



**HAL**  
open science

# Evaluation de la biodisponibilité du nickel, cobalt et manganèse dans les poussières de sols ultramafiques et développement d'un outil de bioindication lichénique des poussières émises par les activités minières en Nouvelle Calédonie

Camille Pasquet

## ► To cite this version:

Camille Pasquet. Evaluation de la biodisponibilité du nickel, cobalt et manganèse dans les poussières de sols ultramafiques et développement d'un outil de bioindication lichénique des poussières émises par les activités minières en Nouvelle Calédonie. Autre. Université de la Nouvelle-Calédonie, 2016. Français. NNT : 2016NCAL0008 . tel-02936138

**HAL Id: tel-02936138**

**<https://unc.hal.science/tel-02936138>**

Submitted on 11 Sep 2020

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

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

UNIVERSITE DE LA NOUVELLE-CALEDONIE

ECOLE DOCTORALE DU PACIFIQUE (ED469)

Pole Pluridisciplinaire de la matière et de l'environnement (PPME)

Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences de l'Université de la Nouvelle-Calédonie

Discipline : Chimie

---

**ÉVALUATION DE LA BIODISPONIBILITE DU NICKEL, COBALT ET  
MANGANESE DANS LES POUSSIÈRES DE SOLS ULTRAMAFIQUES ET  
DEVELOPPEMENT D'UN OUTIL DE BIOINDICATION LICHENIQUE DES  
POUSSIÈRES EMISES PAR LES ACTIVITES MINIERES EN  
NOUVELLE-CALEDONIE**

---

par

**Camille PASQUET**

Soutenu le 13 décembre 2016

Membres du jury :

**Delphine Bosch** - Directrice de Recherche, Université de Montpellier

**Estelle Roth** - Maître de Conférences, HDR, Université de Reims

**Hamid Amir** - Professeur, Université de la Nouvelle-Calédonie

**Bruno Fogliani** – Chercheur, HDR, Institut Agronomique Néo-Calédonien

**Jérôme Labanowski** - Maître de Conférences, Université de Poitiers

**Peggy Gunkel-Grillon** - Maître de Conférences, HDR, Université de la Nouvelle-Calédonie

**Fabrice Monna**- Professeur, Université de Bourgogne

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Directrice

Co-directeur



UNIVERSITE DE LA NOUVELLE-CALEDONIE

ECOLE DOCTORALE DU PACIFIQUE (ED469)

Pole Pluridisciplinaire de la matière et de l'environnement (PPME)

Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences de l'Université de la Nouvelle-Calédonie

Discipline : Chimie

---

**ÉVALUATION DE LA BIODISPONIBILITE DU NICKEL, COBALT ET  
MANGANESE DANS LES POUSSIERS DE SOLS ULTRAMAFIQUES ET  
DEVELOPPEMENT D'UN OUTIL DE BIOINDICATION LICHENIQUE DES  
POUSSIERS EMISES PAR LES ACTIVITES MINIERES EN  
NOUVELLE-CALEDONIE**

---

par

**Camille PASQUET**

Soutenu le 13 décembre 2016

Membres du jury :

**Delphine Bosch** - Directrice de Recherche, Université de Montpellier

**Estelle Roth** - Maître de Conférences, HDR, Université de Reims

**Hamid Amir** - Professeur, Université de la Nouvelle-Calédonie

**Bruno Fogliani** – Chercheur, HDR, Institut Agronomique Néo-Calédonien

**Jérôme Labanowski** - Maître de Conférences, Université de Poitiers

**Peggy Gunkel-Grillon** - Maître de Conférences, HDR, Université de la Nouvelle-Calédonie

**Fabrice Monna**- Professeur, Université de Bourgogne

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Directrice

Co-directeur



## Remerciements

Voilà déjà quatre ans que j'ai rejoint le baignoire de Nouville, c'est à la fois long et très court. Cependant, c'est le temps qui m'a été nécessaire pour la préparation et la réalisation de mes travaux de thèse. J'ai eu la chance de collaborer avec des personnes de cultures et d'horizons bien différents.

Je tiens à les remercier car sans eux cette aventure aurait sans doute été toute autre....

En premier lieu je remercie le Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur pour mon allocation de recherche, le Centre National de Recherche Technique « Nickel et son Environnement » qui a financé le projet de recherche « Dispersion des Métaux de la Mine au Lagon » dans lequel s'inscrit cette thèse.

Je remercie bien sûr mes encadrants de thèse. Peggy Gunkel-Grillon qui a accepté que je sois sa première doctorante, pour les heures de discussion ou de réunion. Fabrice Monna co-directeur de choc malgré les 22 000 km nous séparant, pour ses conseils, sa disponibilité et la découverte de R... Christine Laporte-Magoni pour le temps pris pour répondre à mes nombreuses questions de géologie ou autres tout au long de ce parcours.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury (Delphine Bosch, Estelle Roth, Hamid Amir, Bruno Fogliani et Jérôme Labanowski) qui ont consacré du temps pour évaluer ces travaux de thèse.

Une thèse c'est également des collaborations scientifiques, impliquant des chercheurs de domaine divers et variés en dehors des laboratoires d'accueil mais aussi en leur sein.

- Rémi Losno de l'Institut de Physique du Globe de Paris, pour les échanges sur les dispositifs de séparation de poussières, les longues heures en salle blanche pour les mesures de mes échantillons à l'ICP-AES
- Folkert van Oort du laboratoire AgroParisTech pour les discussions sur les analyses de sol
- Arnaud Serres et Thomas Quiniou du laboratoire PPME pour les échanges sur la modélisation et les prises de recul sur les présentations.

Dans mes remerciements je n'oublie pas les membres de l'équipe environnement de KNS : Nicholas Mathieu, Laurent Védi, Gil Kastavi, ainsi que les membres de l'équipe Tâcheron de la SLN-CFTMC : Philippe Hoffler, Dominique Le Poac, Célestin Kaouwi. Ils ont contribué chacun à leur manière à l'organisation ou à la réalisation des missions d'échantillonnage.

Je souhaite remercier aussi l'ensemble des membres du PPME pour leur accueil, les bons moments partagés...

Une co-direction c'est aussi un second laboratoire, en l'occurrence le laboratoire ArTeHis de l'Université de Bourgogne que je remercie pour l'accueil et l'aide manifestés lors de mes passages à Dijon.

Merci aux stagiaires (Adrien P., Pauline LM, Dahedrey PR, Felina, Théo G., ...) qui m'ont secondé au cours de ce périple.

Une thèse ce n'est pas que du laboratoire, c'est aussi les moments à l'extérieur qui vous permettent de prendre le recul nécessaire et de vous ressourcer. Les amis et collègues (Aurélie B., Monika LM., Charlotte C., Niken G., Jasmine P., Zhi C., Yves LG., Jordan P., Nicolas F., Jean-François N.) qui ont supporté les effets secondaires de la thèse sur mon psychisme, les moments de détente, etc... Spéciales dédicaces à Aurélie B. experte mine/photographie/Inkscape, Nicolas F. Docteur en géo-cuisine, Jean-François N. maître des systèmes d'information géographique et Monika LM. coach privée en technique de laboratoire.

Je n'oublie pas non plus, Dominique M., Jean-Yves M., Nadine G., les familles d'Aurélie B. et de Monika LM., tous m'ont reçu avec bienveillance et fait découvrir la Nouvelle-Calédonie, leur culture et leur bonheur de vivre sur une île proche du paradis.

Je pense aussi à mes amis restés au loin merci pour les échanges de mails et visioconférence sans queue ni tête.

Et enfin, merci à ma famille qui malgré la distance, les couacs des télécommunications et le décalage horaire m'a toujours épaulé et permis d'arriver jusque-là...

## Table des matières

<b>Partie I. Introduction générale</b>	<b>20</b>
<b>I. L'activité minière en Nouvelle-Calédonie un atout et une problématique environnementale forte</b>	<b>23</b>
I.1. Les terrains miniers néo-calédoniens : une géologie particulière	23
I.2. L'activité minière, un atout socio-économique	27
I.3. « L'or vert calédonien » : son histoire et les méthodes d'exploitation	28
I.4. Les risques environnementaux liés à l'activité minière	30
I.5. Réglementations	36
<b>II. Toxicité et écotoxicité du nickel, chrome, cobalt et manganèse</b>	<b>38</b>
II.1. Le nickel	38
II.2. Le chrome	41
II.3. Le cobalt	44
II.4. Le manganèse	46
<b>III. Estimation de la connaissance de la biodisponibilité des éléments métalliques pour l'évaluation des risques</b>	<b>48</b>
III.1. Définition de la biodisponibilité	48
III.2. Méthodes d'estimation de la biodisponibilité	49
<b>IV. Dispersion des éléments métalliques dans l'atmosphère</b>	<b>57</b>
IV.1. Définitions et mode de dispersion des poussières dans l'atmosphère	57
IV.2. Méthode de collecte et de suivi des poussières	63
<b>V. Références</b>	<b>76</b>
<b>Partie II. Matériels et méthodes</b>	<b>93</b>
<b>I. Choix et description des sites d'échantillonnage des sols et lichens</b>	<b>95</b>
I.1. Description du site témoin non minier	96
I.2. Description du site minier de Koniambo	96
I.3. Description du site minier de Poro	98
I.4. Description du site urbain et de traitement du minerai de Nouméa	99
<b>II. Obtention et caractérisation de sols, poussières et lichens</b>	<b>100</b>
II.1. Méthode d'échantillonnage des sols	100
II.2. Séparation des poussières : fraction inférieure à 100 µm et PM <sub>10</sub> à partir des sols	101
II.3. Méthode d'échantillonnage des lichens	102

II.4. Analyses physico-chimiques des sols, poussières et lichens _____	104
<b>III. Références _____</b>	<b>108</b>
<b>Partie III. Résultats et discussion _____</b>	<b>109</b>
<b>I. Propriétés physicochimiques des sols ultramafiques étudiés et des poussières produites à partir de ces sols _____</b>	<b>112</b>
I.1. Distribution de taille des particules des sols et des poussières _____	112
I.2. Minéralogie des sols bruts, $F_{<100 \mu m}$ , et $PM_{10}$ _____	115
I.3. Composition chimique totale des sols bruts _____	120
<b>II. Biodisponibilité des éléments métalliques dans les <math>F_{&lt;100 \mu m}</math> obtenus à partir des sols ultramafiques _____</b>	<b>122</b>
II.1. Introduction _____	125
II.2. Materials and methods _____	126
II.3. Result and discussion _____	129
II.4. Conclusion _____	138
<b>III. Mise au point d'un système de séparation des <math>PM_{10}</math> _____</b>	<b>140</b>
III.1. Introduction _____	143
III.2. Materials and methods _____	144
III.3. The 2D dynamic model _____	148
III.4. Results and discussion _____	149
III.5. Conclusion _____	155
<b>IV. Développement d'une méthode de suivi de la dispersion des éléments métalliques en utilisant le bioindicateur lichen et l'analyse en données compositionnelles _____</b>	<b>157</b>
IV.1. Introduction _____	162
IV.2. Materials and methods _____	164
IV.3. Results and discussion _____	170
IV.4. Conclusion _____	175
<b>V. Références _____</b>	<b>177</b>
<b>Partie IV. Conclusion et perspectives _____</b>	<b>190</b>
<b>Partie V. Annexes _____</b>	<b>196</b>

