

Contamination des sols par les éléments en traces : sources, processus, mobilité

Cécile Quantin
UMR8148 GEOPS

Sols = des réacteurs bio-physico-chimiques complexes

Des réceptacles...

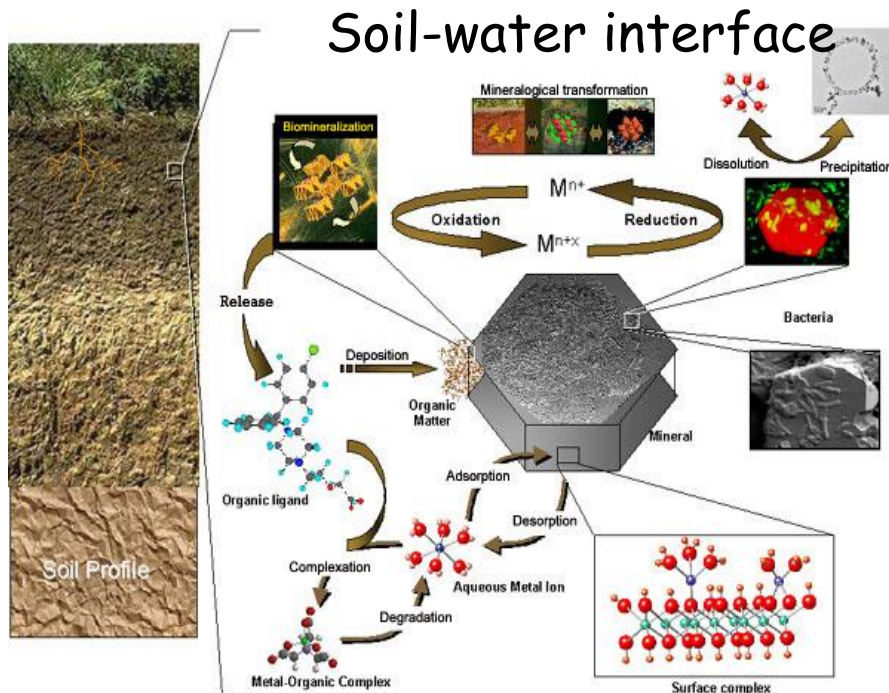


... des fonctions

- Régulation des cycles biogéochimiques des éléments, cycle de l'eau
- Production végétale : qualité et quantité

...

... des interactions...



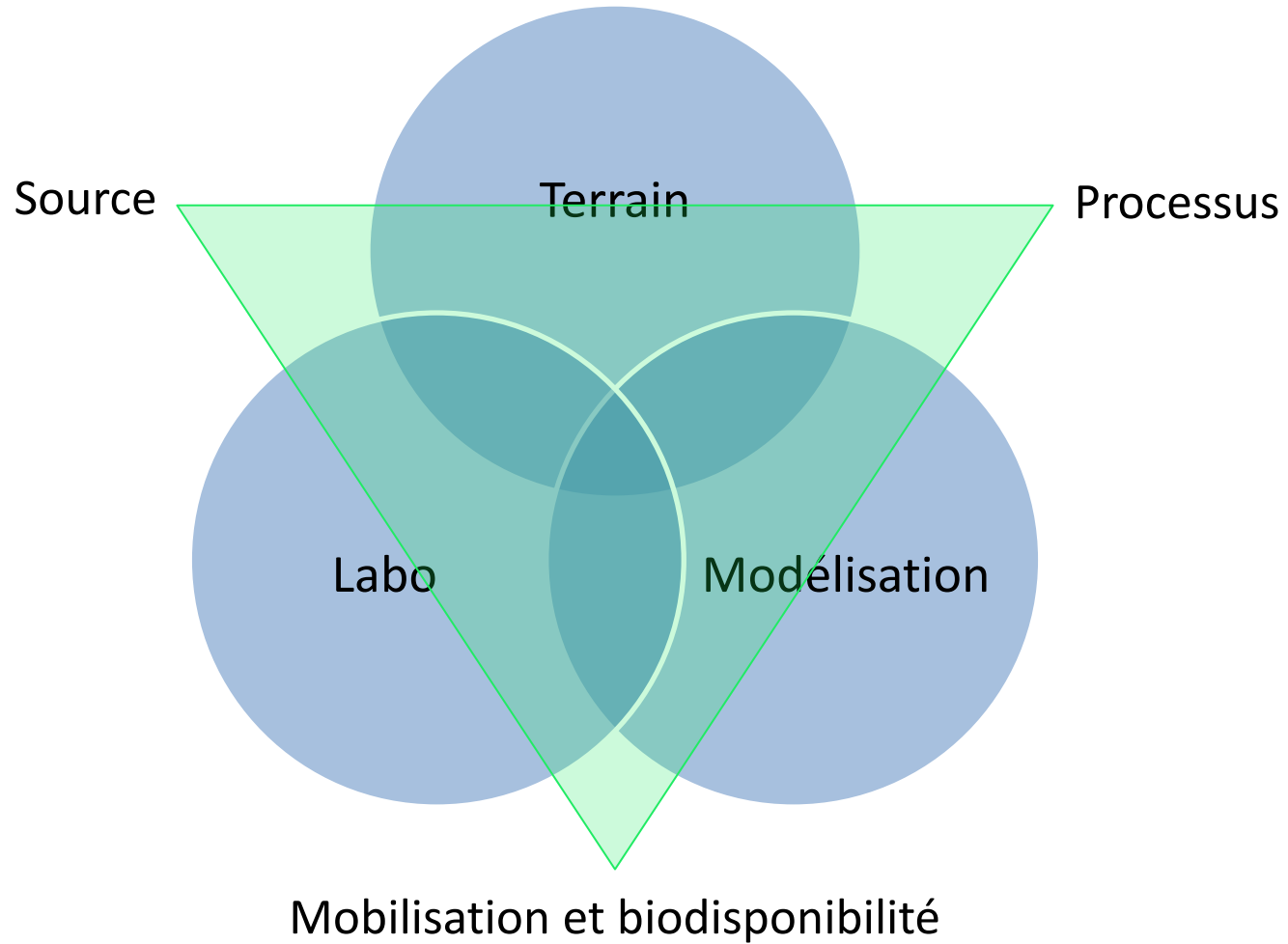
<http://soils.stanford.edu/new/Index.htm>

... des questions

- Origine / source des contaminants ?
- Processus affectant les contaminants ?
- Disponibilité, mobilité ?
- Réhabilitation ?

...

