citrate})_2^{4-}$	8,77
	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{Citrate}^{3-} + \text{H}^+ = \text{NiH}(\text{Citrate})_2^{3-}$	14,90
	$\text{Ni}^{2+} + \text{Edta}^{4-} = \text{Ni}(\text{Edta})^{2-}$	20,10
	$\text{Ni}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}^+ = \text{NiH}(\text{Edta})^-$	23,60
	$\text{Ni}^{2+} + \text{Edta}^{4-} + \text{H}_2\text{O} = \text{NiOH}(\text{Edta})^{3-} + \text{H}^+$	7,60

Annexe 3

Analyse minéralogique des matériaux des parcelles garniéritiques (a) et limonitique (b) de Barro Alto et comparaison avec les minerais de Niquelândia.

Sm. = smectite, **Chry.** = chrysotile, **Will.** = willemseite, **Quartz** = quartz, **Goet.** = goethite, **Sp.** = spinelle magnésienne, **Diop.** = diopside, **Hem.** = hematite, **MnOx** = oxides de manganese (MnO_2)

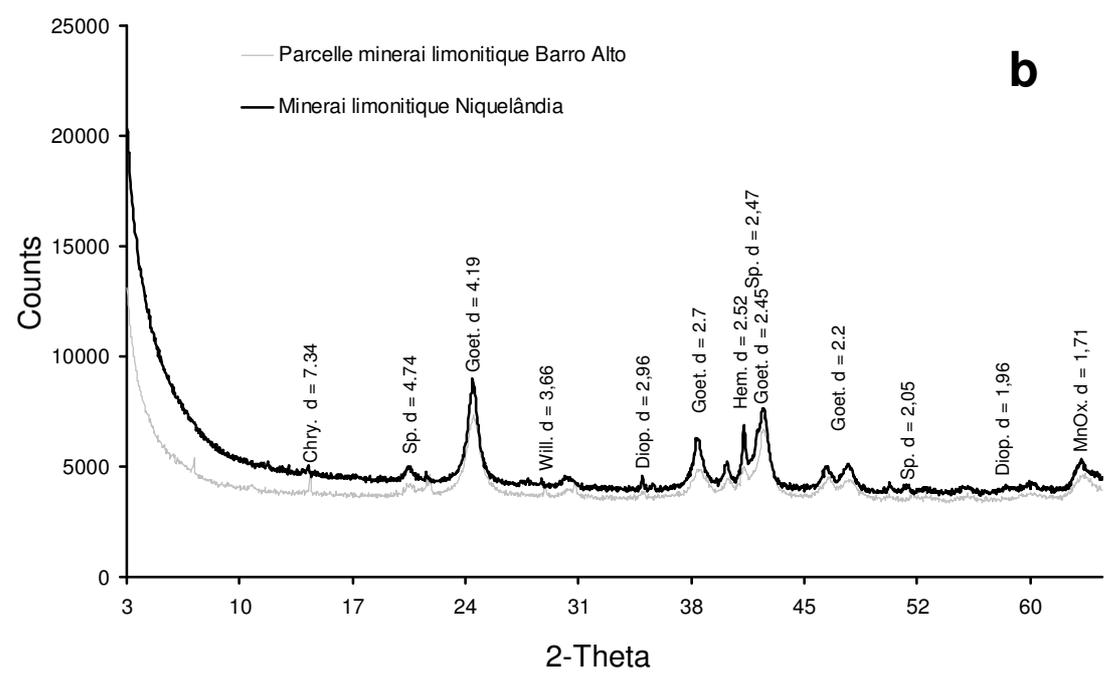
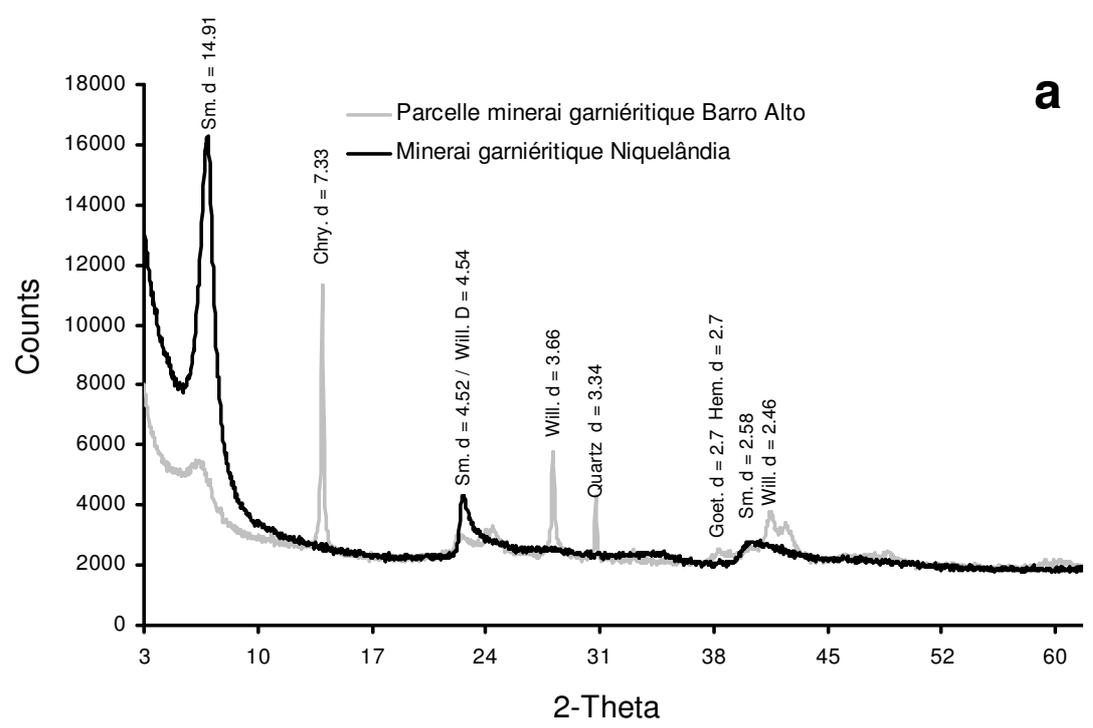