## Liste des Figures

Figure 1. Image satellitaire (à gauche) et modélisation des cendres resuspendues (à droite) issues du panache de l'éruption volcanique d'Eyjafjallajökull en 2010, a) le 07 mai 2010 et b) le 08 mai 2010 au large de l'Island [3]	14
Figure 2. Usage du nickel dans le monde. (Source Roskill, 2013)	16
Figure I.1. Schéma de la formation de la Nouvelle-Calédonie d'après Cluzel et al. (2001) [36]	24
Figure I.2. Profil d'altération type de Nouvelle-Calédonie, minéraux principaux et évolution des concentration en Ni, Co, Fe, MgO et SiO <sub>2</sub> (d'après:[40], [41])	26
Figure I.3. Schéma de transfert des particules métalliques possible entre activités minière et environnement	30
Figure I.4. Rivière de Poro en l'absence de pluie significative (à gauche) - rivière après une forte pluie (à droite) [63]	33
Figure I.5. Importance relative des différentes sources d'émissions de poussières lors de l'exploitation à ciel ouvert (Source Chartier et Lansart, 2004 [69])	34
Figure I.6. Vues de sol dénudé du site minier de Bonini à Poro (Photographie : F.Monna)	35
Figure I.7. Emission de poussière (Source : Ansart, 2007 [70])	35
Figure I.8. Effet du pH du sol sur la concentration en nickel échangeable extrait avec 0,01M Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dans deux sols différents (boue, terreau) [83]	39
Figure I.9. Solubilité du chrome trivalent et hexavalent en fonction du pH [87]	42
Figure I.10. Réduction du Cr(VI) par l'acide fulvique et l'acide humique à pH 2,4 et 6 [104]. C <sub>0</sub> concentration initiale en Cr <sup>VI</sup> et C concentration en Cr <sup>VI</sup> à un temps t de la réduction	43
Figure I.11. Effet du pH sur la sorption du cobalt sur des nodules de Mn (a), goethite (b) et birnessite (c) [87]	45
Figure I.12. Corrélations entre les concentrations de Ni extrait au DTPA (biodisponible) et dans les pousses de tomates et d'aubergines [143]	51
Figure I.13. Concentrations en Pb, Zn et Cd totale dans les sols, biodisponible (acide acétique) et dans les pousses de plantes [144]	52
Figure I.14. Régression de la courbe d'extraction du Pb à 0,05 M d'EDTA dans des sédiments de lagon côtier, avec les équations à deux constantes (trait plein) et équation d'Elovich (pointillé), d'après Fangueiro et al. (2005) [31]	55



Figure I.15. Régression de la courbe d'extraction du Pb à différentes concentration d'EDTA avec le modèle de diffusion, d'après Lin et Chen, 1998 [155]	56
Figure I.16. Différentes fractions déterminées après modélisation par des réactions du premier ordre de l'extraction cinétique	56
Figure I.17. Synthèse des différentes classifications [157]	60
Figure I.18. Définition des fractions inhalables, thoraciques et alvéolaires	60
Figure I.19. Représentation schématique de la mise en suspension des particules de sol, d'après Duran et al. (2011) [158]	61
Figure I.20. Temps de séjour d'une particule en fonction de sa taille et de l'altitude dans l'atmosphère, d'après Prospero et al. (1983) [159]	62
Figure I.21. Exemple de plaquette de dépôts [174]	65
Figure I.22. Schéma d'un collecteur de retombées atmosphériques totales : jauge Owen	66
Figure I.23. Echantillonneur aspirant (à gauche) et schéma de la tête de prélèvement (à droite)	67
Figure I.24. Schéma d'un impacteur en cascade	67
Figure I.25. Schéma d'un cyclone, en bleu le flux d'air entrant, en vert et rose respectivement le vortex des grosses particules et des fines particules	68
Figure I.26. Coupe transversale d'un thalle	70
Figure I.27. Thalle des lichens de gauche à droite crustacé, fruticuleux et foliacé [22]	70
Figure I.28. Schéma des mécanismes d'absorption des métaux dans les lichens : 1. particules déposées à la surface du thalle, 2. adsorption extracellulaire, 3. adsorption intracellulaire, 4. piégeage des particules dans la médulle (d'après Gadd, 2006 [198])	72
Figure I.29. Schéma des mécanismes de perte des métaux selon Williamson et al. (2004) [200]	73
Figure II.1. Localisation géographique a) de la Nouvelle-Calédonie dans l'Océan Pacifique b) des sites d'échantillonnage (sources DITTT, SHOM, SGT)	95
Figure II.2. Photographie aérienne du site minier de Koniambo (Données sources DITTT - gouvernement de la Nouvelle-Calédonie)	97
Figure II.3. Photographie aérienne du site de Poro (Données sources DITTT - gouvernement de la Nouvelle-Calédonie)	98
Figure II.4. Vue aérienne de la ville de Nouméa (Données sources DITTT - gouvernement de la Nouvelle-Calédonie)	99

Figure II.5. Plan d'échantillonnage en X des sols miniers (à droite), photographie d'un échantillonnage _____	100
Figure II.6. Schéma du dispositif de séparation des PM <sub>10</sub> à partir de sol parent tamisé à 100 µm placé dans la zone de dépôt du sol grâce à un flux d'air. Les particules séparées sont collectées dans un siphon dévissable _____	102
Figure II.7. Echantillonnage des 60 lichens sur 3 sites d'étude et le long d'un transect est-ouest (sources DITTT, SHOM, SGT) _____	103
Figure II.8. Photographies de prélèvement de lichen sur un tronc d'arbre avec un couteau en céramique _____	103
Figure II.9 Schéma d'un spectromètre atomique plasma à couplage inductif - spectrométrie d'émission optique (ICP-AES) _____	106
Figure III.1. Distribution des particules de fractions granulométrique des échantillons a) K1 et b) BLA3 _____	114
Figure III.2. Spectre DRX d'échantillons miniers (K1 et P3) et forestiers (BLA1 et TLKD) à différentes granulométries _____	118
Figure III.3. Map of New Caledonia and sampling sites; a: Koniambo area, b: Poro area, and c: Reference site near the Blue River Provincial Park _____	127
Figure III.4. Example of extraction curve. Amount of Co extracted per weight unit, expressed in mg of cobalt per kg of soil, by EDTA with time for the P-F1 sample. Circles and crosses represent the two replicates, and the full line the nonlinear regression with a R <sup>2</sup> of 0.997 _____	134
Figure III.5: $\lambda_1$ versus $\lambda_2$ for Ni (a), Co (b), and Mn (c), in mining (black) and forest (gray) samples; the 95% confidence region ellipses are also provided for each pair ( $\lambda_1, \lambda_2$ ); the reference samples from near the Blue River Park are distinguishable among forest soils by their ellipses drawn with dotted lines _____	137
Fig. III.6. Bottom left: the device for fine particulate matter separation. Bottom right: focus on the PM <sub>10</sub> collector receptor during sample collection Top right: the dynamic model for particulate matter displacement in the tube; L for tube length, D for tube diameter, $v_i$ the initial speed, $R_i$ the air resistance to particle displacement, $m_i g$ the particulate weight and $F_i$ the force induced by the gas flow _____	146
Fig. III.7. Influence of tube length L and tube diameter D on particle size distribution after separation in the tube by (a) varying L and keeping D constant (D = 0.04 m), and (b) by varying D and keeping L constant (L = 2 m). The dashed curve corresponds to modeled Gaussian distribution (mean = 50 µm and standard deviation $\sigma = 2.10^{-5}$ µm); other curves	

represent modeled particle size distribution of the material exiting the tube. Cumulative distributions are expressed in terms of particle volume, equivalent to cumulative mass \_\_\_\_ 150

Fig. III.8. Granulometric distributions of the Poro-B bulk soil ( $F_{<2 \text{ mm}}$ ), the fraction sieved at  $100 \mu\text{m}$  ( $F_{<100 \mu\text{m}}$ ), the experimental  $\text{PM}_{10}$  fraction separated in the tube, and theoretical expectations for particles at the exit with  $L = 6 \text{ m}$  and  $D = 0.04 \text{ m}$ . Bottom right, a close up of experimental  $\text{PM}_{10}$  and theoretical expectations, with the X-axis reduced to  $0\text{-}20 \mu\text{m}$  \_\_\_\_\_ 151

Fig. III.9. Separation efficiency of the tube ( $L = 6 \text{ m}$  and  $D = 0.04 \text{ m}$ ) as a function of particle size diameter \_\_\_\_\_ 153

Fig. III.10. Ni, Co and Mn kinetic extractions with EDTA, performed on separated  $\text{PM}_{10}$  \_\_\_\_\_ 154

Figure III.11. a) Location of New Caledonia in Pacific Ocean, b) map of New Caledonia, c) close up on the Poro mine region, situated in the East Coast, and d) close up on Noumea. Sampling sites are provided with identification numbers \_\_\_\_\_ 166

Figure III.12. Compositional biplot for lichens projected on the first two principal components \_\_\_\_\_ 172

Figure III.13. Barplots of loadings of compositional principal component analysis 172

Figure III.14. Synthetic indicator of lichen pollution, a) in Poro and b) in Noumea 175

## Liste des Tables

Table I.1. Valeurs seuil de recommandation suivies par Scal Air .....	37
Table I.2. <i>Extractants les plus souvent utilisés dans les extractions simples, d'après Rauret et al. (1998) [138]</i> .....	50
Table I.3. <i>Exemples d'extractions séquentielles</i> .....	53
Table I.4. Différents types de particules en suspension .....	57
Table III.1. Caractéristiques granulométriques (d10, d50, d90, span) des fractions à 2 mm, 100 µm et PM <sub>10</sub> des échantillons de sols. Les valeurs d10, d50 et d90 sont exprimées en µm. - non mesurée .....	115
Table III.2. Tableau récapitulatif des phases minérales cristallines identifiées par DRX dans les échantillons de sols bruts (F <sub>&lt;2 mm</sub> ), dans les F <sub>&lt;100 µm</sub> et dans les PM <sub>10</sub> .....	117
Table III.3. Composition chimique totale (% masse) des sols bruts .....	121
Table III.4. Main physicochemical characteristics of the F <sub>&lt;2 mm</sub> soil fractions. K and Na are always below the detection limit: 0.02% .....	131
Table III.5. Main physico-chemical characteristics of F <sub>&lt;100 µm</sub> soil fraction. K and Na are always below the detection limit: 0.02% .....	132
Table III.6. Parameter values obtained by the two-first-order reactions. Q <sub>1</sub> , Q <sub>2</sub> and λ <sub>1</sub> , λ <sub>2</sub> : amount of metal extracted with EDTA per kg of soil and associated kinetic constants, along with their respective standard deviation, sd; R <sup>2</sup> values. Q <sub>tot</sub> : total metal concentration; Q <sub>3</sub> : amount of non-extracted metals.....	135
Table III.7. Main physico-chemical characteristics of bulk Ferric Technosoils sieved at 2 mm. Total metal content Q <sub>tot</sub> , and span* for F <sub>&lt;2 mm</sub> and F <sub>&lt;100 µm</sub> samples. nd for non detected a Munsell soil colour chart, *span is used to assess the width of the size distribution and calculated from (D90-D10)/D50 .....	145
Table III.8. Granulometric size distribution and kinetic extraction parameters for separated PM <sub>10</sub> . Q <sub>tot</sub> is the total metal content in PM <sub>10</sub> , Q <sub>1</sub> is the labile pool associated to the constant λ <sub>1</sub> and the half-life t <sub>1(1/2)</sub> Q <sub>2</sub> is the less labile pool associated to the constant λ <sub>2</sub> and the half-life t <sub>2(1/2)</sub> . *span is used to assess the width of the size distribution and calculated from (D90-D10)/D50.....	152
Table III.9: Quality control of the analyses. LOD (limit of detection) is provided considering the dilution factor, so that LOD can be compared to the raw sample concentrations; BCR 482 is a lichen standard provided by the Institute for Reference Materials and Measurements; NIST 1547 is a peach leaves standard provided by the National	