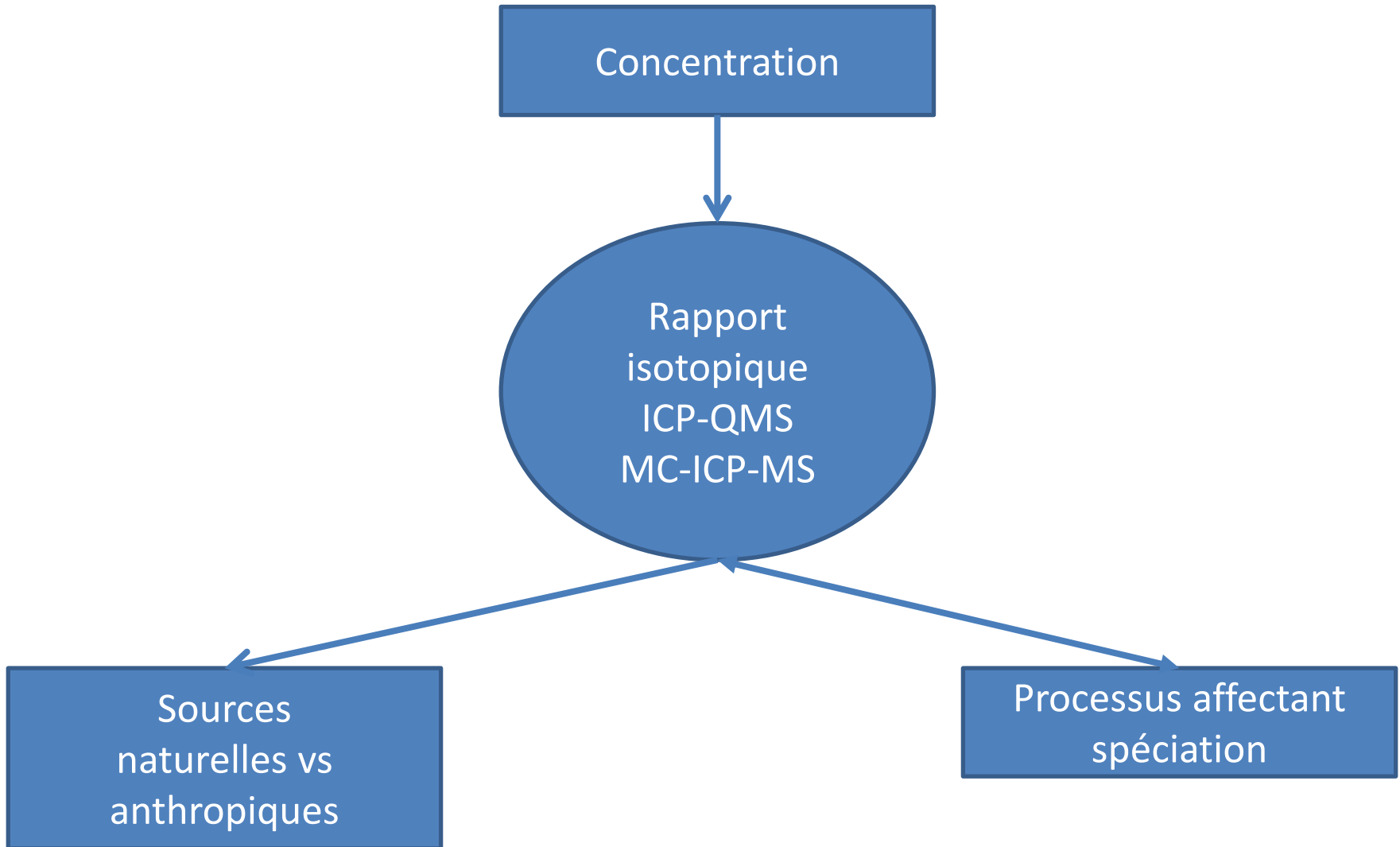
Approche intégrative



Tracer des sources et des processus



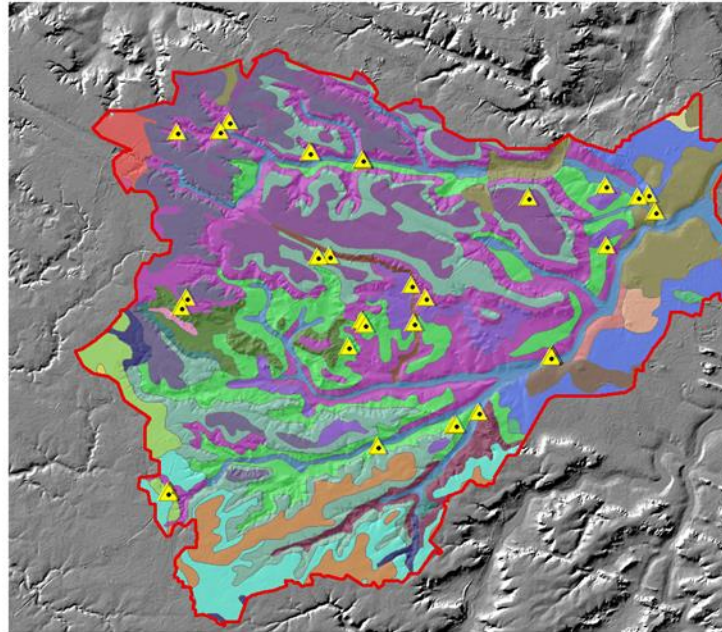
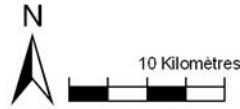
Les isotopes des métaux : un outil de choix



Tracer des sources : Pb dans le continuum sol-rivière, BV de l'Orge

- Pb est l'un des principaux et plus anciens polluants d'origine anthropique
 - Extraction minière, métallurgie, batteries, pigments, céramiques, combustion produits carbonés, boues stations d'épuration, ...
 - Bassin de la Seine : dépôts atmosphériques 2000-2900 t/a (1955-2004, Saby et al., 2006, Thévenot et al., 2007), et stock estimé à 594000t Pb dans Grand Paris (Thévenot et al., 2007)
 - Seine : sédiments fond 75-282 mg Pb/kg et MES 18-245 mg Pb/kg (Ayrault et al. 2013)
 - Orge : dissous 30-410 µg/l, MES 25-170 mg/kg, (Le Pape et al., 2013, Ayrault, cette journée)
- signature isotopique de Pb = outil de choix pour évaluer la contribution relative de ses différentes sources/origines
 - Naturel, i.e. fond géochimique vs anthropique, i.e. essence, combustion, toiture, « urbain »...

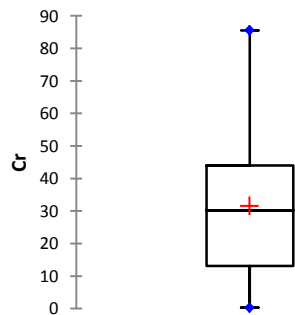
BV de l'Orge et Sols



Unités cartographiques

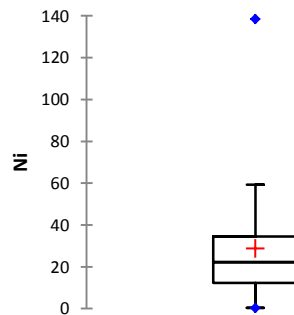
- | | |
|-----|--|
| 0 | surface imperméabilisée |
| 1 | sols limoneux épais sur calc. Brie |
| 2 | |
| 3 | |
| 5 | sols limoneux très humides sur calc. Brie |
| 24 | sols limono-argileux sur calc. de Beauce |
| 25 | |
| 26 | |
| 27 | sols limono-sableux, humides sur argiles à meulières |
| 28 | |
| 29 | |
| 30 | sols limoneux épais sur argiles à meulières ou calc. d'Etampes |
| 31 | |
| 32 | |
| 33 | sols sableux sur sables de Fontainebleau |
| 34 | |
| 35 | |
| 36 | sols argileux sur pentes |
| 37 | sols sableux sur pentes |
| 55 | sols limono-sableux humides sur argiles |
| 101 | sols de colluvions et/ou alluvions à hydromorphie |
| 102 | |
| 105 | |

Box plot (Cr)

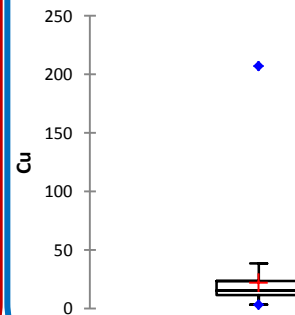


n=82

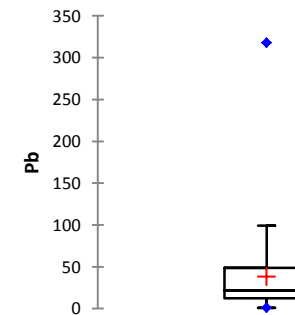
Box plot (Ni)



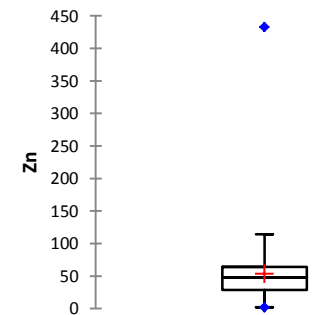
Box plot (Cu)



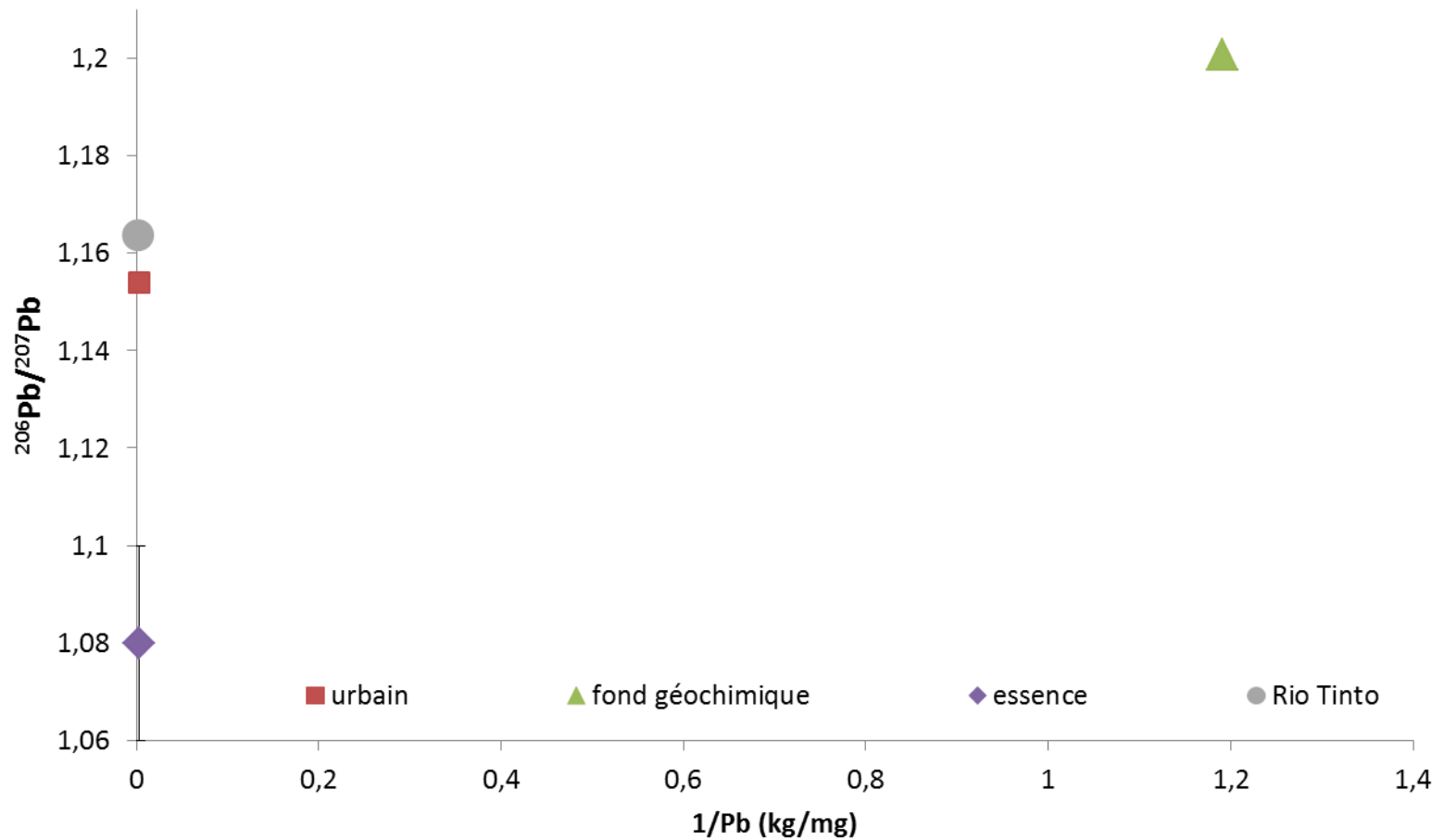
Box plot (Pb)