Table des figures

Figure 1-1 : Classification des roches ultramafiques d'après Streckeisen (Streckeisen 1976) et organisation des principaux minéraux constitutifs	7
Figure 1-2 : Arrangement des atomes dans un cristal de silicate. Exemple de l'olivine (Mg_2SiO_4) (http://webmineral.com)	8
Figure 1-3 : Répartition des serpentines et ophiolites à la surface du globe (Oze et al. 2007)	9
Figure 1-4 : Carte de la répartition des domaines de développement et/ou conservation des couvertures latéritiques d'après Pedro (1968), (les latérites fossiles ne sont pas représentées). ..	10
Figure 1-5 : Profil caractéristique d'altération et composition chimique (pourcentages massiques) des horizons de latérite. D'après (Trescases 1979; Pelletier <i>et al.</i> 2003).....	13
Figure 1-6 : Localisation et transfert du nickel dans les différentes phases minérales du profil d'altération caractéristique sur roche ultramafique (les numéros correspondent aux différents horizons du profil d'altération caractéristique (Figure 1-5). (Trescases 1979) modifié).....	15
Figure 1-7 : Nature et devenir des topsoils recouvrant les gisements exploitables	17
Figure 1-8 : Processus contrôlant la biodisponibilité dans un sol d'après Sterckeman et al (2011).....	22
Figure 1-9 : Différents types de modèles empiriques (Goldberg <i>et al.</i> 2007)	24
Figure 1-10 : Structure de l'interphase dans les modèles à 2pK. (A) Modèles à capacitance constante (White et al.), (B) Modèles de la couche diffuse (MCD), (C) Modèles de la triple couche (MTC). (Goldberg et al. 2007) modifié	26
Figure 1-11 : Configuration des complexes de sphère externe et interne, exemple du nickel (Manceau et Hanjalić 2002; Goldberg et al. 2007).....	27
Figure 1-12 : Diagramme de Pourbaix du nickel : $C_0 = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (1 mg L^{-1})	36
Figure 1-13 : Diagramme de distribution des espèces nickélicifères d'une solution ($Ni = 0,02 \text{ M}$) en contact avec l'atmosphère.....	37
Figure 1-14 : Structure de la smectite et principales localisations des cations métalliques.	39
Figure 1-15 : Structure et réactivité de la goethite d'après Prélot et al. (2002) et cours de F. Thomas 2009	43
Figure 1-16 : Bilan sur les différentes formes du nickel en milieu ultramafique d'après Manceau et al. (2002).....	48
Figure 1-17 : Bilan des axes de recherche développés dans cette étude sur la compréhension de la réactivité du nickel dans les stériles miniers ultramafiques.....	50
Figure 2-1 : Carte géologique régionale de situation des massifs de Niquelândia et Barro Alto (Pimentel <i>et al.</i> 2006)	54
Figure 2-2 : Végétation de type "Cerrado" : étendue et diversité (d'après Ribeiro et al. (1983) modifié)	55
Figure 2-3 : Profils d'altération typiques des massifs de Niquelândia et Barro Alto – différenciation garniérite / limonite	56
Figure 2-4 : Compartimentation des ETM dans les stériles miniers et notion de disponibilité (Adapté de Peijnenburg et Jager (2003), Lanno et al. (2004) et Becquer et al. (2005)	63