Institute of Standards and Technology; -: no data available; a: provided but not certified; b:  
value from Monna et al., 2012 [80] ..... 167

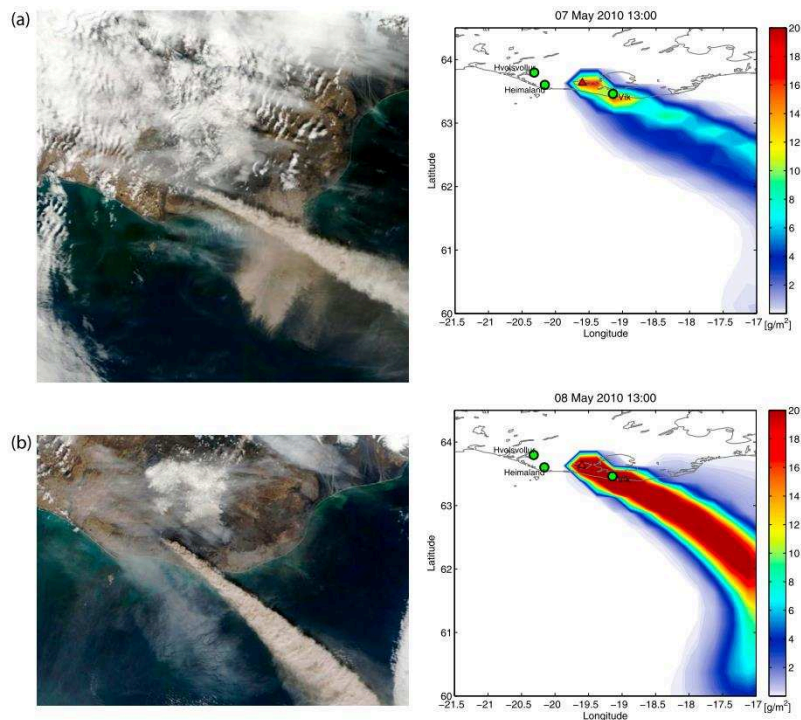
Table III.10: Body metal concentrations in lichens (in  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , except iron content in  
%w/w). The geometric mean is also calculated for each group (the  $n$ th root of the product of  $n$   
values). #: independent replicates..... 169

## Introduction

La « pollution de l'air extérieur » et les particules atmosphériques sont considérées cancérigènes par le Centre International de Recherche sur le Cancer (IARC) [1]. Un humain respire en moyenne 5,4 millions de litres d'air par an, l'étude des contaminations de l'atmosphère est de fait une préoccupation de plus en plus forte dans la conscience collective et scientifique, au regard du nombre de publications traitant de ce sujet (plus de 4 000 publications sur web of science avec les mots clés contamination atmosphérique).

De nombreux éléments chimiques (azote, dioxyde de carbone, dioxyde de soufres, métaux) sont suspectés d'impacter négativement notre environnement (changement climatique, altération des écosystème, etc.) [2]. Les émissions atmosphériques (comprenant les poussières, généralement de taille inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , et les aérosols) ont des origines naturelles ou anthropiques. Les sources naturelles sont classiquement associées à l'érosion éolienne, aux éruptions volcaniques, aux feux de forêts, etc. Tandis que les sources anthropiques, depuis les débuts de l'ère industrielle se sont accrues et diversifiées. Ces dernières regroupent l'agriculture, la construction, les industries, les nouvelles énergies (charbon, pétrole), les produits chimique (pesticides, phytosanitaire, etc.), les activités minières, etc.

De plus, la dispersion atmosphérique est sans doute la voie de contamination la plus importante par laquelle les contaminants peuvent être dispersés géographiquement dans l'environnement (contaminations eau, sol, biotope). En effet, la dispersion atmosphérique dépend des masses d'air qui transportent les contaminants sur de courtes ou longues distances transfrontalières. Ainsi, lors de l'éruption volcanique, les images satellitaire et la modélisation des flux d'air à deux jours d'intervalles ont permis de mettre en évidence la dispersion des émissions des particules de cendres (Figure 1). Il est donc nécessaire d'établir un suivi pluridisciplinaire des émissions anthropiques pour développer une politique de prévention optimale.



**Figure 1. Image satellitaire (à gauche) et modélisation des cendres resuspendues (à droite) issues du panache de l'éruption volcanique d'Eyjafjallajökull en 2010, a) le 07 mai 2010 et b) le 08 mai 2010 au large de l'Island [3]**

La nécessité de mener une action commune entre pays pour lutter contre des problèmes transfrontaliers et mondiaux, tels que l'effet de serre, a conduit à la mise en place de diverses conventions internationales signées lors des rencontres des Nations Unies. En 1979, la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance est adoptée. Par la suite, des protocoles visant entre autres, à mettre en place une surveillance de la pollution de l'air à longue distance, fixer des plafonds d'émission et de transfert de polluants afin d'en réduire les émissions, ont été signés. Plusieurs directives européennes établissent un niveau de qualité et de concentrations en métaux de l'air ambiant afin « de respirer un air qui ne nuise pas à la santé ». C'est dans cette logique que la directive européenne 96/62/CE [4] définit les principes de base de l'évaluation et de la gestion de la qualité de l'air ambiant. Cette dernière sera abrogée par la directive 2008/50/CE [5] concernant « la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe ». Elle définit une valeur limite pour les  $PM_{10}$  fixée à  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne annuelle et  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne journalière ; pour les  $PM_{2.5}$  la valeur limite en moyenne annuelle est de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

La directive 2004/107/CE [6] définit des valeurs cibles pour la concentration de nickel, cadmium et arsenic dans l'air ambiant fixées respectivement à 20 ng/m<sup>3</sup>, 5 ng/m<sup>3</sup> et 6 ng/m<sup>3</sup> à compter du 31 décembre 2012, en partant des considérations suivantes :

- la nécessité d'améliorer la surveillance et l'évaluation de la qualité de l'air afin de diminuer les effets nocifs pour l'Homme et l'Environnement établi par la directive 1600/2002/CE [7]
- les métaux sont des agents carcinogènes génotoxiques.

De plus, la directive 2004/107/CE évoque la possibilité d'utiliser des bioindicateurs pour mesurer l'incidence des métaux lourds sur les écosystèmes.

En France métropolitaine, les premières législations françaises sur la prévention atmosphérique datent de 1810 portant sur la protection du voisinage des entreprises industrielles. La majorité des directives européennes ont été transposées en droit français. Ainsi la loi n°96-1236 [8] sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (loi dite « LAURE ») transpose la directive 96/62/CE. La loi rend obligatoire la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, la définition d'objectifs de qualité de l'air c'est-à-dire un niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère à ne pas dépasser dans une période donnée, et d'un système d'information du public. Le code de l'environnement [9] précise l'agrément nécessaire des organismes de surveillance de la qualité de l'air, l'instauration de plans régionaux pour la qualité de l'air, la mise en place d'inventaire annuel des émissions de polluants atmosphériques dont les éléments métalliques tel que le cadmium, l'arsenic et le nickel.

Depuis le début de 21<sup>e</sup> siècle, le nickel est omniprésent dans notre vie courante, depuis notre cuisine jusqu'aux batteries de nos voitures en passant par le bâtiment ou la chirurgie. De par ses propriétés de résistance à la corrosion et de sa capacité à être combiné avec d'autres métaux, le nickel est principalement utilisé dans la fabrication d'alliages. 65 % des alliages ainsi formés sont de type acier inoxydable, 12 % d'autres alliages anticorrosion ou de nickel (Figure 2). Il sert aussi à la fabrication de monnaie (le polissage le rendant brillant), de catalyseur en chimie, de batterie, etc. [10].



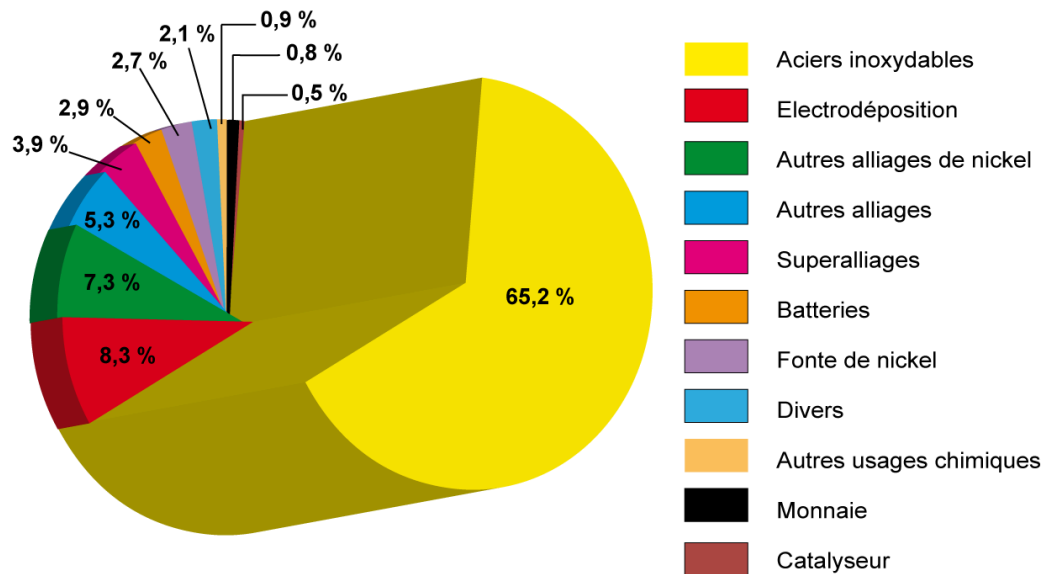


Figure 2. Usage du nickel dans le monde. (Source Roskill, 2013)

Le nickel est extrait de deux types de minerais, les latérites et les sulfures. En 2015, la production minière mondiale de nickel est de 2,5 Mt. Les activités minières sont connues pour générer des émissions atmosphériques. Cependant, à travers le monde, très peu d'études s'intéressent à la contamination atmosphérique par le nickel ([11]–[13]). Nieboer et al. (1972) [11] étudient la relation de distance entre une usine métallurgique de minerais sulfurique contenant du Ni, Fe et Cu et la concentration de ces éléments dans les lichens. Des concentrations en Ni variant avec la distance du point le plus loin au plus près de 77 à 1440 mg/kg ont pu être mesurées. Shtiza et al. (2005) [12] s'intéressent à la distribution spatiale des poussières sous les combles aux alentours d'une usine métallurgique de chrome. Des concentrations variant de 558 à 859 mg/kg de Ni ont pu être mesurées. Tandis que Sondergaard et al. (2013) [13] étudiaient la capacité de bioaccumulation de lichens et les tendances spatiales et temporelles de la dispersion des éléments métalliques liés aux activités d'extraction de minerai d'olivine. Des concentrations de 6,9 à 48 mg/kg ont pu être mesurées pendant l'activité, et une diminution dans les concentrations de Ni d'un facteur deux à trois a pu être observées après l'arrêt de l'activité.