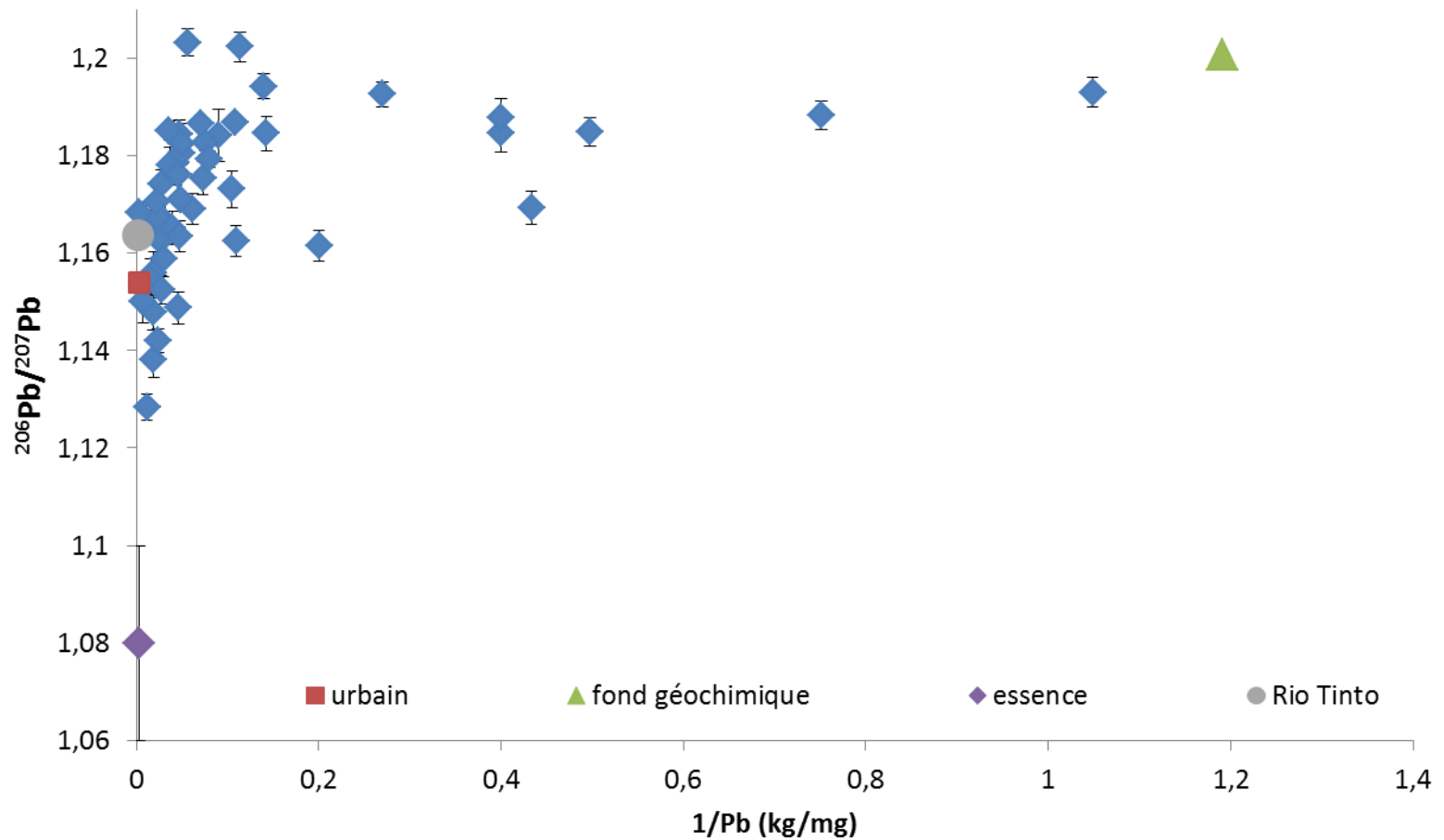
Box plot (Zn)