Figure 2-5 : Méthode de détermination des paramètres nécessaires à la définition des conditions initiales du modèle de spéciation PHREEQC : fraction de Ni mobilisable et constantes de réaction d'adsorption du Ni (K1, K2 et K'2) sur les phases minérales majeures	67
Figure 2-6 : Profils de courbes de restitution d'un traceur (1 à 3) suite à une injection en créneau dans une colonne ($V_p = V_0 =$ volume poral du milieu) (Lieto 1996).....	71
Figure 2-7: Schéma du circuit utilisé pour les expériences en colonnes saturées ((Durin 2006) modifié)	73
Figure 2-8 : Descriptif de la colonne	73
Figure 2-9 : Dispositif expérimental d'étude du transport réactif insaturé.....	75
Figure 2-10 : Vue aérienne de la localisation des parcelles de stériles et des sols étudiés du massif de Barro Alto.....	76
Figure 2-11 : Dispositif de suivi de la composition de l'eau au contact des stériles	78
Figure 3-1 : Echantillonnage de garniérite et limonite à Niquelandia (juillet 2008).....	82
Figure 3-2 : Echantillons de stériles du massif de Barro Alto.....	83
Figure 3-3 : Comparaison des spectres DRX de la limonite et du stérile limonitique (Goet. = goethite ; Hem. = hématite ; Chry. = chrysotile ; Quartz = quartz ; Sp. = spinelle $MgAl_2O_4$; Diop. = diopside ; MnOx. = oxyde de manganèse MnO_2).....	88
Figure 3-4 : Comparaison des spectres DRX de la garniérite et du stérile garniéritique (Sm. = smectite ; Will. = willemseite ; Chry. = Chrysotile ; Dioc. Sm. = smectite dioctahédrique ; Diop. = diopside).....	89
Figure 3-5 : Observation des minéraux de la limonite par microscopie électronique en transmission (Ponizovsky et al.) : agrégats de goëthite en forme d'aiguilles (a) ; agrégats granulaires d'hématite (b). goet. = goëthite ; hem. = hématite.	90
Figure 3-6 : Spectre RAMAN de la limonite	92
Figure 3-7 : Spectres DRX des lames de garniérite naturelle et après traitement à l'éthylène glycol..	93
Figure 3-8 : Observation de la garniérite (a et b) par microscopie Electronique en Transmission (Ponizovsky et al.) : particules argileuses de smectite et talc (a) ; spinelle chromifère (b). talc = talc ; sm. = smectite ; chr. = spinelle chromifère.....	94
Figure 3-9 : Spectre RAMAN de la garniérite	96
Figure 3-10 : Analyses MET des smectites présentes dans l'échantillon de garniérite reportées dans un diagramme (Al/Mg+Ni/Fe+Cr) (%at.) et comparaison avec d'autres smectites recensées sur terrain ultramafique.	97
Figure 3-11 : Variations de la mobilité électrophorétique de la limonite en fonction du pH et de la force ionique.....	99
Figure 3-12 : Variations de la mobilité électrophorétique de la goëthite en fonction du pH et de la force ionique.....	100
Figure 3-13 : Variations de la mobilité électrophorétique de la garniérite en fonction du pH et de la force ionique.....	101
Figure 3-14 : Variations de la mobilité électrophorétique de la montmorillonite en fonction du pH et de la force ionique	101