D'après Csavina et al. (2011) [14], les activités d'extraction minières sont cependant les plus à risques. En effet, elles présenteraient le potentiel le plus élevé d'émission de particules, de contaminants plus concentrés et d'effets négatifs pour l'Homme et l'environnement. Depuis 4 000 ans avant Jésus-Christ, en Europe ou au Moyen-Orient, l'Homme exploite ses sous-sols pour ses richesses. Dès ses prémices, la métallurgie a déjà eu un impact sur l'environnement et plus particulièrement sur la qualité de l'air. En effet, l'étude

de la calotte glacière du Groenland a permis de retracer de très fortes variations de concentration en éléments métalliques, tel que le plomb ou le cuivre, datant de l'époque gréco-romaine (2 500 ans avant J.-C.). Elles sont interprétées comme le résultat de dépôts atmosphériques liés aux premières activités minières [15]. Depuis, de nombreuses études ont amendé les connaissances sur l'impact des activités minières passées et actuelles, sur l'environnement ([16]–[18]).

Diverses méthodes sont disponibles pour étudier la dispersion spatiale des contaminants atmosphériques dans l'environnement. L'une de ces méthodes consiste à utiliser des organismes vivants pour témoigner des conditions environnementales selon leur sensibilité [19]. Il s'agit de bioindicateurs qui peuvent être employés pour identifier et/ou quantifier ces polluants. Les lichens, de par leur capacité à absorber tous les éléments présents dans l'atmosphère, leur utilisation peu coûteuse ainsi que leur répartition quasi mondiale permettent d'étudier de vastes zones géographiques [13], [20], [21]. Depuis plus de 140 ans, les lichens sont connus pour leurs sensibilités aux polluants atmosphériques tels que le dioxyde de soufre, les fluorures, l'ozone, les hydrocarbures ou les métaux [22]. En effet, si un polluant affecte, même de manière minime le bien être du lichen, par exemple avec un effet néfaste sur la capacité de photosynthèse de l'algue le composant, l'association symbiotique (lichen-algue) s'arrête petit à petit et le lichen disparaît. La bioindication lichénique, en fonction des niveaux de pollution et les besoins de précision, peut être fait comme un simple inventaire d'espèces ou peut nécessiter une analyse quantitative des polluants après échantillonnage.

Les métaux contenus dans les poussières sont susceptibles d'être mobilisables et donc biodisponibles pour les écosystèmes et les êtres vivants. La caractérisation de la biodisponibilité des métaux est nécessaire afin d'évaluer l'impact potentiel des poussières contenant des éléments métalliques. Différentes méthodes ont été développées pour déterminer la biodisponibilité des éléments chimiques. Parmi ces méthodes, les extractions sélectives séquentielles, souvent utilisées pour évaluer cette biodisponibilité [23]–[26], ont été fortement critiquées ces dernières années [27], [28]. Notamment sur le manque de sélectivité d'un réactif a attaqué une unique phase minéralogique. Une approche différente basée sur les extractions cinétiques a été proposée. Elle permet d'obtenir des informations à la fois sur la quantité de métaux potentiellement biodisponible, mais aussi sur la vitesse de mobilisation des éléments métalliques [29]. Cette technique a été employée sur des sédiments côtiers [30],

[31], des sols agricoles [29], [32], [33] ou d'anciens sites miniers [34], [35], pour l'analyse de Pb, Zn Cd et Cu. Cependant, les extractions cinétiques n'ont jamais été employées pour des particules susceptibles d'être mobilisées par voie aérienne, riches en nickel.

Ce travail, vise d'une part à caractériser physiquement et chimiquement les particules atmosphériques émises par les activités minières, évaluer la dispersion de ces émissions autour des sites miniers (zone d'extraction et usine de traitement), ainsi que d'évaluer les risques environnementaux potentiels de ces émissions atmosphériques en Nouvelle-Calédonie.

La Nouvelle-Calédonie est un archipel français situé dans le sud-ouest de l'Océan Pacifique, à 1 300 km de l'Australie et 17 000 km de la métropole française. Deux tiers de sa superficie sont composés de roches ultramafiques enrichies en éléments métalliques (Fe, Ni, Co, Cr, Mn, etc.). Sur cette superficie, une trentaine de sites d'extraction exploitent les richesses du sous-sol via des mines à ciel ouvert. La Nouvelle-Calédonie renferme 40 % des réserves mondiales en minerai de nickel. De plus, ce pays comporte trois sites métallurgiques qui traitent les minerais pour extraire le nickel. L'activité minière est l'une des principales sources d'émissions atmosphériques de nickel sur l'ensemble de ce territoire. Son autre particularité est que les sources anthropiques d'émission atmosphérique sont peu diversifiées, notamment en dehors de la zone urbaine de sa capitale, Nouméa, qui reste, à l'échelle du territoire, géographiquement très limitée. La Nouvelle-Calédonie de par ses spécificités offre la possibilité de répondre plus aisément aux trois questions scientifiques suivantes :

Quelle est la composition minéralogique et chimique des poussières potentiellement émises par les extractions minières d'altérites de substrats ultramafiques ?

Quelle est la biodisponibilité des éléments métalliques dans les poussières potentiellement émises lors de l'extraction minière ?

Quelle est l'étendue des zones soumises aux émissions atmosphériques liées aux activités minières du nickel (extraction et traitement du minerai) ?

Pour répondre à ces questionnements, des analyses granulométriques, chimiques et minéralogiques ont été réalisées sur différentes fractions du sol (le sol brut qui est à l'origine des émissions atmosphériques, les particules susceptibles d'être remises facilement en suspension ( $F_{<100 \mu\text{m}}$ ) et les  $\text{PM}_{10}$ ). L'évaluation de la biodisponibilité des poussières d'extraction a été réalisée par extraction cinétique à l'EDTA sur des particules de sol de tailles inférieures à 100  $\mu\text{m}$  et de fines particules ( $\text{PM}_{10}$ ). Cette dernière a nécessité la mise au point

d'un nouvel appareillage permettant la séparation des poussières des PM<sub>10</sub>. En parallèle, les lichens épiphytes ont été choisis comme organismes bioaccumulateurs pour mettre au point un indice de la dispersion des émissions atmosphériques.

Ce manuscrit se divise en trois parties. La première partie présente un état des lieux sur l'activité minière en Nouvelle-Calédonie, la biodisponibilité des éléments métalliques et la dispersion des éléments métalliques dans l'atmosphère. La deuxième partie du manuscrit décrit les sites d'étude d'un point de vue géographique et historique, la stratégie d'échantillonnage et les techniques analytiques utilisées. Enfin la troisième partie regroupe les résultats et leurs interprétations, présentés sous forme d'articles scientifiques.

Cette thèse s'inscrit dans le projet de recherche DMML (Dispersion des Métaux de la Mine au Lagon) financé par le CNRT (Centre National de Recherche Technique) Nickel et son Environnement.

## **Partie I. Introduction générale**

<b>Partie I. Introduction générale</b>	<b>20</b>
<b>I. L'activité minière en Nouvelle-Calédonie un atout et une problématique environnementale forte</b>	<b>23</b>
I.1. Les terrains miniers néo-calédoniens : une géologie particulière	23
I.2. L'activité minière, un atout socio-économique	27
I.3. « L'or vert calédonien » : son histoire et les méthodes d'exploitation	28
I.4. Les risques environnementaux liés à l'activité minière	30
I.5. Réglementations	36
<b>II. Toxicité et écotoxicité du nickel, chrome, cobalt et manganèse</b>	<b>38</b>
II.1. Le nickel	38
II.1.1. Toxicologie	38
II.1.2. Mobilité dans l'environnement	39
II.1.3. Ecotoxicologie	40
II.2. Le chrome	41
II.2.1. Toxicologie	41
II.2.2. Mobilité dans l'environnement	42
II.2.3. Ecotoxicologie	43
II.3. Le cobalt	44
II.3.1. Toxicologie	44
II.3.2. Mobilité dans l'environnement	45
II.3.3. Ecotoxicologie	45
II.4. Le manganèse	46
II.4.1. Toxicologie	46
II.4.2. Mobilité dans l'environnement	47
II.4.3. Ecotoxicologie	47
<b>III. Estimation de la connaissance de la biodisponibilité des éléments métalliques pour l'évaluation des risques</b>	<b>48</b>
III.1. Définition de la biodisponibilité	48
III.2. Méthodes d'estimation de la biodisponibilité	49
III.2.1. Les extractions simples ou sélectives	49
III.2.2. Les extractions séquentielles	52
III.2.3. Les extractions cinétiques	54

<b>IV.</b>	<b>Dispersion des éléments métalliques dans l'atmosphère</b>	<b>57</b>
IV.1.	Définitions et mode de dispersion des poussières dans l'atmosphère	57
IV.2.	Méthode de collecte et de suivi des poussières	63
IV.2.1.	Dispositif de séparation granulométrique en laboratoire	63
IV.2.1.1.	Dispositif de collecte ex situ	63
IV.2.1.1.1.	Dispositifs de séparation humide	63
IV.2.1.1.2.	Dispositif de séparation à sec	64
IV.2.1.2.	Dispositif de collecte in situ	65
IV.2.1.2.1.	Dispositif de collecte de retombées totales	65
IV.2.1.2.1.	Dispositif de collecte d'une fraction spécifique des particules atmosphérique	66
IV.2.2.	Utilisation des bioindicateurs pour le suivi de la dispersion	68
IV.2.2.1.	Les bioindicateurs lichens	69
IV.2.2.2.	Limites et avantages des bioindicateurs lichens	73
<b>V.</b>	<b>Références</b>	<b>76</b>

# **I. L'activité minière en Nouvelle-Calédonie un atout et une problématique environnementale forte**

## **I.1. Les terrains miniers néo-calédoniens : une géologie particulière**

Le continent calédonien est issu d'une géodynamique complexe, dont le résultat est une juxtaposition d'unités géologiques, pas forcément liées ni par un contexte de mise en place ni par une histoire commune. Le dernier évènement géologique majeur responsable de la géologie actuelle de la Nouvelle-Calédonie débute au Crétacé inférieur (140-100 Ma). A cette époque, le proto-continent néo-calédonien s'est détaché de la marge Est du supercontinent Gondwana, suite à l'ouverture de la mer de Tasman [36]. La plaque australienne, qui porte le futur continent néo-calédonien, a subducté sous la plaque pacifique durant l'Eocène Supérieur (~37 Ma). L'entrée du proto-continent calédonien (dont la densité est plus faible que celle de la lithosphère océanique) dans la zone de subduction va entraîner :

- l'arrêt de la subduction,
- un rééquilibrage isostatique dont le résultat est la formation d'une obduction, c'est-à-dire le chevauchement de la lithosphère océanique sur la lithosphère continentale néo-calédonienne.