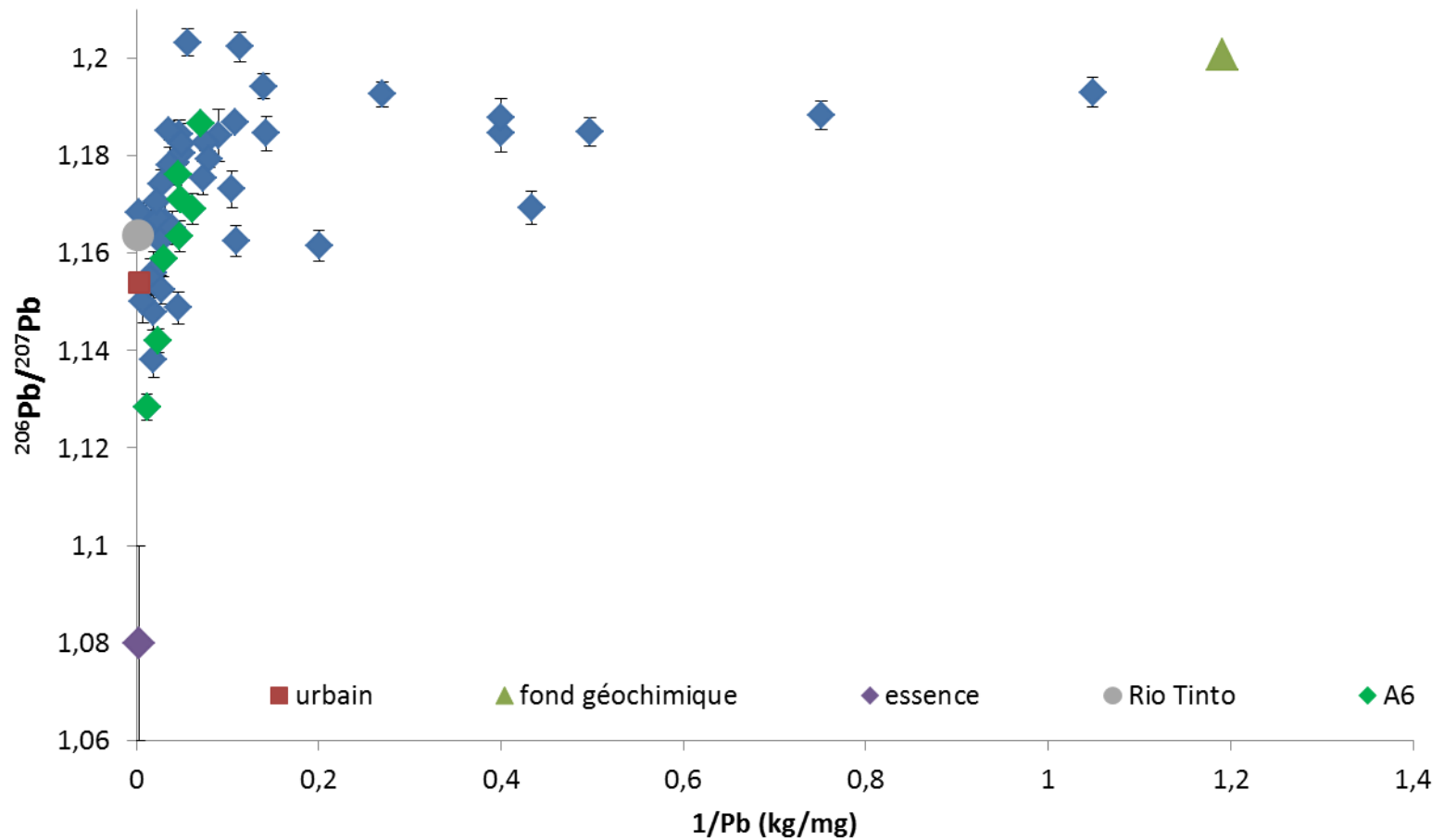
Isotopie du Pb



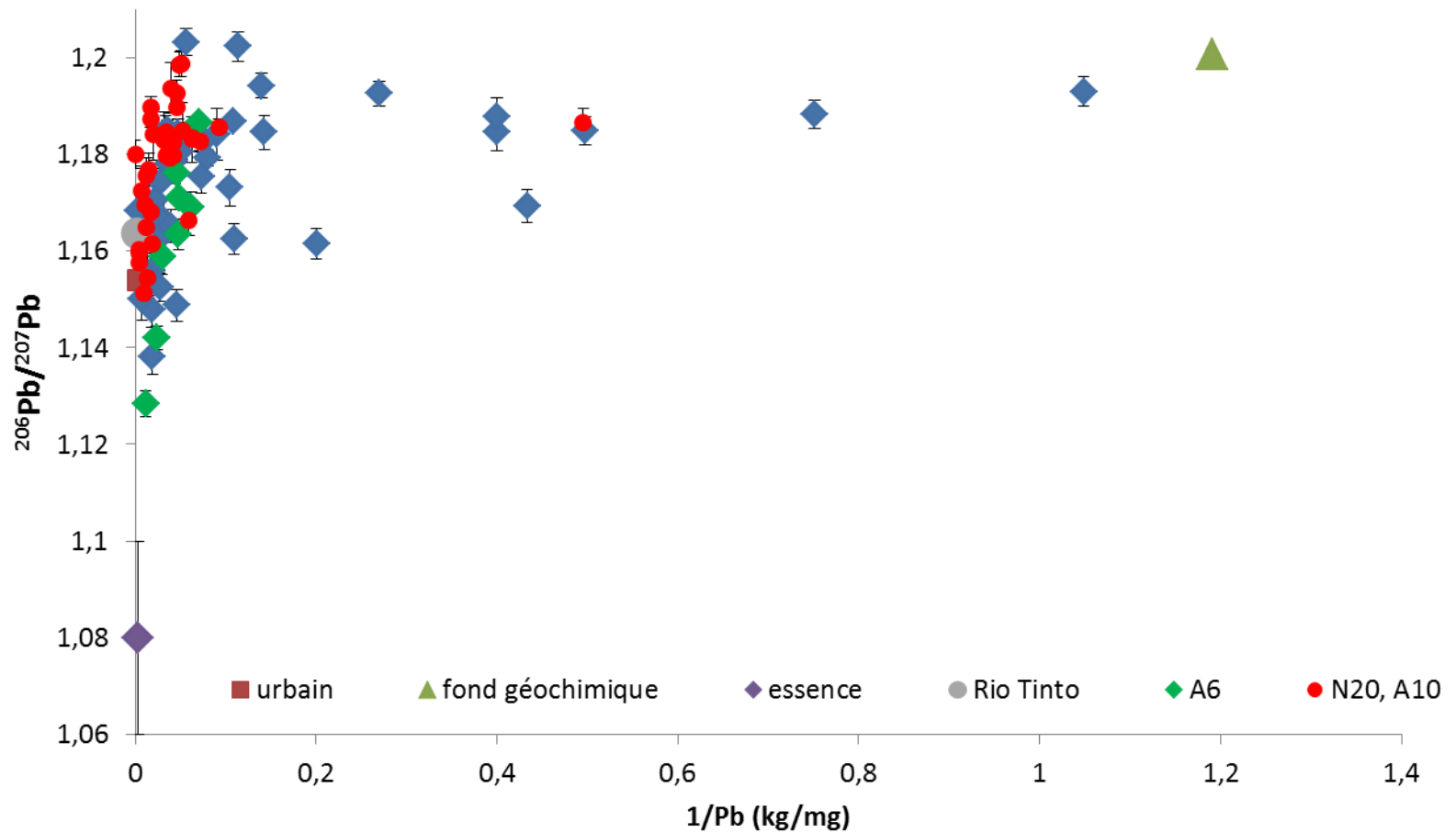
Isotopie du Pb



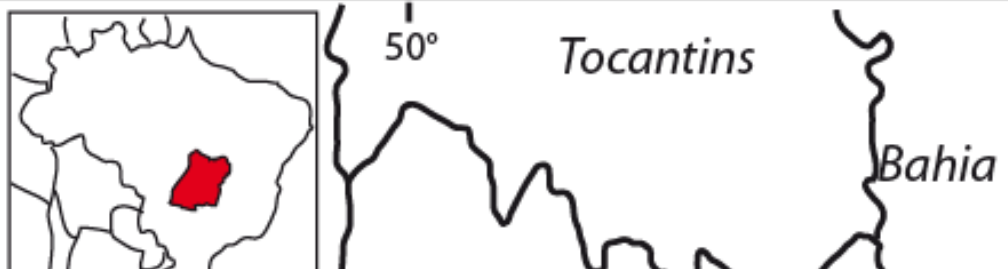
Isotopie du Pb



Isotopie du Pb



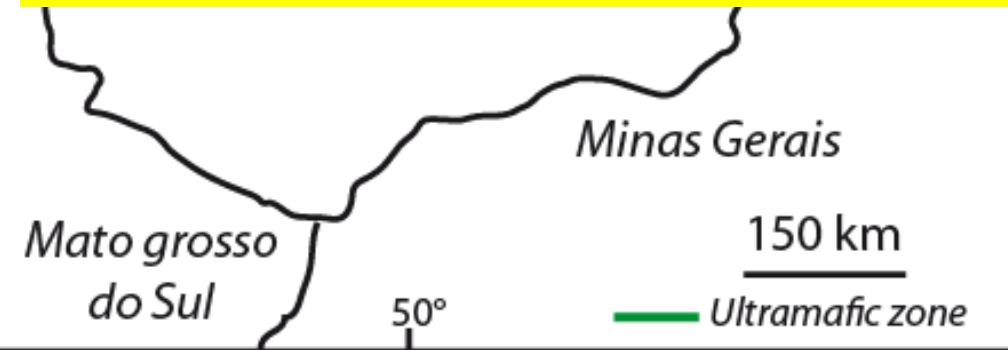
Tracer des processus : Ni dans les contextes ultramafiques



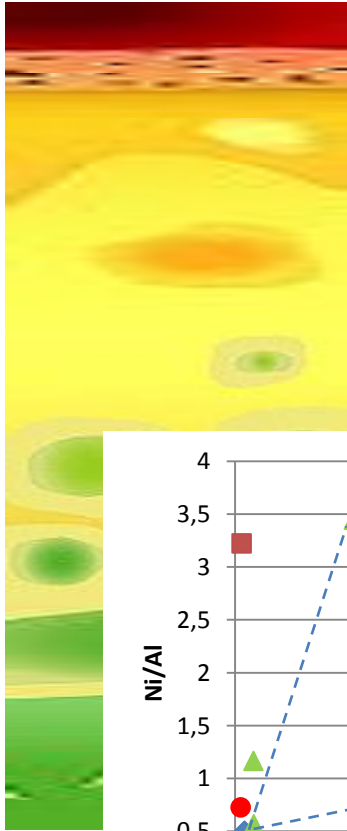
$\delta^{60}\text{Ni}$: -0.3 - 0.15‰ dans les échantillons terrestres (Gueguen et al., 2013, ...)

Utilisation de $\delta^{60}\text{Ni}$ pour :

Tracer les processus d'altération ?
Distinguer le Ni naturel du Ni anthropique ?

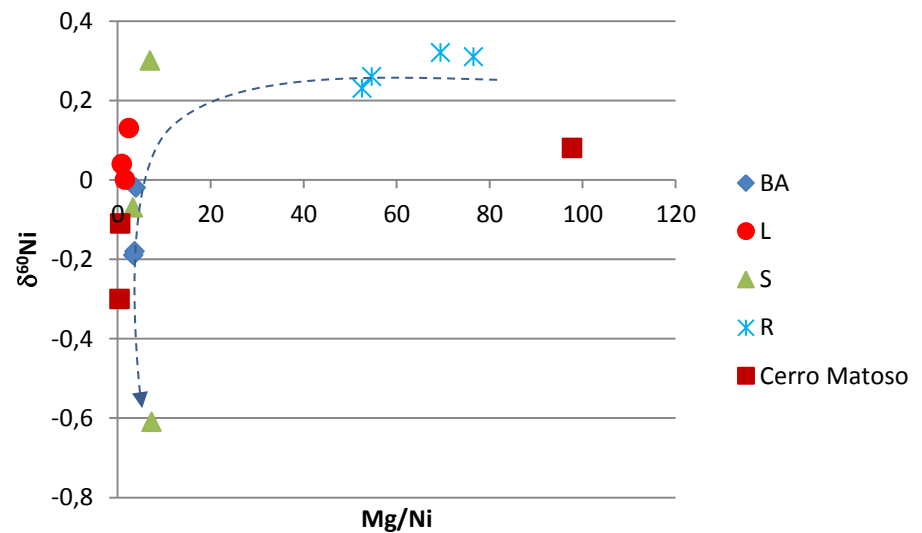
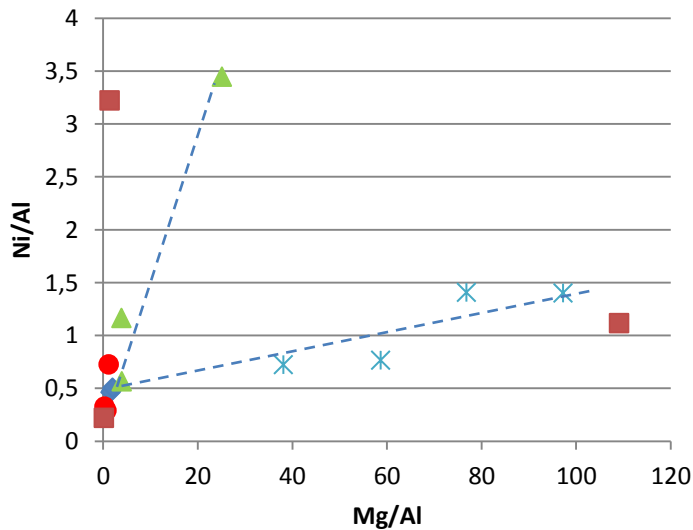