Figure 3-15 : Bilan sur la labilité du Ni et du Cr dans la limonite	108
Figure 3-16 : Bilan sur la labilité du Ni et du Cr dans la garniérinite	109
Figure 3-17 : Bilan de la caractérisation des principales phases minérales porteuses de nickel et d'autres métaux dans la garniérinite et la limonite	110
Figure 4-1 : Dispositif expérimental pour le suivi de la cinétique d'adsorption du nickel ; exemple de la goethite	116
Figure 4-2 : Isotherme d'adsorption du nickel sur la goethite. Matrice : NaCl 10 mM, pH = 6,5.....	119
Figure 4-3 : Détermination de la constante de complexation de surface du Ni sur la goethite par ajustement de la courbe expérimentale aux isothermes modélisés sur PHREEQC.....	120
Figure 4-4 : Isothermes d'adsorption du Ni sur la goethite à pH = 4 en présence de NaNO ₃ ou de NaCl et comparaison avec l'isotherme à pH = 6,5 en présence de NaCl.....	121
Figure 4-5 : Comparaison des isothermes d'adsorption sur la goethite en présence de NaNO ₃ (Ni mesuré NaNO ₃ , pH = 6,5, log(K) = -2) et NaCl 10 mM (Ni mesuré NaCl, pH = 6,5, log(K) = -2) et résultats de modélisation.....	122
Figure 4-6 : Isotherme d'adsorption du nickel sur la smectite (a) et détail de l'isotherme global pour les faibles concentrations (b) Matrice NaCl 10 mM, pH = 6,5.....	123
Figure 4-7 : Détermination des constantes de complexation de surface du Ni sur la smectite par ajustement de la courbe expérimentale aux isothermes modélisés sur PHREEQC (NaCl 10 mM, pH = 6).....	125
Figure 4-8 : Isotherme d'adsorption du Ni sur la smectite à pH = 4 en présence de NaCl et comparaison avec l'isotherme à pH = 6,5 en présence de NaCl (log(K) _x = 0,2)	126
Figure 4-9 : Comparaison des isothermes d'adsorption du Ni sur la smectite en présence de NaCl ou NaNO ₃ (pH = 4, NaCl 10 mM).....	126
Figure 4-10 : Comparaison des teneurs en Ni adsorbé sur la goethite mesurées et calculées pour les trois types d'isothermes réalisées et pour une concentration totale en Ni de 2 10 ⁻⁴ M.....	127
Figure 4-11 : Comparaison des teneurs en Ni adsorbé sur la smectite mesurées et calculées pour les trois types d'isothermes réalisées et pour une concentration totale en Ni de 2,0 10 ⁻⁴ M.....	128
Figure 4-12 : Cinétique de désorption des éléments (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si) de la limonite dans l'eau (a) et dans le NaNO ₃ 10 mM (b)	129
Figure 4-13 : Cinétique de désorption des éléments de la limonite en suspension en présence de citrate 10 mM (a) et d'EDTA 10 mM (b)	130
Figure 4-14 : Cinétique de désorption du fer de la limonite en présence de citrate 10 mM (a) et d'EDTA 10 mM (b).....	131
Figure 4-15 : Evolution des concentrations en Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si de la limonite en fonction du pH de la solution.....	132
Figure 4-16 : Détail de l'évolution des concentrations en Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si de la limonite en fonction du pH de la solution.	133
Figure 4-17 : Modélisation de la désorption du Ni en fonction du pH en prenant une charge initiale en Ni de 5,0 10 ⁻⁷ mol g ⁻¹ de goethite et comparaison à l'isotherme expérimental de désorption du Ni de la limonite en fonction du pH.	139

Figure 4-18 : Modélisation de la désorption du Ni en fonction du pH en prenant une charge initiale en Ni de $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ de goethite et comparaison à l'isotherme expérimental de désorption du Ni de la limonite en fonction du pH	140
Figure 4-19 : Comparaison de l'évolution expérimentale et modélisée sous PHREEQC de la concentration en Cr(VI) en suspension en fonction du pH.....	141
Figure 4-20 : Cinétique de désorption des éléments (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si) de la garniérinite dans l'eau (a) et dans le NaNO_3 10 mM (b)	142
Figure 4-21 : Cinétique de désorption des éléments de la garniérinite en présence de citrate 10 mM (a) et EDTA 10 mM (b)	143
Figure 4-22 : Evolution des concentrations en Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si de la garniérinite en fonction du pH de la solution.....	144
Figure 4-23 : Suivi de la désorption du nickel de la garniérinite en fonction du pH ($\log(K) \text{ échange Ni}^{2+} = 0,2 \log(K)_{\text{CSI}} = -1.8$)	150
Figure 4-24 : Schéma explicatif des différents mécanismes de mobilisation des éléments constitutifs de la limonite	153
Figure 4-25 : Schéma explicatif des différents mécanismes de mobilisation des éléments constitutifs de la garniérinite	154
Figure 5-1 : Courbe d'élution du KBr dans la colonne de limonite	159
Figure 5-2 : Evolution moyenne de la conductivité, du pH et des concentrations en cations Al, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si (a) et anions (Cr(VI), $\text{NO}_3^-/100$, $\text{SO}_4^{2-}/10$ et Cl^-) (b) en fonction du rapport V/Vo pendant la phase de prétraitement des colonnes de limonite.....	160
Figure 5-3 : Evolution de la concentration en nickel, du pH et de la conductivité dans les percolats de colonne saturée de limonite en présence de citrate (a) ou d'EDTA (b).....	163
Figure 5-4 : Evolution des concentrations en Co, Cu, Mg, Mn, Ca et Ni dans les éluas de colonne de limonite en présence de citrate (a) ou d'EDTA(b)	164
Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme. Figure 5-5 : Evolution des concentrations Fe, Si et Al dans les eaux de percolation des colonnes de limonite en présence de citrate (a) et d'EDTA (b).....	166
Figure 5-6 : Evolution de la concentration en sulfate, chromate, chrome total, nitrate et chlorure dans les éluats de colonne de limonite en présence de citrate (a) et d'EDTA (b).....	167
Figure 5-7 : Comparaison des cinétiques de dissolution des oxydes de manganèse de la limonite en présence de citrate et d'EDTA.....	172
Figure 5-8 : Courbe d'élution du KBr dans la colonne de garniérinite	174
Figure 5-9 : Evolution moyenne de la conductivité, du pH et des concentrations en Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni et Si (a) et des concentrations en Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} (b) en fonction du rapport V/Vo pendant la phase de prétraitement des colonnes de garniérinite.	175
Figure 5-10 : Evolution de la concentration en Ni, Cu, du pH et de la conductivité dans les éluats de colonne de garniérinite en présence de citrate (a) ou d'EDTA (b).	177
Figure 5-11 : Evolution de la conductivité, du pH et de la concentration en Mg et Ca dans les percolats de colonne de garniérinite en présence de citrate (a) ou d'EDTA (b)	178