Ce chevauchement va alors provoquer une exhumation des roches composant la partie supérieure du manteau lithosphérique et de la croûte océanique. Ces terrains géologiques définissent un complexe ophiolitique (Figure I.1). A l'issue de ce mouvement tectonique, la fraction crustale de l'ophiolite a disparu. Une hypothèse avancée est son glissement dans les bassins océaniques adjacents au continent calédonien [36]. Les roches mantelliques constituent donc les plus hauts sommets de l'île, majoritairement des péridotites de type harzburgite, qui reposent sur le substrat volcano-sédimentaire du proto-continent calédonien [36] (Figure I.1). Les minéraux cardinaux des péridotites sont l'olivine (plus de 50 %), l'orthopyroxène et le clinopyroxène, tous des minéraux silicatés ferro-magnésiens (95 % des minéraux qui composent les roches ultrabasiqes). Ces roches qui initialement composent la lithosphère océanique, sont stables à pression et température du manteau lithosphérique ( $P = 25$  à  $50$  kbar et  $T^{\circ}\text{C} < 1000$  °C). Le milieu océanique va favoriser dans la lithosphère en cours de refroidissement, des réactions d'hydratation partielle des péridotites par hydrothermalisme (infiltration en profondeur d'eau de mer via la fracturation des roches et formation de fluides hydrothermaux). Le résultat est la cristallisation ponctuelle de minéraux



silicatés néoformés, appelés serpentine, dont la composition demeure essentiellement silicatée, ferro-magnésienne.

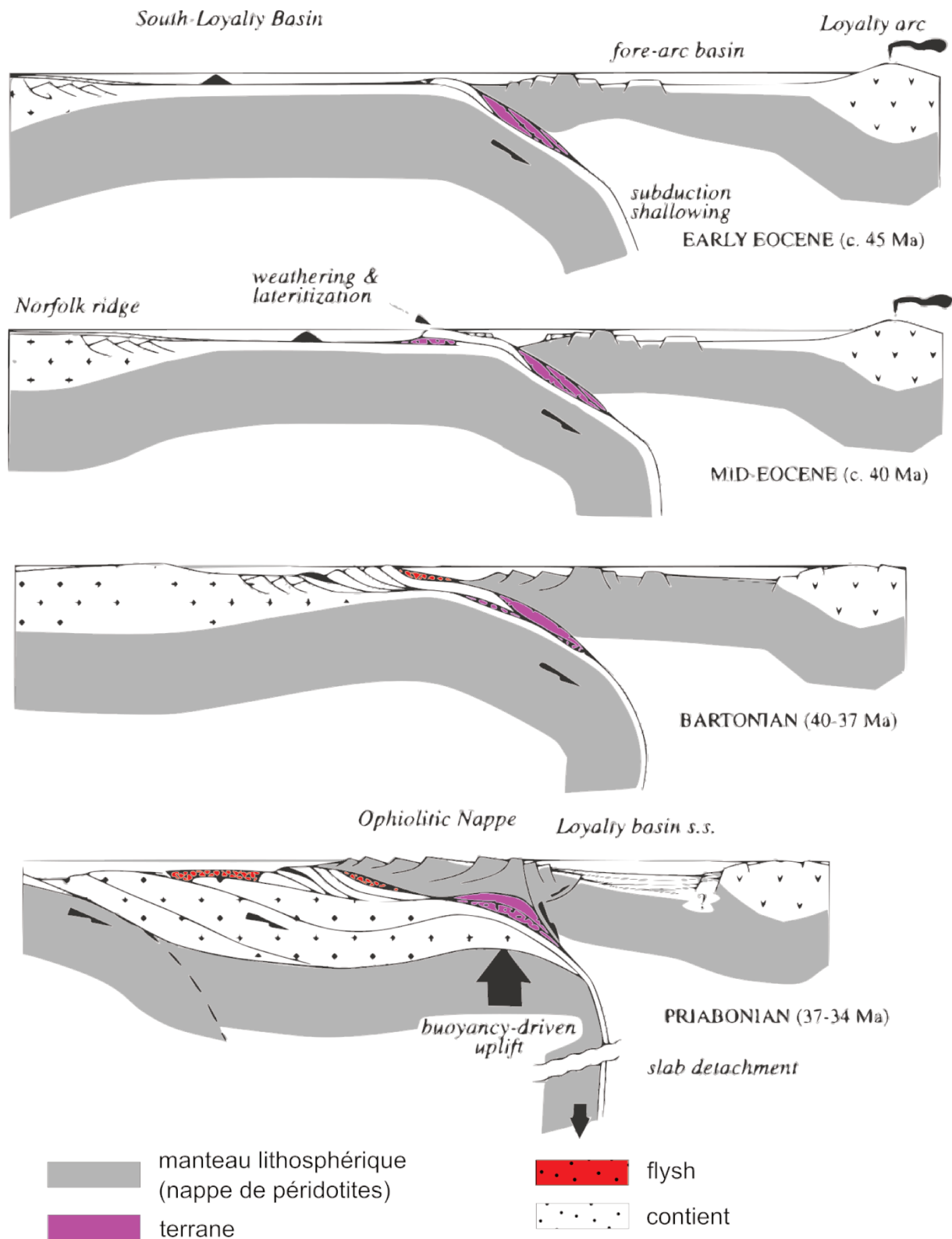


Figure I.1. Schéma de la formation de la Nouvelle-Calédonie d'après Cluzel et al. (2001) [36]

Dans les conditions de surface, les minéraux qui composent les roches lithosphériques ne sont donc plus en équilibre avec le milieu et sont particulièrement sensibles au processus

d'altération (formation d'altérites). Les « agressions » de surface sont notamment d'origines climatiques (vent, pluie, variation de température) et biologique (végétations, micro-organismes, etc.). Ces réactions d'altération ont été d'autant plus importantes sur le massif ophiolitique calédonien que ce territoire est soumis à un climat tropical chaud depuis au moins 11 millions d'années (Miocène) [37]. Ces processus sont à l'origine du profil d'altérites particulier des massifs ophiolitiques calédoniens.

L'altération supergène sous climat tropical des péridotites entraîne la dégradation de la roche mère en horizons de sols altérés à des degrés croissants pour une profondeur décroissante dont le résultat actuel est représenté par le profil suivant (surface vers profondeur) (Figure I.2) :

- une zone cuirassée de couleur rouge brique qui constitue le stade ultime de l'altération constituée de minéraux de goethite ( $\text{FeOOH}$ ), d'un peu d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et de quartz ( $\text{SiO}_2$ ),
- une zone riche en gravillons de goethite appelée « grenaille »,
- un niveau terreux de couleur brun-rouge puis jaune, à plus grande profondeur, appelé communément latérites rouges et latérites jaunes. Cet horizon est constitué de minéraux de goethite faiblement cristallisés, de chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), d'hématite, de quartz, de talc ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), willemseite ( $(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) et d'asbolane ( $(\text{Ni},\text{Co})_{2-x}\text{Mn}^{4+}(\text{O},\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$ ) [38], [39],

La distinction latérites rouges/jaunes se fait sur la base de leur couleur, qui est la conséquence d'une variation de leur minéralogie, donc de leur composition chimique. Les latérites rouges sont plus pauvres en nickel (< 1 % en poids) que les latérites jaunes (environ 1 à 2 % en poids). De plus, les latérites jaunes sont plus enrichies en cobalt, et ce de manière croissante avec la profondeur.

- un niveau terreux plus ou moins serpentinisé appelé communément zone saprolitique, où la structure de la roche mère est conservée. Le nickel issu de la dissociation des minéraux primaires peut s'intégrer dans un réseau silicaté, hydraté et cristalliser notamment sous forme de minéral de garniériste ( $(\text{Ni},\text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). On retrouve dans cet horizon des serpentines ( $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ), du talc, de la willemseite, de la goethite, des reliques de minéraux primaires tels que l'olivine ( $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$ ) et l'orthopyroxène, essentiellement de l'enstatite ( $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ ). Les teneurs en nickel dans cette couche sont de l'ordre de 2,5 % en poids,

- une zone de roche mère, péridotite saine composée essentiellement d'olivine, d'orthopyroxène, et dans une moindre mesure de clinopyroxène (diopside) et de traces de serpentine (chrysotile, antigorite, lizardite).