Tracer des processus : Ni dans les contextes ultramafiques



SOIL

LATERITIC
ZONE

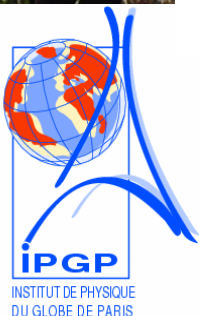


Intérêts des isotopes

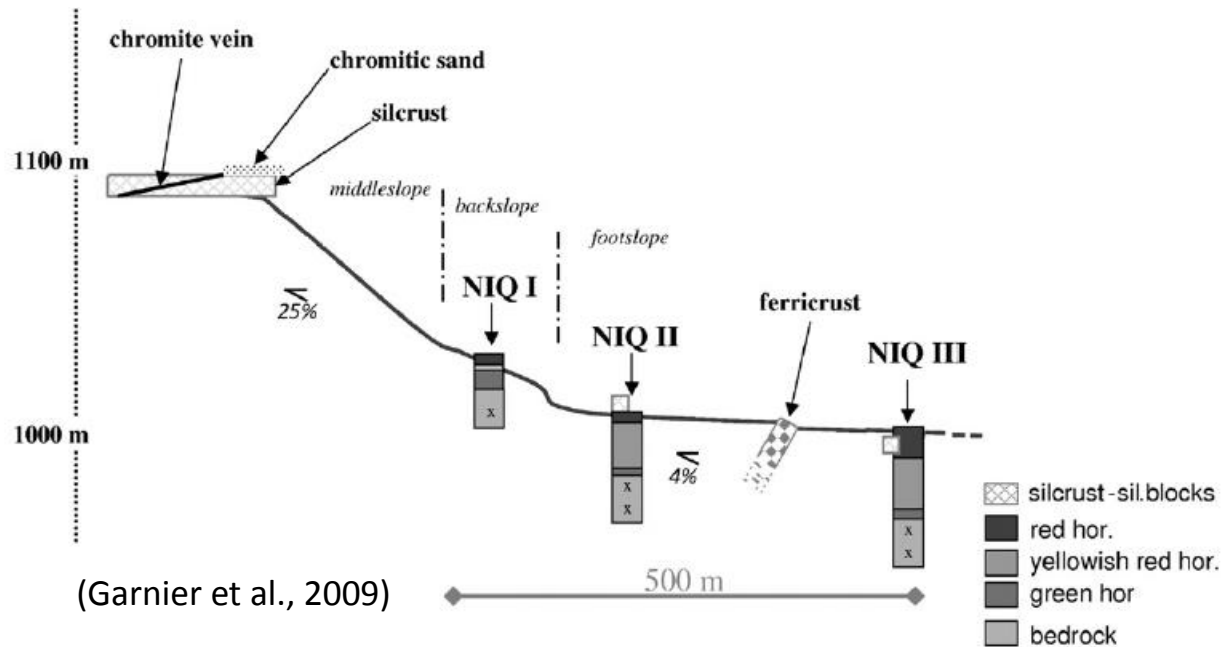
- Isotopes de Pb = sources dans les sols
 - Pb à proximité des autoroutes assez peu marqué par l'essence
 - Contribution de la combustion de charbon et du Pb « historique » significative, en accord avec Semlali et al. (2004) en plaine de Versailles, alors que Pb en Seine ne présente pas cette signature (exportation ?)
 - Contribution « agricole » ? Présente dans l'Orge (Le Pape et al., 2013)
 - Quid du transfert à la nappe et à la rivière ?
 - ⇒ traceurs radiogéniques ^{137}Cs , ^7Be , $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Evrard et al., 2010)
- Isotopes de Ni = processus d'altération
 - Distinction sources : Ni naturel vs Ni anthropique ?
 - Cycle biogéochimique : fractionnement biologique (cf plantes hyperaccumulatrices) ?



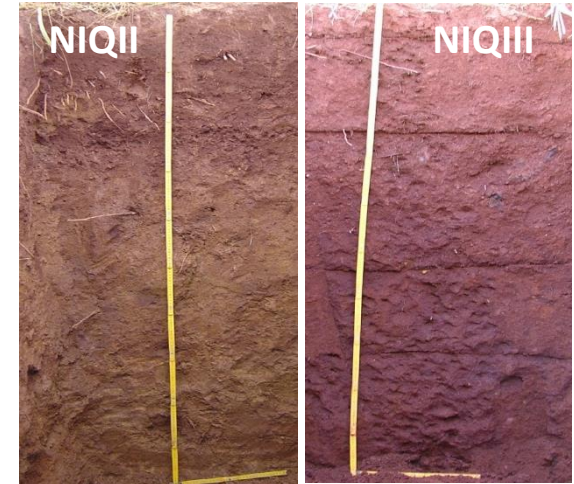
Spéciation vs biodisponibilité



Sols UM et disponibilité de Cr



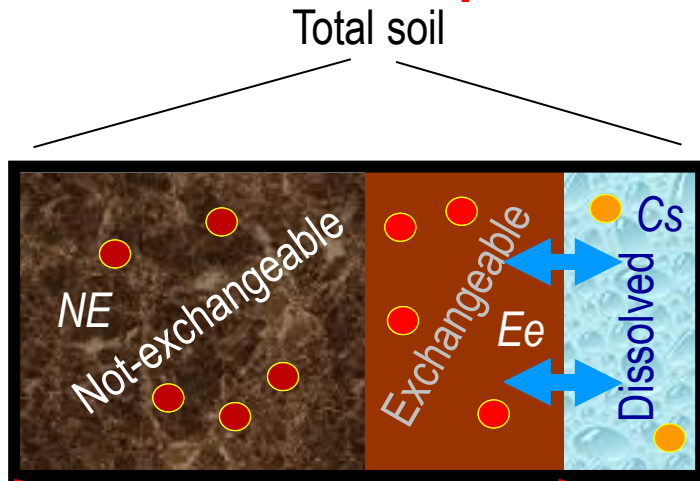
(Garnier et al., 2009)



Total element concentration						Extractable Mn		Extractable Cr mg/kg Cr(VI)-KH2PO4
	g/kg			mg/kg		%totMn		
	Fe	Al	Mn	Co	Cr	Ni	MnOx	FeOx
NIQ II-1	427	20,2	6,9	829	6597	3945	49,7	26,7
NIQ II-4	513	15,0	6,6	513	9268	6252	32,9	47,8
NIQ III-1	413	25,8	6,7	881	6135	3710	46,0	35,9
NIQ III-5	469	39,1	4,8	517	8557	3156	10,9	71,8

Quantification du pool de Cr disponible

Geochemical compartments



« Exchangeable pool »

Dilution isotopique

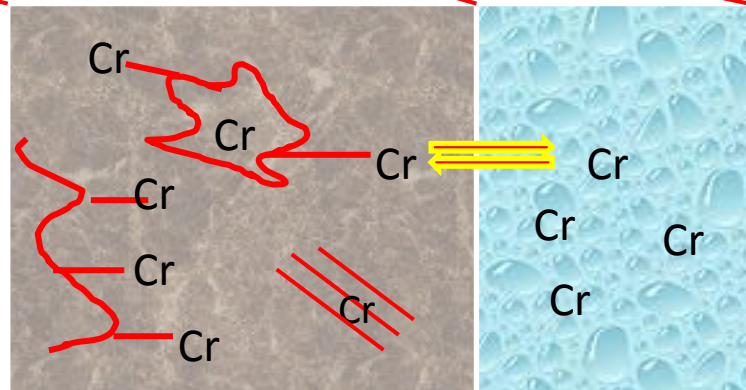
(stable or radio-isotopes)