Figure 5-12 : Evolution de la conductivité, du pH et de la concentration en Mn, Co et Cr (Cr*100) dans les percolats de colonne de garniérîte en présence de citrate (a) ou d'EDTA (b)	179
Figure 5-13 : Evolution des concentrations en Si Al et Fe dans les eaux de percolation des colonnes de garniérîte en présence de citrate (a) et EDTA (b).....	180
Figure 5-14 : Evolution de la conductivité, du pH et de la concentration en anions CrVI, NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ et SO ₄ ²⁻ dans les percolats de colonne de garniérîte en présence de citrate (a) et d'EDTA (b).....	181
Figure 5-15 : Suivi des cinétiques de désorption d'Al, Fe, Mn et Si de la garniérîte en présence de citrate et d'EDTA	185
Figure 5-16 : Evolution des concentrations en Ca, Co, Cu, Mg, Mn et Cr(VI) dans les colonnes de limonite en présence de citrate puis d'EDTA (a) et en présence d'EDTA seul (a).....	188
Figure 5-17 : Evolution des concentrations en Cr dans les colonnes de limonite en présence de citrate puis d'EDTA (a) et en présence d'EDTA seul (a).....	189
Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.	
Figure 5-18 : Evolution des concentrations en Al, Fe Mn et Si dans les colonnes de limonite en présence de citrate puis d'EDTA (a) et en présence d'EDTA seul (a).....	190
Figure 5-19 : Evolution de la concentration en Ca, Cu, Mg et Ni dans les percolats de colonne de garniérîte en présence de citrate puis d'EDTA (a) ou en présence d'EDTA seul (b).....	195
Figure 5-20 : Evolution de la concentration en Co, Cr et Mn dans les percolats de colonne de garniérîte en présence de citrate puis d'EDTA (a) ou en présence d'EDTA seul (b).....	196
Figure 5-21 : Evolution de la concentration en Al, Fe et Si dans les percolats de colonne de garniérîte en présence de citrate puis d'EDTA (a) ou en présence d'EDTA seul (b).....	197
Figure 5-22 : Schéma bilan des mécanismes de mobilisation du Ni en colonne de limonite. (a) = Seuls les éléments majeurs retrouvés en solution ont été représentés (C > 0,01 mg l ⁻¹)	202
Figure 5-23 : Schéma bilan des mécanismes de mobilisation du Ni en colonne de garniérîte. (a) = Seuls les éléments majeurs retrouvés en solution ont été représentés (C > 0,01 mg l ⁻¹)	204
Figure 6-1 : Description du solum BA 5 du massif de Barro Alto	211
Figure 6-2 : Description du solum BA 6 du massif de Barro Alto	214
Figure 6-3 : Evolution des concentrations en Na, K, Ca, Mg et Ni dans les échantillons de solution du sol récoltées dans les sols BA 5 (a) et BA 6 (b)	215
Figure 6-4 : Evolution des concentrations en Cr et Mn dans les échantillons de solution du sol récoltées dans les sols BA 5 (a) et BA 6 (Cr<LQ) (b).....	216
Figure 6-5 : Evolution des concentrations en Fe et Si dans les échantillons de solution du sol récoltées dans les sols BA 5 (Fe < LQ)(a) et BA 6 (Fe < LQ) (b).....	217
Figure 6-6 : Evolution des concentrations en Cl, SO ₄ et NO ₃ dans les échantillons de solution du sol récoltées dans les sols BA 5 (a) et BA 6 (b).....	218
Figure 6-7 : Evolution de la concentration en Ni, Mg, Ca et Na dans les échantillons récupérés <i>in situ</i> sur parcelle garniéritique (a), limonitique (b) et mélange 30-70 (c).....	224
Figure 6-8 : Evolution des concentrations en Cr et Mn dans les échantillons récupérés <i>in situ</i> sur parcelle garniéritique (a), limonitique (b) et mélange 30-70 (c).....	226