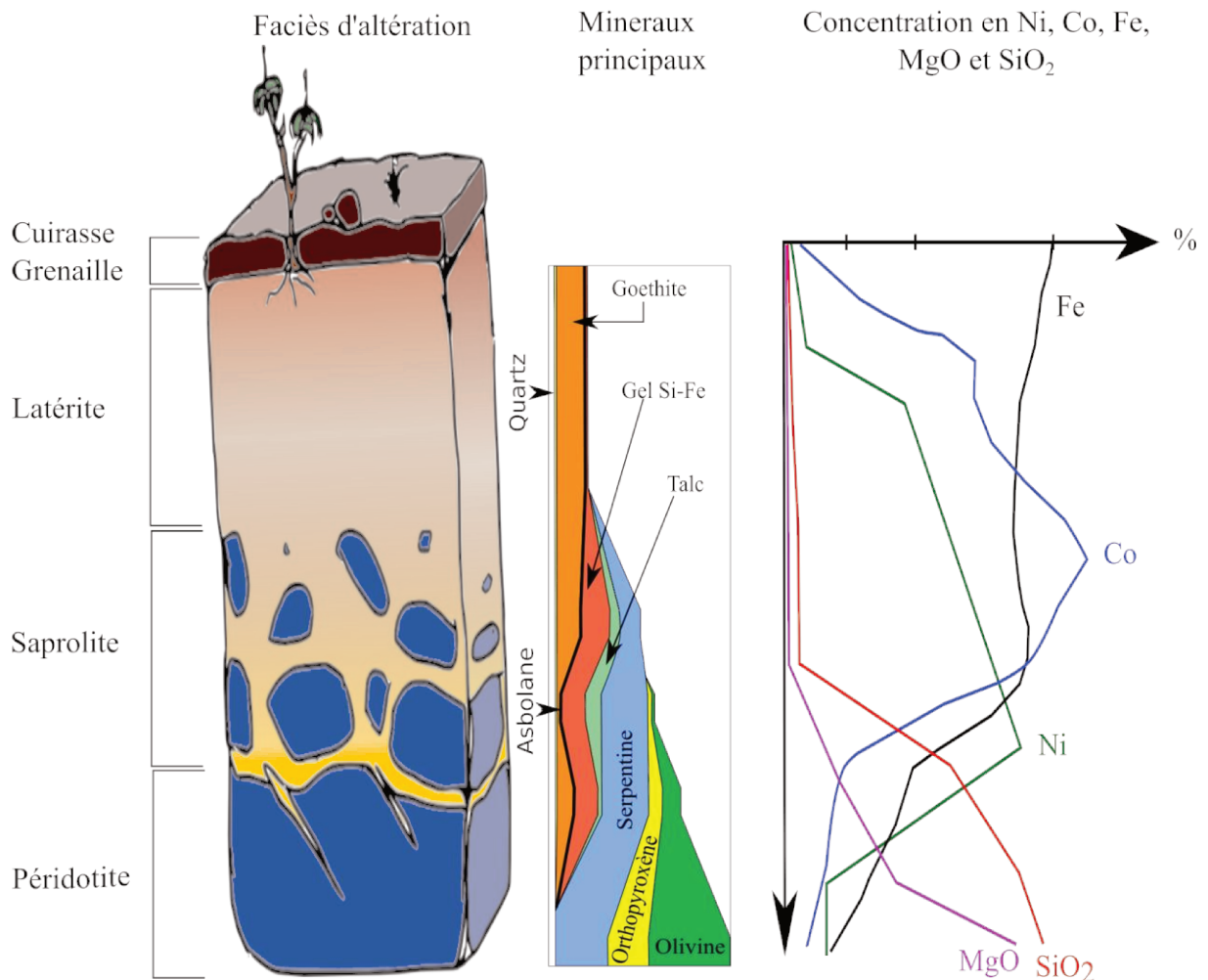


Figure I.2. Profil d'altération type de Nouvelle-Calédonie, minéraux principaux et évolution des concentration en Ni, Co, Fe, MgO et SiO<sub>2</sub> (d'après:[40], [41])

La péridotite, principalement de l'harzburgite, de par sa richesse initiale en minéraux silicatés ferro-magnésiens (olivine, pyroxène, serpentine), est principalement composée de magnésium et de fer. Les concentrations exprimées en pourcentage en poids de roche s'élèvent à 40 % pour le magnésium et de 6 à 8 % pour le fer, avec des concentrations importantes en nickel (0,3 %), chrome (0,6 %), cobalt (0,2 %) et manganèse (0,3 %) [39].

Les processus d'altération qui ont affecté le massif ophiolitique calédonien reposent essentiellement sur des réactions d'hydrolyse. En effet, en fonction de leurs propriétés les éléments chimiques composant les minéraux des roches mères, vont être plus ou moins dissous au cours d'infiltration de l'eau de surface. Les plus solubles comme Mg ou Si vont

être dissous rapidement et, transportés en profondeur par l'eau d'infiltration, principalement via la fracturation des roches. Ces éléments deviennent mobiles dans le profil d'altération. La silice moins mobile que le magnésium peut se combiner au fer pour former des argiles de fer, ou précipiter sous forme de quartz. Ainsi, l'altération supergène des minéraux ferro-magnésiens, marquée par la dissolution croissante de la silice et du magnésium provoque, par effet de bilan, la surconcentration du nickel, du fer et de façon plus générale des éléments peu solubles dans les horizons altérés (Figure I.2). En effet, les éléments chimiques peu solubles comme Fe, Al, Ni ou Co demeurent in situ et composent les altérites résiduelles. Les horizons proches de la surface sont, dans ce schéma, les plus altérés, ces mécanismes affectant au cours du temps des profondeurs de plus en plus importantes. Au fur et à mesure que l'altération progresse, les minéraux en se dissociant libèrent le nickel, le cobalt et les autres éléments chimiques peu solubles. Ils sont alors transportés dans le profil d'altération vers des profondeurs croissantes. Ainsi dans les couches altérées le Ni oxydé pourra se fixer aux hydroxydes de fer en formation ou à la serpentine résiduelle formant les minerais d'intérêt économique. Dans les horizons latéritiques, l'apparition de l'asbolane par la rapide immobilisation du manganèse dans le profil, favorise la concentration du manganèse du cobalt et du nickel en moindre mesure. Le fer, issu des hydrolyse des minéraux (olivines, pyroxènes, serpentines ou garniérites), reste majoritairement en place formant dans les stades ultimes d'altération des minéraux résiduels de goethite (oxyde-hydroxyde de Fe) ou d'hématite (oxyde de fer).

C'est le piégeage du nickel, dans les saprolites et latérites, qui est à l'origine des grands gisements nickélifères de la Nouvelle-Calédonie.

## **I.2.L'activité minière, un atout socio-économique**

Avec un tiers de la superficie de la Nouvelle-Calédonie (soit environ 5 500 km<sup>2</sup>) constitué d'altérites nickélifères, la Nouvelle-Calédonie détiendrait selon les estimations 25 % des ressources et 15 % des réserves mondiales connues de nickel [42]. En 2014, la Nouvelle-Calédonie se plaçait au 6<sup>e</sup> rang des producteurs de nickel avec une production annuelle de 178 000 t de minerai de nickel soit 82 754 t de nickel métal, obtenu par procédés métallurgiques d'extraction [43].

L'exportations de minerai de nickel, représente sur la période 2013-2014, 35 % des exportations de la Nouvelle-Calédonie et 5,36 % des exportations mondiales de minerais de nickel, soit le 3<sup>ème</sup> rang mondial [44].

On dénombre en Nouvelle-Calédonie une trentaine de sites miniers et trois pôles métallurgiques : Doniambo-SLN à Nouméa, l'usine hydrométallurgique de Vale-Goro dans le Sud et l'usine pyrométallurgique de Koniambo dans le Nord. Le nombre de salariés employés directement par les activités minières s'élèvent à 7 210 en 2014 soit un peu moins de 10 % de la population active du pays [45]. La place du secteur minier dans l'économie locale est importante au regard de son poids dans le produit intérieur brut (PIB). Ce dernier est en moyenne de 7,9 % ( $\pm$  3,5 %) entre 1998-2013, mais peut atteindre près de 30 % [46], [47] dans les périodes de « boom » du nickel. Cependant, la part du secteur minier dans le PIB, est fortement influencée par le cours boursier du nickel, ce qui génère des fluctuations importantes. En effet, le prix du nickel peut atteindre 50 000 US \$/t (exemple de 2007, en période de « boom » du nickel), mais il n'est en moyenne qu'aux alentours de 10 000 US \$/t [48].

### **I.3.« L'or vert calédonien » : son histoire et les méthodes d'exploitation**

Depuis 1853, divers gisements ont été exploités en Nouvelle-Calédonie (charbon, or, cuivre, cobalt, chrome, antimoine), mais l'activité minière la plus importante reste sans conteste celle du nickel [49]. L'histoire de l'activité minière du nickel en Nouvelle-Calédonie suit l'évolution du marché du nickel depuis la découverte en 1864 par Jules Garnier de la garniérine, phyllosilicate vert de nickel. C'est à partir de 1877, que l'activité métallurgique est apparue en Nouvelle-Calédonie via la société le nickel (S.L.N). Dès la fin du XIXe siècle et ce jusqu'en 1920, les filons à hautes teneurs (plus de 15 % de nickel dans les « garniérines »), ont fait l'objet d'exploitation par galeries. Après cette date, les réserves de « garniérine » ne sont plus suffisantes. Les avancés techniques comme la mécanisation de l'activité minière ou le développement des procédés métallurgiques ont permis l'exploitation de minerais saprolitiques et latéritiques de teneurs décroissantes en nickel. De 5 % en 1920, les teneurs de coupure en Ni (% en poids) sont passées aujourd'hui à 2,5 % dans les saprolites et 1,7 % dans les latérites [50]. L'exploitation par galerie a également été abandonnée à la faveur d'exploitations à ciel ouvert pour les horizons saprolitiques puis latéritiques.

Les exploitations à ciel ouvert nécessitent l'enlèvement du couvert végétal et des horizons supérieurs de faible teneur, recouvrant le minerai. Différentes phases rythment l'exploitation minière [51]. Une première phase de prospection/sondage a lieu afin de déterminer la localisation, l'extension et la teneur du minerai du gisement. Elle peut entraîner l'enlèvement ponctuel de végétation afin de permettre le transport et l'installation d'instrument de forage. Si la première phase montre des résultats probants, l'exploitation minière peut être alors envisagée. La seconde phase de l'exploitation minière comprend plusieurs étapes. Les premières étapes consistent à réaliser des routes d'accès au site à l'aide de bulldozers puis à préparer des zones de stockage des équipements, des stériles, etc. Le travail minier débute ensuite par une déforestation et une dévégétalisation de la couche végétale supérieure (végétation et la partie superficielle du sol, appelé topsoil, où l'activité biologique est plus active et renferme les semences et spores) et des matériaux stériles jusqu'à la couche de minerai. Le topsoil est maintenant généralement stocké dans des endroits prédéfinis afin de permettre son utilisation ultérieure lors de la revégétalisation du site quand la zone n'est plus exploitée. Les stériles sont évacués et mis en verses contrôlées. Le minerai, saprolite et/ou latérite, est ensuite extrait à l'aide de pelle hydraulique, de camions benne (dumpers) de capacité comprise entre 20 et 150 t puis transporté vers des zones de préparation. Le minerai est dans un premier temps trié (criblage, chutes, grilles ou « Grizzly ») afin de conserver uniquement le minerai valorisable de granulométrie requise. Le minerai est ensuite transporté par dumpers, convoyeurs ou minéraliers de capacité de 20 à 2500 t vers l'usine de traitement, où il est ensuite stocké, homogénéisé et séché. Le minerai peut ensuite subir un procédé pyrométallurgique ou hydrométallurgique (encadré 1) pour former des grenailles de ferronickel.

La dernière phase de l'exploitation minière est une étape de réhabilitation du site minier par revégétalisation du terrain afin de rétablir au maximum l'écosystème initial.

#### Encadré 1 : Définitions des procédés métallurgiques

Procédé pyrométallurgique : traitement thermique par fusion du minerai à forte teneur après séchage, calcination à des températures élevées et fusion-réduction.

Procédé hydrométallurgique : traitement chimique par attaque acide (acide sulfurique) ou basique (ammoniaque), permettant la dissolution du minerai à faible teneur, à températures et pressions élevées puis une séparation du nickel et du cobalt.

#### I.4. Les risques environnementaux liés à l'activité minière

L'activité minière a joué et continue de jouer un rôle important dans le développement économique du pays. Cependant, les bénéfices sociaux-économiques de ces activités se font au détriment d'impacts potentiels sur l'environnement. Les risques environnementaux liés à l'activité minière (mine à ciel ouvert et usine de traitement du minerai) sont potentiellement présents dans les quatre compartiments : biotope, sol, eau et air. La Figure I.3 schématise le transfert des particules métalliques issues de l'activité minière dans les différents compartiments : air (remise en suspension), eau (précipitation et infiltration), sol et biotope (dépôt atmosphérique).