Isotopic exchange kinetics
IEK

$$\text{Total Metal} = NE + Ea$$

$$Ea = Ee + Cs$$

Hamon et al., 2002



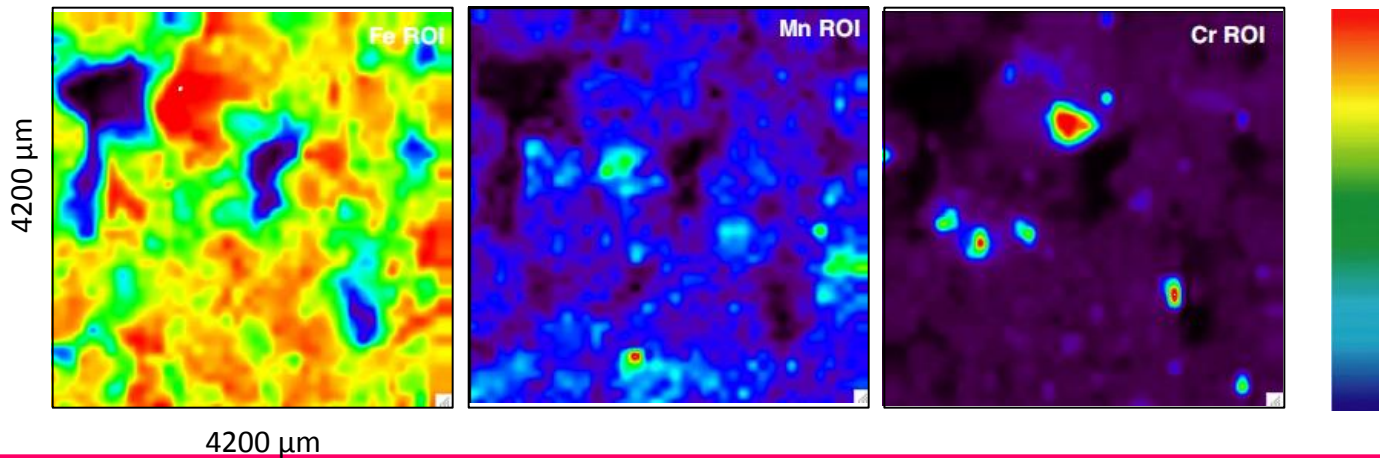
XRD, SXRF, XAS

IEK

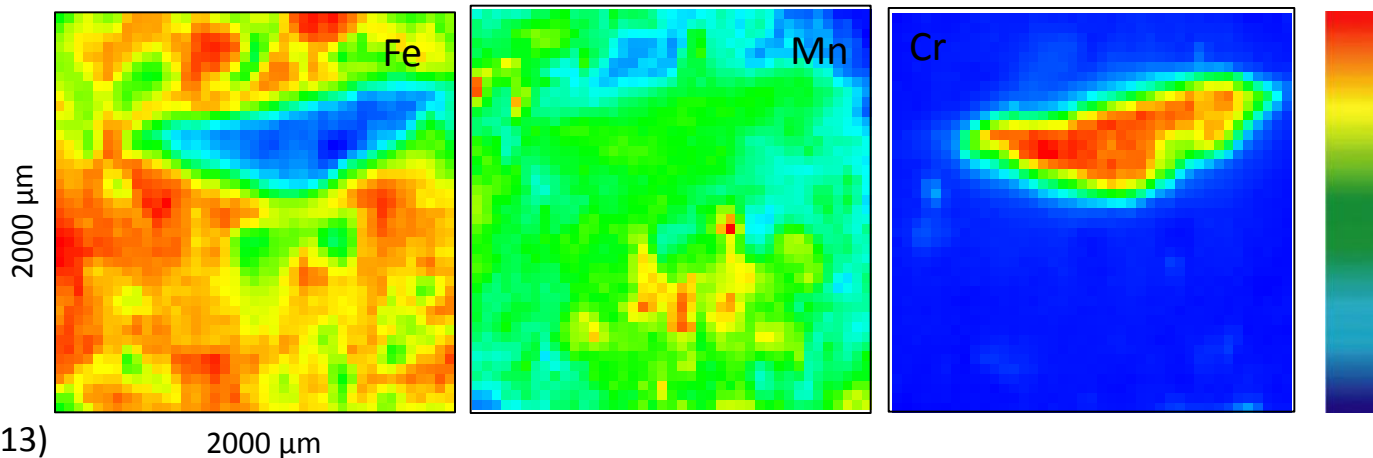
Spéciation du chrome

- Minéralogie
 - chromite, quartz
 - Fe-oxides: goethite, hématite, Mn-oxides (todorokite)
- Phases porteuses de Cr (at %)
 - chromite (10.3-19%)
 - magnetite (0-5%)
 - Fe-oxides s.l. (0.2-1.7%)

NIQII-4
~70cm
 μ SXRF
LUCIA, SLS



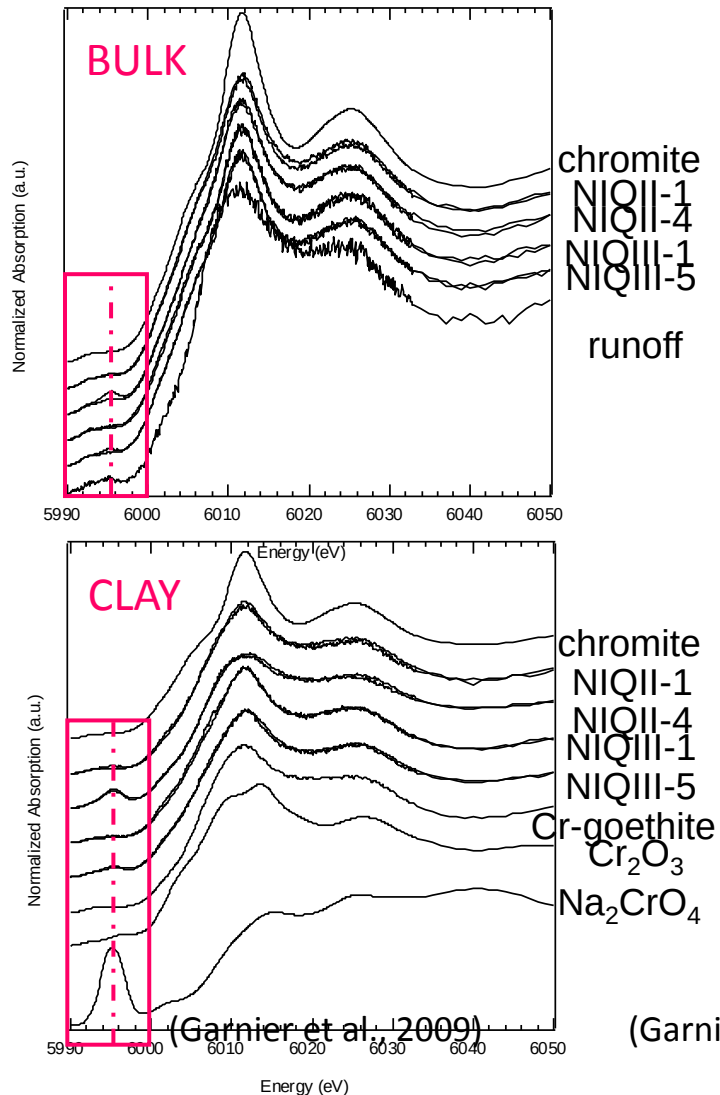
NIQIII-5
~110cm
 μ SXRF
LUCIA, SLS



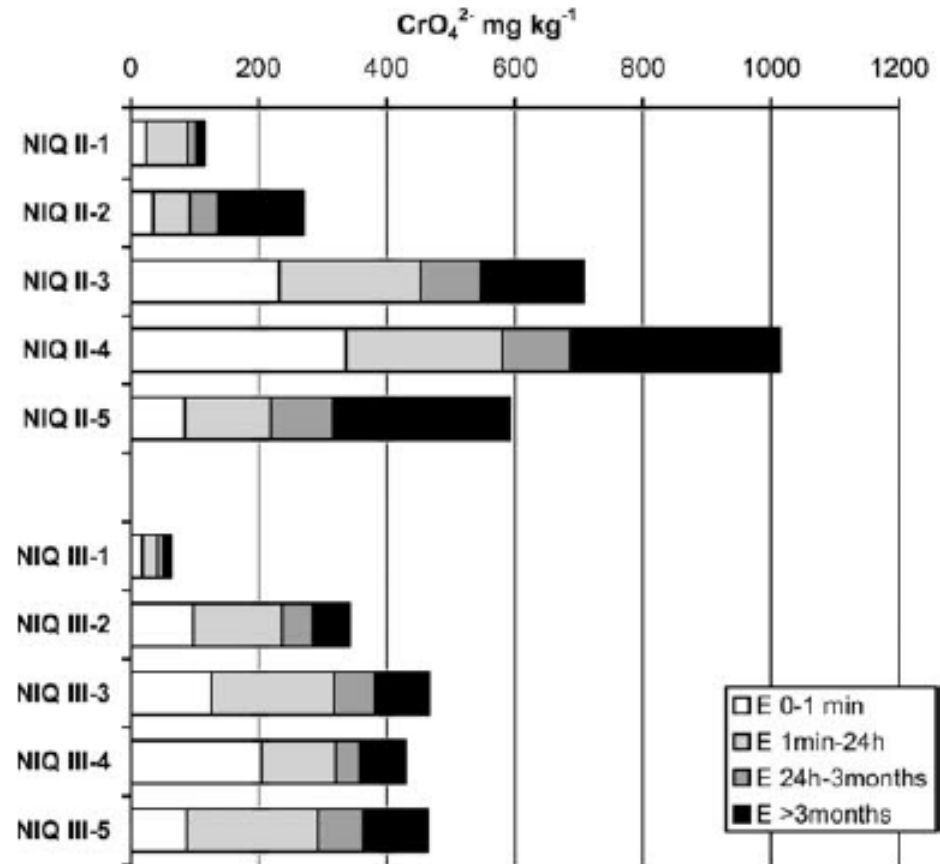
(Garnier et al., 2013)