Tables des illustrations

Figure 6-9 : Evolution de la concentration en Fe, Al et Si dans les échantillons récupérés <i>in situ</i> sur parcelle garniéritique (Al < LQ) (a), limonitique (Fe < LQ) (b) et mélange (Al et Fe < LQ) 30-70 (c).....	227
Figure 6-10 : Evolution de la concentration en anions Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ et SO ₄ ²⁻ et du pH dans les échantillons récupérés sur parcelle de garniérite (a), limonite (b) et mélange 30-70 (c).....	228
Figure 6-11 : Comparaison des caractéristiques des solutions circulant dans les parcelles de minerais et dans les sols caractéristiques du massif de Barro Alto	233
Figure 7-1 : Bilan de la localisation du Ni dans les différents compartiments des minerais garniéritiques.....	238
Figure 7-2 : Bilan de la localisation du Ni dans les différents compartiments des minerais limonitiques.....	239

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Principaux complexes du nickel et constantes de formation.....	37
Tableau 1-2 : Densités de sites de surface de complexation de sphère interne (sites AlOH et SiOH) et externe (sites X) déterminées à la surface de la montmorillonite.....	40
Tableau 1-3 : Constante de complexation de sphère externe et interne déterminées à la surface de la smectite.....	41
Tableau 1-4 : Structure et réactivité de la surface de la goethite vis-à-vis du nickel – principales réactions et constantes correspondantes	44
Tableau 1-5 : pH et concentrations (mg l ⁻¹) moyennes en Ca, Cr, Na, Mg, Mn, Ni, Si, Al, Co, Fe et Carbone Organique Dissous (COD) des solutions des sols de Niquelândia (Eaux filtrées à 0.2 µm) (Garnier 2009).....	47
Tableau 2-1 : Teneurs de coupure des minerais exploités sur les massifs de Niquelândia et Barro Alto (en % massique).....	56
Tableau 3-1 : Méthodes utilisées pour la caractérisation de la garniériste et de la limonite (voir au Chapitre II pour plus de détails)	85
Tableau 3-2 : Composition élémentaire des minerais et stériles	87
Tableau 3-3 : Teneurs élémentaires moyennes (± écart type), minimales et maximales (en At. %) des cristaux de goethite (moyenne sur 27 cristaux) de la limonite, déterminée par MET - EDX.....	91
Tableau 3-4 : Teneurs élémentaires moyennes (± écart-type), minimales et maximales (en At. %) des cristaux de smectite et de talc de la garniériste, déterminées par MET-EDX.....	94
Tableau 3-5 : Analyse totale des spinelles chromifères	95
Tableau 3-6 : Valeurs de pH des minerais	98
Tableau 3-7 : Composition de la limonite mesurée par XPS en pourcentages atomiques (At. %)	102
Tableau 3-8 : Comparaison des pourcentages atomiques (At. %) en Ni mesurés dans les minerais par analyse totale (fusion alcaline), par MET et par XPS.....	103
Tableau 3-9 : Composition de la surface (50A°) de la garniériste en pourcentages atomiques (At. %)104	
Tableau 3-10 : Teneurs en éléments (mg kg ⁻¹) associés aux compartiments de la limonite mobilisables à l'eau, à la cobalthexamine, au DTPA à l'hydroxylamine et au CBD. Les valeurs entre parenthèse indiquent les pourcentages massiques des teneurs totales présentes dans la limonite.....	105
Tableau 3-11 : Teneurs en éléments associés aux compartiments de la garniériste mobilisables à l'eau, à la cobalthexamine, au DTPA et à l'hydroxylamine. Les valeurs entre parenthèse indiquent les pourcentages massiques des teneurs totales présentes dans la limonite.....	107
Tableau 4-1 : Composition élémentaire de la bentonite utilisée pour l'obtention de la smectite (% massique).....	115
Tableau 4-2 : Gamme de concentrations initiales en Ni utilisées pour la réalisation de l'isotherme d'adsorption du Ni sur la smectite (M).....	117
Tableau 4-3 : Gamme de concentrations initiales en Ni utilisées pour la réalisation de l'isotherme d'adsorption du Ni sur la goethite (M)	117