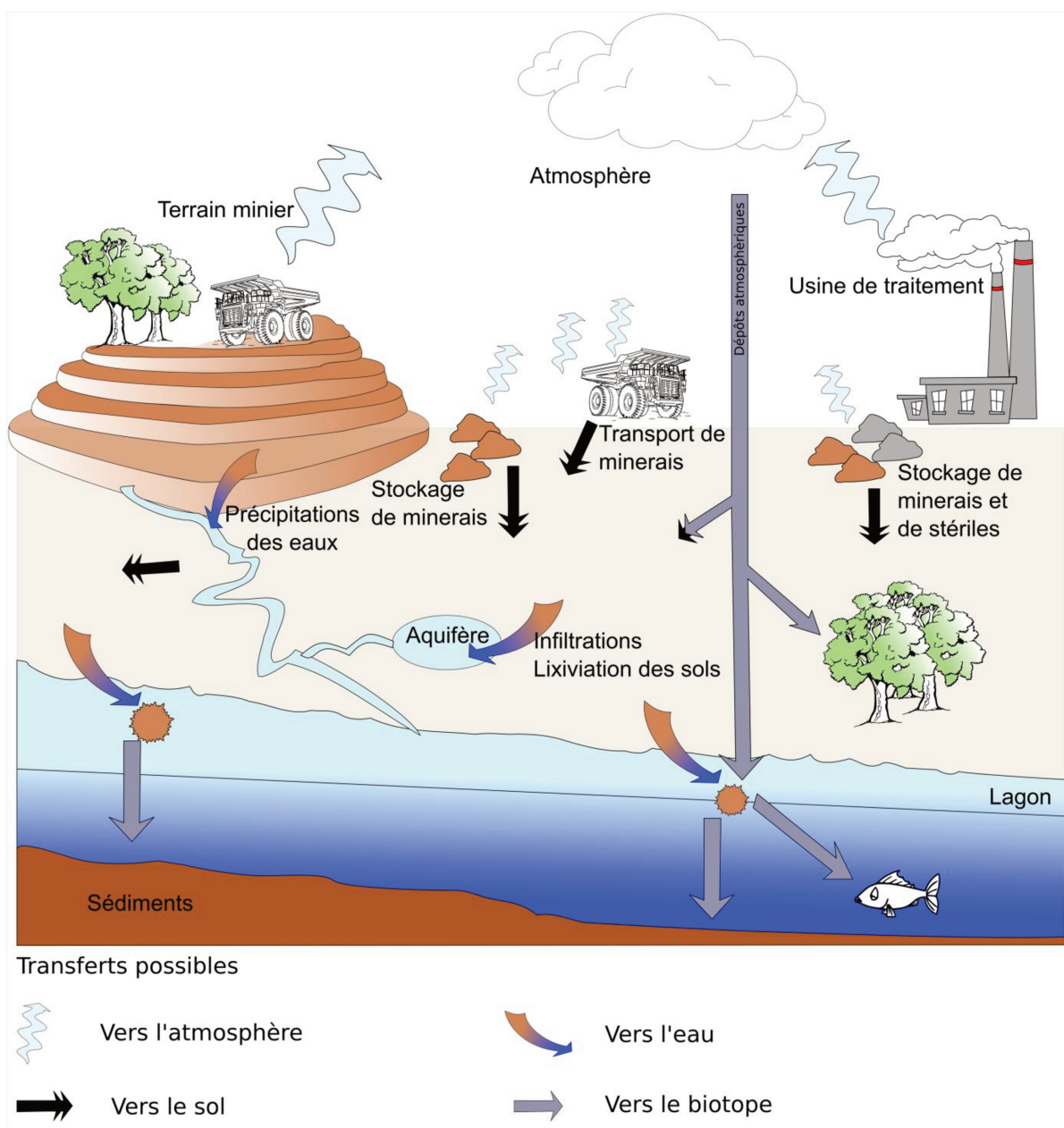


Figure I.3. Schéma de transfert des particules métalliques possible entre activités minières et environnement

La Nouvelle-Calédonie est un hotspot de la biodiversité avec un taux d'endémisme floristique de près de 80 % mais pouvant atteindre 88 % dans les maquis miniers [52]. Les sols pauvres en éléments nutritifs mais fortement concentrés en éléments métalliques, limitent la vitesse de croissance et demandent une forte capacité d'adaptation à la végétation. L'élimination de la couverture végétale dans les premières étapes de l'activité minière afin d'atteindre les couches supérieures contenant le minerai, entraîne inexorablement la réduction de la biodiversité de certains écosystèmes [53], [54], le déplacement de la faune, voire un risque d'extinction d'espèces [55].

De plus, l'activité minière par le décapage de la végétation augmente les risques d'érosion des sols : érosions éolienne, lixiviation des sols par les eaux d'infiltration et de ruissellement, surcharge sédimentaire des cours d'eau, etc. [56]. L'impact peut concerner de vastes zones, depuis, par exemple, l'ensemble d'un bassin versant, jusqu'à la zone littorale dans le lagon. Les particules soulevées et mobilisées au cours des transports et du stockage des minerais ainsi que des stériles, aboutissent à des dépôts atmosphériques (secs ou humides) qui peuvent également impacter les sols.

Les impacts de l'activité minière sur les ressources en eau sont sans doute les plus documentés en raison de l'utilisation des bassins versant minier comme ressources en eau pour un usage domestique et agricole [57]–[59]). La menace sur la qualité de l'eau par les risques d'érosion par ruissellement et/ou la contamination par lixiviation ont donc joué un rôle prépondérant dans ces études. Le climat tropical chaud peut entraîner une pluviométrie ponctuellement forte (500 mm en 24 h lors de dépression tropicale [60]) qui peut dépasser la capacité des bassins de décantation, dont le rôle est de limiter l'apport de particules dans les cours d'eau en aval des sites miniers. Les fortes pluies entraînent une augmentation des matières en suspension dans les cours d'eau des bassins versants miniers. L'impact est visible à l'œil nu car les matières en suspension, riches en fer, confèrent au cours d'eau une couleur rougeâtre (Figure I.4). Les risques de charge sédimentaire élevée par érosion des étendues de sol mis à nu, des zones de stockage, des routes, des piles de minerais, etc. sont de plus importants en raison du climat tropical [61], qui comporte une saison des pluies de forte intensités. L'érosion peut provoquer des dommages importants comme :

- l'augmentation de la concentration en matière en suspension (MES) et l'augmentation des concentrations en éléments métalliques depuis les bassins versants jusqu'au lagon [58], [62], [63],
- l'ensevelissement des plantes des berges,



- l'engorgement des lits de rivière ce qui provoque une diminution de la bathymétrie et des débordements latéraux,
- un risque de modifications des écosystèmes pour la faune et flore aquatiques,
- l'opacité des rivières et des embouchures, ce qui réduit la zone photique du lagon [47], [64], [65].

Ainsi des concentrations en MES dans les eaux de surface des bassins versants miniers peuvent atteindre, au plus fort des pluies des valeurs supérieures à 5,7 g/L et en période d'étiage les valeurs maximales sont de 0,01 g/L (Koniambo Nickel SAS service Hydrologie, communication personnelle). L'érodabilité des sols, le fort dénivelé des massifs, la petite taille des bassins versants ainsi que les fortes intensités des pluies peuvent expliquer les valeurs importantes de MES dans les cours d'eau calédoniens [66].

De même, de fortes concentrations en éléments métalliques peuvent être mesurées dans les cours d'eau des bassins miniers qui peuvent servir de ressource en eau pour les populations. En effet, Gunkel-Grillon et al. (2014) [63] ont montré la présence dans les eaux de surface de fortes concentrations en chrome total dissout (0,05 - 2,41 mg/L) dont du chrome hexavalent dans les eaux de rivière du massif minier et du village de Poro. Ces valeurs sont bien supérieures à la limite de concentration en chrome recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (50 µg/L) dans les eaux destinées à la consommation. Cette étude met en exergue les risques sur la potabilité des eaux par contamination en éléments chimiques dus à l'activité minière et aux conditions climatiques.



Figure I.4. Rivière de Poro en l'absence de pluie significative (à gauche) - rivière après une forte pluie (à droite) [63]

L'impact sur l'air en Nouvelle-Calédonie est peu ou pas documenté, en dehors des données mesurées par l'Association Calédonienne de Surveillance de la Qualité de l'Air (Scal'Air) depuis 2007 aux alentours du site de traitement du minerai sur Nouméa et dans le Sud depuis 2013. Les concentrations en  $PM_{10}$  mesurées,  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne annuelle, restent du même ordre de grandeur que les fonds urbains de métropole [67]. Cependant, une étude menée par Scal'Air en 2015 [68], montre que les concentrations en Ni dépasseraient la valeur cible,  $20 \text{ ng}/\text{m}^3$  [6], à l'échelle de l'année sur la ville de Nouméa. En dehors des alentours des sites de traitement, à notre connaissance aucune étude n'a été faite. Il est donc important de s'intéresser aux risques liés à la dispersion des métaux, due aux activités minières, par voie atmosphérique.

Les travaux de Chartier et Lansart en 2004 [69] établissent pour une mine à ciel ouvert, les principales étapes de l'activité génératrice de particules atmosphériques (Figure I.5).