Spéciation vs disponibilité de Cr

Etat redox de Cr



Échange isotopique ($^{51}\text{CrO}_4^{2-}$)



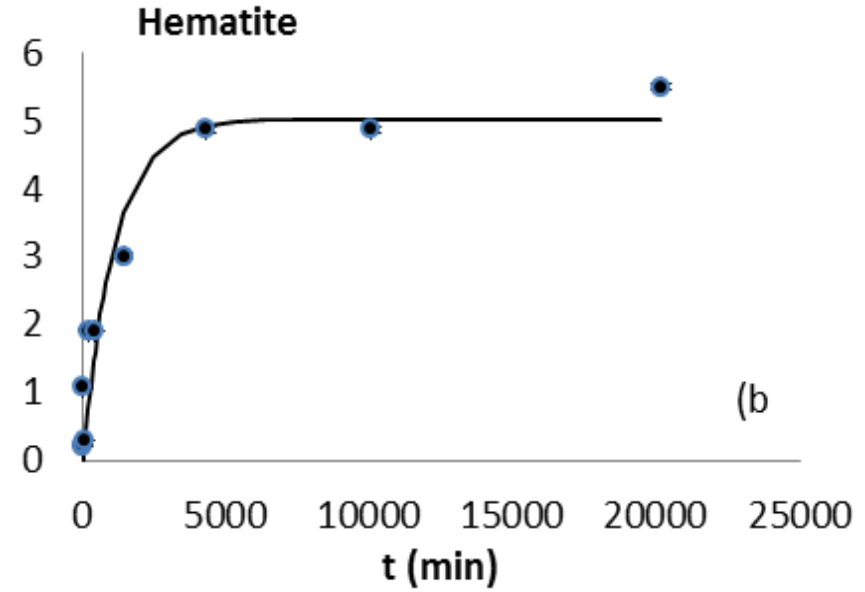
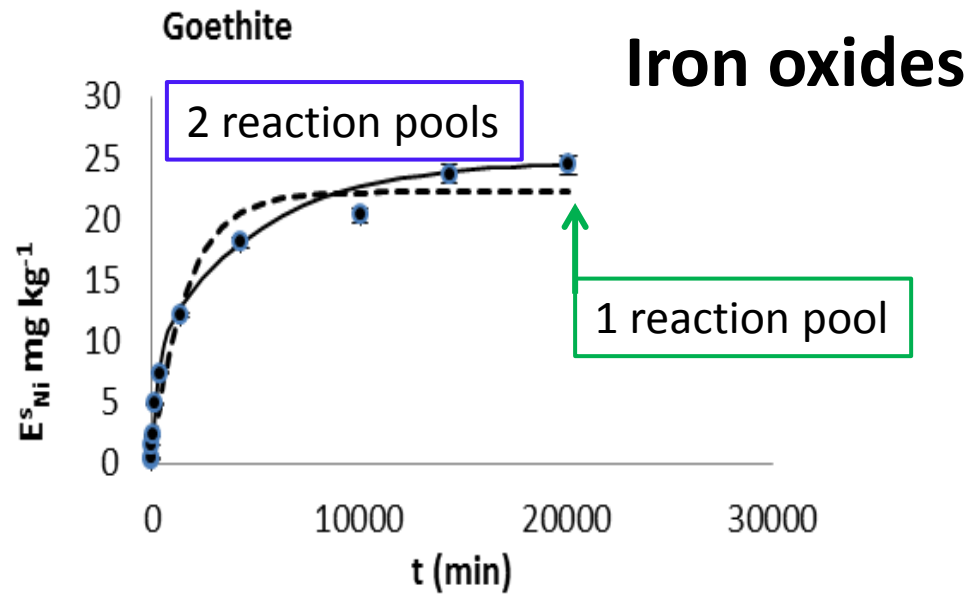
(Garnier et al., 2013)

(Garnier et al., 2009)

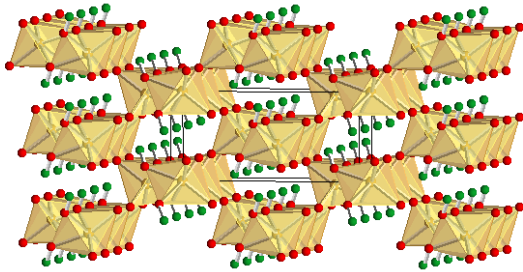
Intérêts du couplage spéciation - biodisponibilité

- Spéciation solide des métaux
 - échangeables, sorbés, inclus dans le réseau
 - ⇒ contrôle du stock disponible
- (cinétiques d') Echange isotopique
 - Caractérisation de la cinétique de l'échange
 - Distinction des différents pools de métaux disponibles
- Pour aller plus loin... retourner aux processus et aux phases modèles...

IEK on pure Ni bearing phases and regression model



2 distinct pools of reaction



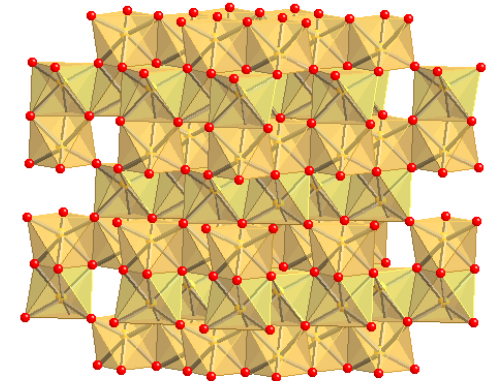
$$ENi^{Tot}(t) = [\sum_{i=1}^n ENi_{(i)} (1 - e^{-k(i)t})]$$

37% Ni $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} k_1$

63% Ni $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} k_2$



1 pool of reaction

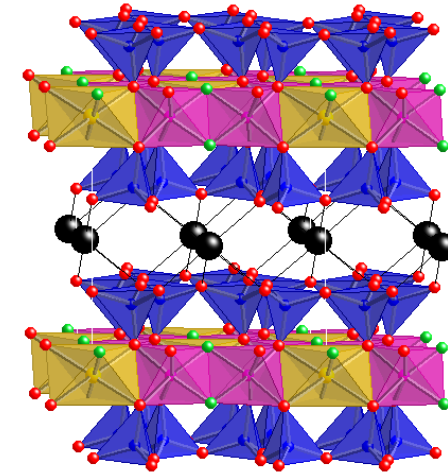
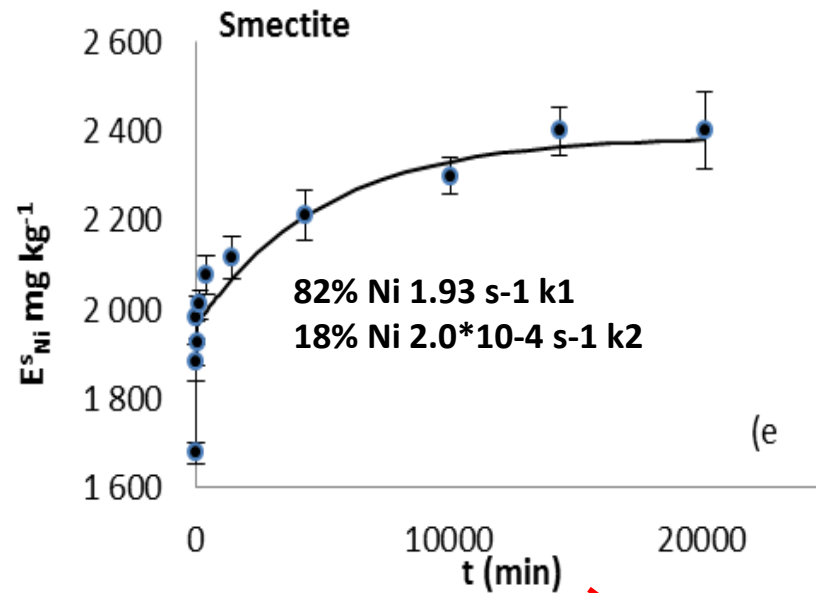


100% Ni $6.0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} k_1$

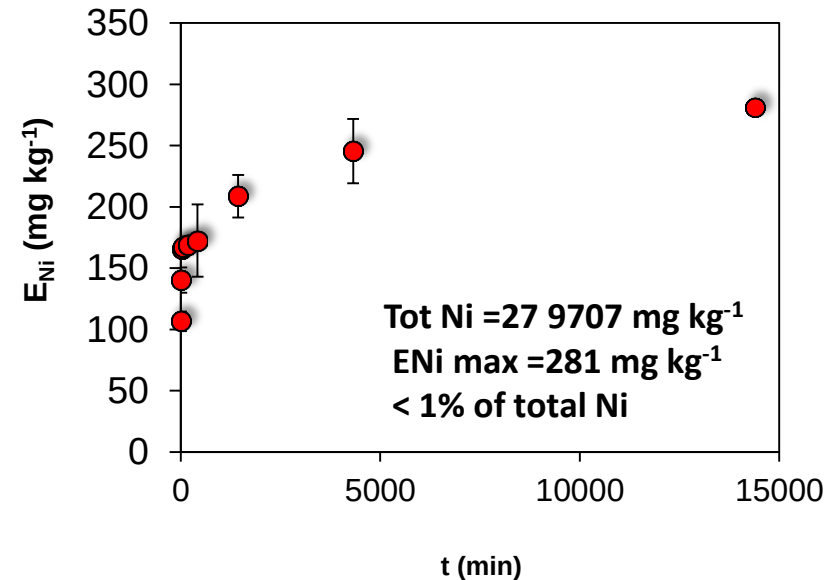
k values and ENi pools

Zelano, 2014

IEK on pure Ni bearing phases and regression model



Minerai saprolitique (Barro Alto)



Pour aller encore plus loin...