Tableau 4-4 : Teneurs finales en éléments (M) désorbés de la limonite dans les cinétiques de désorption en suspension et pourcentages du total correspondants	134
Tableau 4-5 : Réactions utilisées pour la modélisation de la désorption du Ni et du Cr de la limonite	137
Tableau 4-6 : Résultats de la modélisation sous PHREEQC de la spéciation du Ni dans des solutions à l'équilibre comprenant 1 g de limonite en présence d'eau, de NaNO ₃ 10 mM, de citrate 10 mM ou d'EDTA 10 mM.....	138
Tableau 4-7 : Teneurs finales en éléments (M) désorbés par 1 gramme de garniérite au contact d'un litre d'eau, de NaNO ₃ , de citrate et d'EDTA et comparaison avec la composition de la CEC (mol g ⁻¹).....	145
Tableau 4-8 : Réactions utilisées pour la modélisation de la désorption du Ni et du Cr de la garniérite	147
Tableau 4-9 : Prédiction sur PHREEQC de la spéciation du Ni en suspension dans l'eau, dans une solution de NaNO ₃ 10 mM, citrate 10 mM et EDTA 10mM.....	148
Tableau 5-1 : Matériel et méthodes utilisés pour l'étude du transport réactif de nickel dans la garniérite et la limonite.....	158
Tableau 5-2 : Valeurs maximales des concentrations (C en mg l-1) en Ni, Cu, Cr, Mn, Mg, Fe, Al, Si et Co déterminées par l'analyse des percolats de colonne de limonite et nombre de volumes poreux de complexants injectés correspondants.....	162
Tableau 5-3 : Bilan molaire des éléments mobilisés de la colonne saturée de limonite (nombre de moles élué pour 80g de limonite)	170
Tableau 5-4 : Valeurs maximales des concentrations (C en mg l-1) en Ni, Cu, Cr, Mn, Mg, Fe, Al, Si et Co déterminées par l'analyse des percolats de colonne de garniérite et nombre de volumes poreux de complexants injectés correspondants.....	176
Tableau 5-5 : Bilan molaire des éléments mobilisés de la colonne saturée de garniérite (40g de garniérite).....	182
Tableau 5-6 : Concentrations maximales élémentaires (mg l ⁻¹) observées en solution et tendance d'évolution de ces concentrations (A = augmentation, D = diminution, C = constante) pendant la phase de conditionnement des colonnes de limonite	187
Tableau 5-7 : Bilan molaire des éléments mobilisés de la colonne insaturée de limonite	191
Tableau 5-8 : Comparaison des teneurs extraites par l'EDTA dans les colonnes LIM _{CIT+EDTA} (ajout préalable de citrate) et LIM _{EDTA}	192
Tableau 5-9 : Concentrations maximales élémentaires observées en solution et tendance d'évolution de ces concentrations (A = augmentation, D = diminution, C = constante) pendant la phase de conditionnement des colonnes de garniérite.....	194
Tableau 5-10 : Bilan molaire des éléments mobilisés de la colonne insaturée de garniérite	198
Tableau 5-11 : Comparaison des teneurs extraites par l'EDTA dans les colonnes GAR _{CIT+EDTA} (ajout préalable de citrate) et GAR _{EDTA}	200
Tableau 5-12 : Comparaison des teneurs en Ni mobilisées en colonnes avec celles mobilisées en suspension dans la limonite	201

Tables des illustrations

Tableau 5-13 : Comparaison des teneurs en Ni mobilisées en colonnes avec celles mobilisées en suspension dans la garniérite	203
Tableau 6-1 : Caractéristiques physiques et chimiques du sol BA 5 entre 0 cm et 40 cm de profondeur	209
Tableau 6-2 : Teneurs élémentaires (mg kg ⁻¹) extractibles au DTPA dans les horizons du sol BA5 compris entre 0 et 15cm de profondeur et 15 et 30 cm de profondeur.	210
Tableau 6-3 : Caractéristiques physiques et chimiques du sol BA 6 entre 0 cm et 85 cm de profondeur	212
Tableau 6-4 : Teneurs élémentaires (mg kg ⁻¹) extractibles au DTPA dans les horizons du sol BA6.	213
Tableau 6-5 : Concentrations élémentaires moyennes (C en mg l ⁻¹) des solutions circulant dans les sols BA 5 et BA 6.....	220
Tableau 6-6 : Composition élémentaire des matériaux constitutifs des parcelles de minerais de Barro Alto et comparaison avec la composition des minerais de Niquelândia.....	222
Tableau 6-7 : Teneurs en Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni et Si extraites par le DTPA et la cobalthyhexamine et pourcentages des teneurs totales respectives présentes dans les stériles. .	222
Tableau 6-8 : Bilan des moyennes des concentrations élémentaires (C en M) observées <i>in situ</i>	231