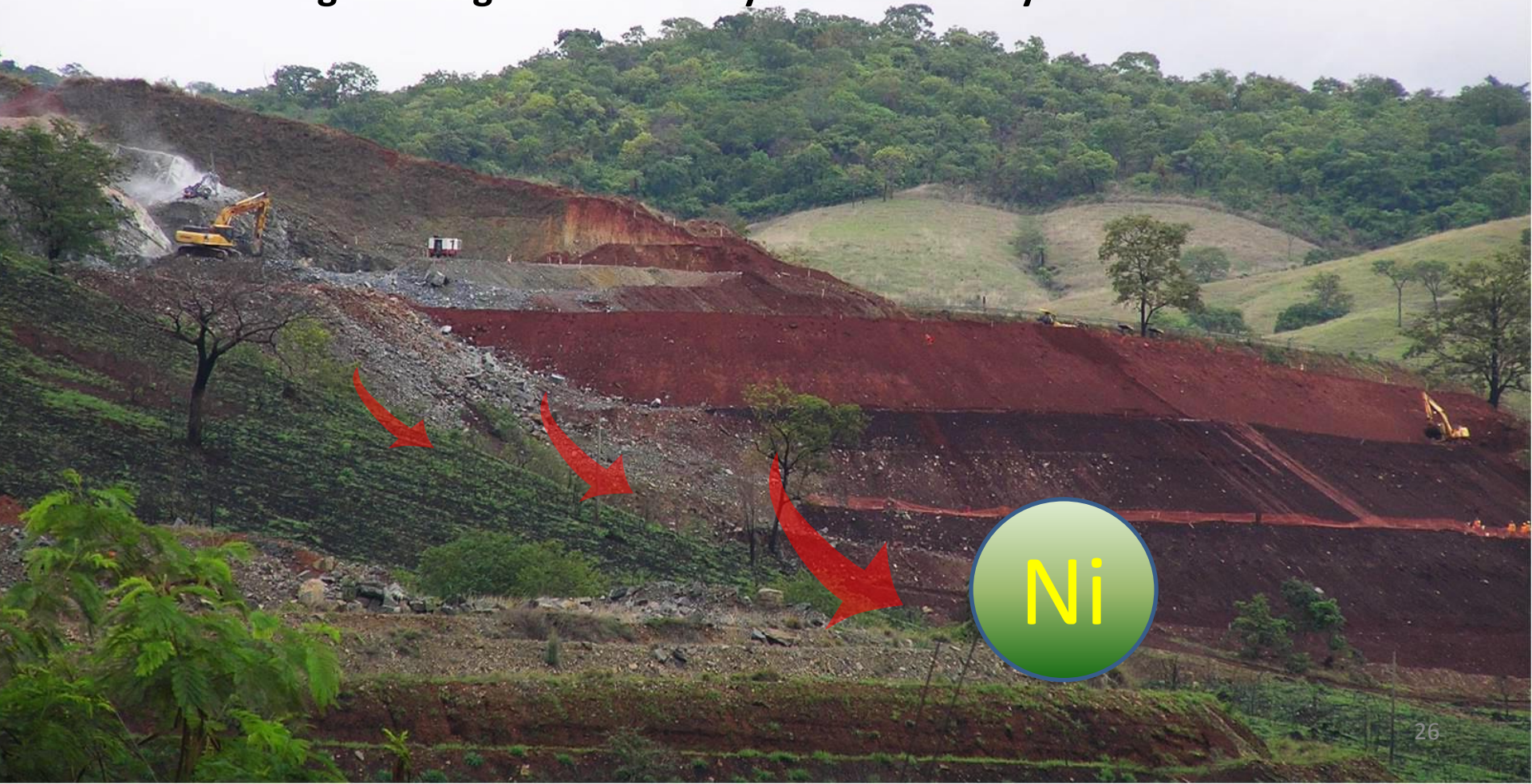
- Transfert dans le sol vs transfert BV
- Biodisponibilité environnementale vs biodisponibilité toxicologique
- Affiner la spéciation solide dans les milieux fortement dilués et hétérogènes
- Affiner la connaissance du rôle des organismes dans les cycles des métaux
- Modéliser les processus
- Sites pilotes
- ...

Local scale: dependance of Ni availability on its solid speciation



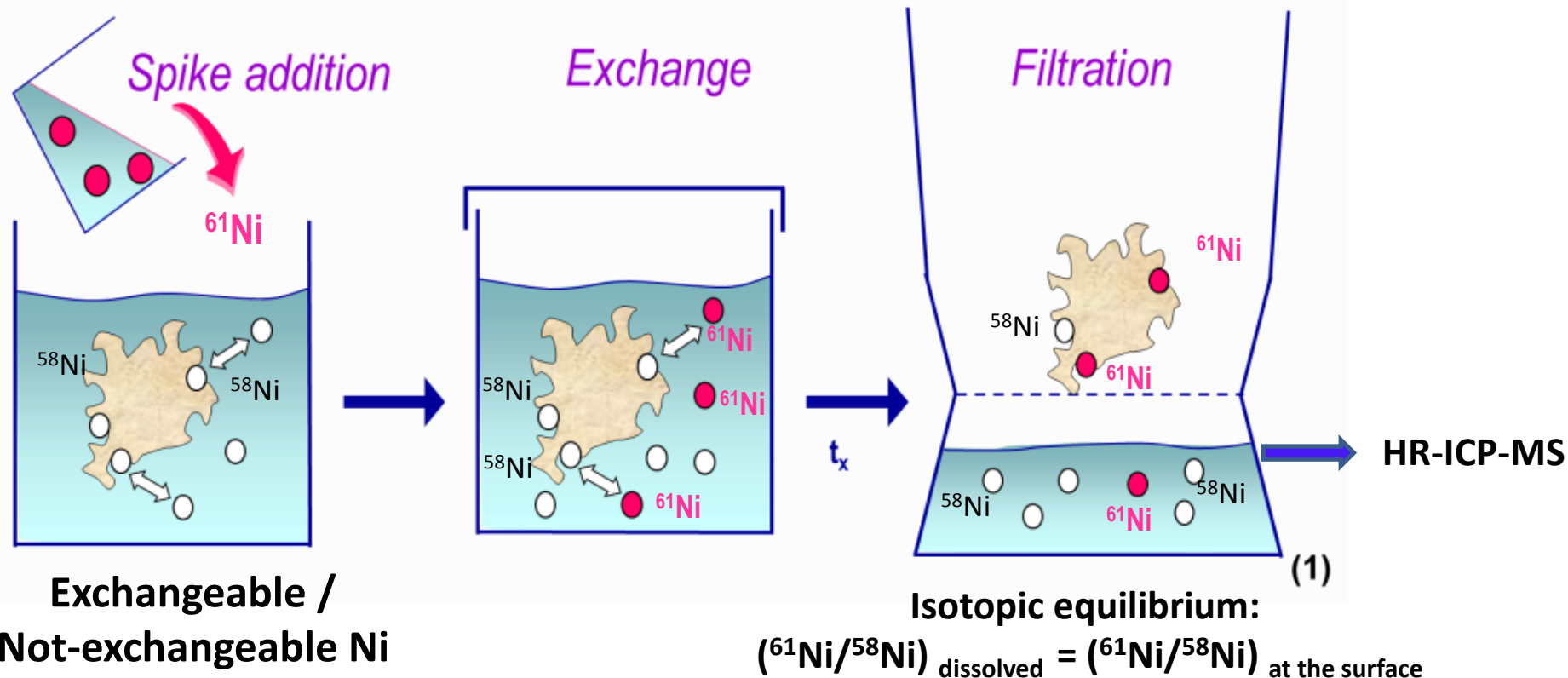
How to evaluate the environmental risk assessment?

⇒ Necessity to understand processes and mechanisms governing metal mobility and availability



Stable isotopic dilution $\longleftrightarrow$ Exchangeable pool

Natural
Abundances: ^{61}Ni : 1.14%
 ^{58}Ni : 68.08%



1 g of solid sample
10 ml of solution
-spike addition $\leq 1\%$
total amount of metal
-Filtration: $0.22\mu\text{m}$

E_{Ni} calculated with Isotopic Dilution formula

$$E = Q \times \frac{M_{\text{STD}}}{M_{\text{S}}} \times \frac{A_{\text{S}}}{A_{\text{STD}}} \times \left[\frac{(IR)_{\text{Spike}} - (IR)_{\text{Sample}}}{(IR)_{\text{Sample}} - (IR)_{\text{Natural}}} \right]$$