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Patrick SEYLER, Directeur de Recherche, LMTG, Université Paul Sabatier,
Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse**

**Monsieur Guillaume MORIN, Directeur de Recherche, IMPMC, Université Paris 6,
Paris**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame RAOUS Sophie

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDOEUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Dynamique du nickel et d'autres éléments en traces métalliques (Co, Cr, Cu et Mn)
dans des matériaux miniers ultramafiques"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Sciences Agronomiques »

Fait à Vandoeuvre, le 17 janvier 2011

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Dynamique du nickel et d'autres éléments en traces métalliques (Co, Cr, Cu et Mn) dans des matériaux miniers ultramafiques

Mots clés : nickel, chrome, sol ultramafique, minéralogie, réactivité, garniérite, limonite, complexation, dissolution, transport réactif

Une solution pour stabiliser les résidus d'extraction minière de latérites nickélifères est de les végétaliser avec des plantes natives de ces sols ultramafiques. L'objectif de cette thèse était d'étudier la réactivité géochimique des stériles miniers nickélifères des massifs de Niquelândia et Barro Alto (Goiás) dans l'optique de mettre en œuvre ce procédé de revégétalisation.

La minéralogie et la réactivité des phases porteuses d'ETM dans les stériles ont été déterminées. L'influence du transport et de la composition de la solution au contact du stérile sur la mobilisation du Ni ont ensuite été étudiées par des expériences en colonne saturée et insaturée. Enfin, la comparaison de la composition de la solution circulant dans les sols naturels ultramafiques avec celle circulant dans des parcelles expérimentales de minerais types a permis d'obtenir une première évaluation de l'adaptabilité des plantes aux stériles.

Deux phases majeures sont présentes dans les stériles : un matériau garniéritique, principalement composé de smectites ferrifères riches en Ni échangeable (1230 mg kg^{-1}) ; et un matériau limonitique, principalement composé de goethite, pauvre en nickel mobile, mais riche en Cr(VI) échangeable (980 mg kg^{-1}) complexé en sphère interne à la surface des goethites. Goethite et smectite ont servi de modèles pour affiner la détermination des mécanismes impliqués dans la mobilisation du nickel (modélisation PHREEQC). Outre les réactions de complexation de sphère externe et interne cette étude montre que la dissolution des phases minérales (phyllosilicates, oxydes de fer et de manganèse) et l'adsorption des complexes métal-(citrate/EDTA) jouent un rôle important dans la composition de la solution dans les stériles.

Nickel and others trace metal elements dynamic (Co, Cr, Cu and Mn) in ultramafic mining materials.

Key words: nickel, chromium, ultramafic soil, mineralogy, reactivity, garnierite, limonite, complexation, dissolution, reactive transport.

A way to ensure physical and chemical stability of mining spoils heaps from nickeliferous laterites is to revegetate them using the native vegetation of the ultramafic soils. The aim of this work was to study the geochemical reactivity of nickeliferous mining spoils of Niquelândia and Barro Alto complexes (Goiás) for the further application of such a revegetation process.

Mineralogy and reactivity of TME bearing phases in the spoils were determined. The influence of transport and percolating solution composition on the Ni mobilisation were then studied using saturated and unsaturated column experiments. Finally, the comparison of the composition of solution circulating in natural ultramafic soils with those circulating in experimental plots composed of typical mining ores allowed us to have a first evaluation of the adaptability of natural vegetation to spoils.

Two main phases are present in the spoils: a garnieritic spoil, mainly composed of ferruginous smectites enriched in exchangeable Ni (1230 mg kg^{-1}); and a limonitic spoil, mainly composed of goethite with little mobile Ni but very high exchangeable Cr(VI) contents (980 mg kg^{-1}) located as outer sphere complexes at the goethite surface.

Synthetic goethite and purified smectite served as model phases to refine the characterisation of main reactive mechanisms implied in Ni mobilisation (PHREEQC modelling). Besides outer (smectite, garnierite) and inner (goethite, limonite) sphere complexation reactions, we showed that the dissolution of mineral phases (phyllosilicates, goethite and manganese oxides) and the adsorption of metal-citrate or metal-EDTA complexes do have an important role in the composition of the solution circulating in the spoils.