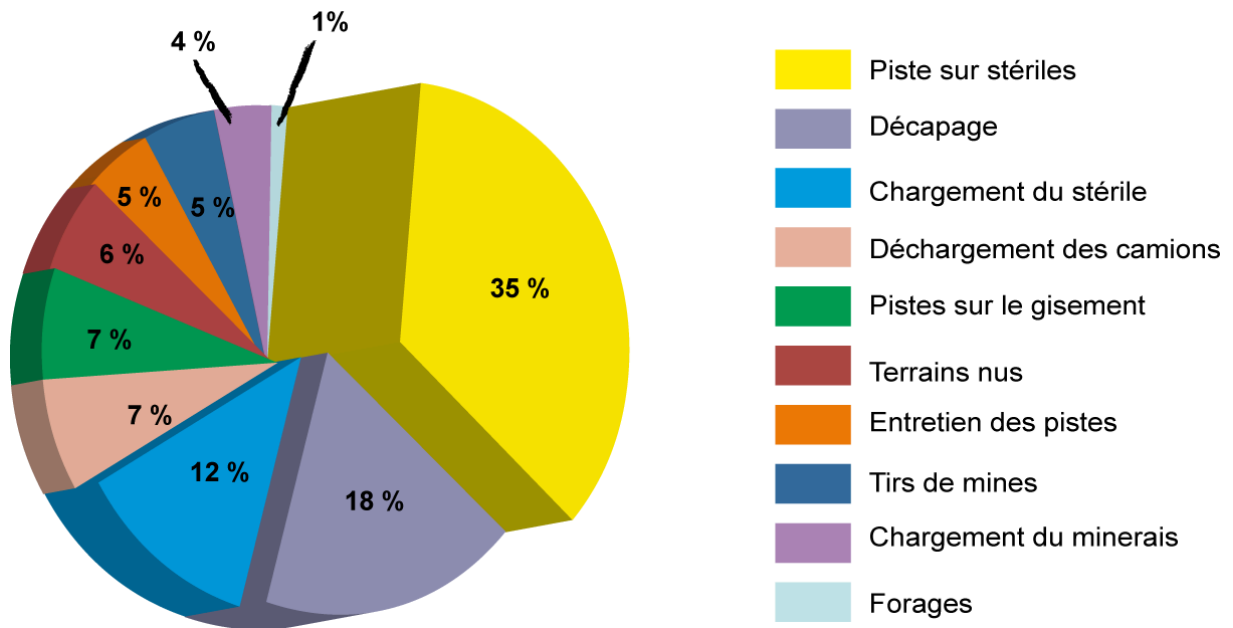


Figure I.5. Importance relative des différentes sources d'émissions de poussières lors de l'exploitation à ciel ouvert (Source Chartier et Lansiaart, 2004 [69])

Ce type de travail n'a pas été réalisé en Nouvelle-Calédonie, mais permet toutefois d'estimer que les quatre activités principalement responsables des émissions de poussières en contexte minier calédonien seraient alors :

- ✓ La circulation sur pistes des engins miniers (dumpers) de grande capacité. En effet, les dumpers, lors de déplacement de stériles, de minerais, etc., circulent sur l'étendue du site minier, ce qui génère par broyage et frottement du sol de fines particules qui seront remises mises suspension à leur passage,
- ✓ Le décapage de la végétation et des couches supérieures des sols pour atteindre les niveaux inférieurs riches en éléments métalliques exposent les terres dénudées aux dispersions aériennes (Figure I.6),



Figure I.6. Vues de sol dénudé du site minier de Bonini à Poro (Photographie : F.Monna)

- ✓ Les opérations de prospection (sondage, ouverture de piste), d'extraction (forage, dynamitage, concassage, tri, criblage, etc.), et de traitement du minerai génèrent aussi des poussières,
- ✓ Enfin le chargement et le déchargement par des tapis convoyeurs, pelles mécaniques, bennes basculantes remettent en suspension les fines particules lors de leur chute (Figure I.7).

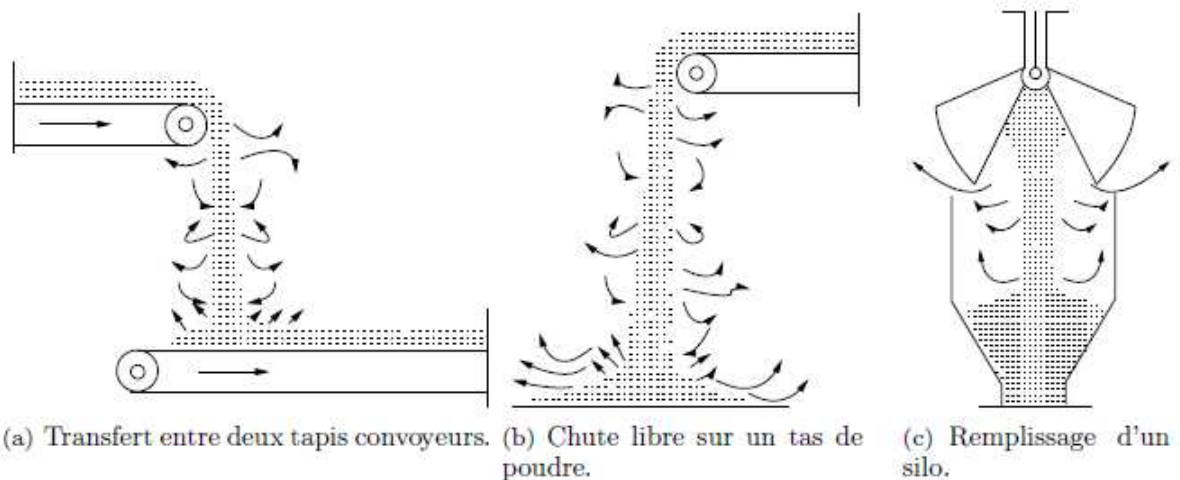


Figure I.7. Emission de poussière (Source : Ansart, 2007 [70])

Les usines de traitement du minerai par pyroméallurgie ou hydroméallurgie, ont mis en place des systèmes de filtration pour réduire leurs émissions de poussières lors des étapes de pré-séchage, calcination et fusion. Cependant, les étapes de déchargement du minerai, d'homogénéisation et du séchage sur site peuvent impliquer une remise en suspension des particules sur le site industriel.

### **I.5. Réglementations**

La dégradation de la qualité de l'air et les risques potentiels pour la santé que peuvent générer les particules atmosphériques, ont nécessité la mise en place d'une surveillance de la qualité de l'air à l'échelle mondiale, régit par différentes réglementations. La Nouvelle-Calédonie étant une collectivité territoriale sui generis, c'est-à-dire que la législation en vigueur sur ce territoire est composée de textes spécifiques au territoire et de textes métropolitains après une mention explicite d'applicabilité.

Ainsi, une partie du code de l'environnement national est applicable en Nouvelle-Calédonie notamment les volets sur les gaz à effet de serre. De même, certaines conventions ou protocoles internationaux, tel que la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, sont en vigueur en Nouvelle-Calédonie.

Néanmoins, en Nouvelle-Calédonie, ces dispositions ne sont pas toujours traduites en réglementations locales. Malgré l'existence de deux codes de l'environnement (Provinces Nord et Sud), aucun point de loi/décret local n'existe sur la composition ou sur les niveaux de particules atmosphériques autorisées. Le code minier [71], [72] impose toutefois la mise en place d'un plan de suivi environnemental. De plus les centres métallurgiques, installations classées pour la protection de l'environnement doivent suivre les préconisations de valeur seuil journalière de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et une valeur seuil annuel de  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  stipulées dans les arrêtés autorisant les sociétés à l'exploitation d'une usine de traitement de minerai de nickel. Contrairement aux arrêtés des sites de Valé et Doniambo, l'arrête 2009-71PN de l'usine du Nord (KNS) stipule une valeur seuil de recommandation et d'information de  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne sur 24 h et une valeur seuils d'alerte de  $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne sur 24 h (voir encadré 2 pour définition des valeurs seuils).

De plus, la Nouvelle-Calédonie dispose d'un organisme de surveillance de la qualité de l'air (Scal Air), membre du réseau des associations agréées de surveillance de la qualité de l'air. L'objectif de cette association est de mesurer et de surveiller la qualité de l'air grâce à

5 stations de mesures sur Nouméa et de l'usine Doniambo et 5 autres dans le sud (autour de l'usine de Valé), mais aussi de réaliser de la prévention sanitaire et environnementale. Les polluants suivis par Scal Air sont le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote, l'ozone, les particules en suspension PM<sub>10</sub> et les métaux (arsenic, cadmium, nickel, plomb et mercure). Les valeurs seuil de recommandation utilisées par Scal Air (Table I.1) sont celles des réglementations européennes et métropolitaines (Loi Laure).

**Table I.1. Valeurs seuil de recommandation suivies par Scal Air**

Polluant		Valeurs seuil de recommandation	Valeurs seuil d'alerte
Dioxyde de soufre		300 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire	500 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire sur 3 h consécutives
Dioxyde d'azote		200 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire	400 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire
Ozone		180 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire	240 µg/m <sup>3</sup> en moyenne horaire
PM <sub>10</sub>		50 µg/m <sup>3</sup> moyenne sur 24 h	80 µg/m <sup>3</sup> moyenne sur 24 h
		Valeur cible	
Métaux	Arsenic	6 ng/m <sup>3</sup> en moyenne annuelle	
	Cadmium	5 ng/m <sup>3</sup> en moyenne annuelle	
	Nickel	20 ng/m <sup>3</sup> en moyenne annuelle	
	Plomb	500 ng/m <sup>3</sup> en moyenne annuelle	
	Mercure	1000 ng/m <sup>3</sup> en moyenne annuelle (OMS)	

De plus, la Direction de l'Industrie, des Mines et de l'Energie de la Nouvelle-Calédonie (DIMENC), instruit les dossiers des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) et assure des missions de police, d'élaboration ou d'amélioration de réglementation dont le volet qualité de l'air. Depuis 2013, des groupes de travail en amont d'une réglementation sur la qualité de l'air propre à la Nouvelle-Calédonie a été initié par la DIMENC. Ainsi, des inventaires des émissions polluantes ont été réalisés en 2009 et en 2012 permettant de classer les émissions de polluants par grands secteurs professionnels (par exemple la mine, les transports, l'agriculture, etc.). Ce travail est toujours en phase de finalisation.

### Encadré 2 : Définitions des valeurs seuils

Seuil d'information et de recommandation : niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine de groupes particulièrement sensibles au sein de la population rendant nécessaires l'émission d'informations immédiates et adéquates et des recommandations pour réduire certaines émissions

Seuil d'alerte : niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé de l'ensemble de la population ou de dégradation de l'environnement justifiant l'intervention de mesures d'urgence

Valeur cible : niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère fixé dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine ou sur l'environnement dans son ensemble, à atteindre, dans la mesure du possible, dans un délai donné

## II. Toxicité et écotoxicité du nickel, chrome, cobalt et manganèse

Les particules atmosphériques générées par les activités minières calédoniennes sont issues de sols ultramafiques présentant de forte teneur en nickel, chrome, cobalt et manganèse dont les propriétés toxicologiques et écotoxicologiques sont plus ou moins déterminés.

### II.1. Le nickel

#### II.1.1. Toxicologie

Le nickel est un métal ubiquiste dans l'environnement. Chez l'Homme, il est souvent évoqué pour ses effets allergènes (dermatites de contact) provoquant de l'eczéma jusqu'à de la lichenification (processus de transformation de la peau qui prend un aspect évoquant certains lichens) [73]. Environ 10 % des femmes contre 2 % des hommes habitant un pays industrialisé sont touchés par cette allergie [74], [75]. Sunderman et al. (1989) [76] estimaient qu'environ 20 % du nickel inhalable est absorbé par les voies respiratoires, dont 30 % est déposé dans les poumons. De plus, entre 20 à 35 % du nickel retenu dans les poumons est absorbé dans le sang [77]. L'inhalation de fines particules enrichies en nickel peut provoquer des maladies respiratoires chroniques comme l'asthme, les bronchites; des rhinites hypertrophiques ;

jusqu'à des cancers des poumons et des cavités nasales [78]. Le Centre International de Recherche sur le Cancer (IARC) a d'ailleurs classé les composés de nickel et le nickel métallique respectivement, comme cancérogènes et peut-être cancérogènes pour l'Homme [79].

Entre 1 % et 30 % du nickel est ingéré par boisson ou nourriture. Cependant, quelles que soient les voies d'administration chez l'Homme, le nickel et ses dérivés sont peu stockés dans l'organisme, et sont majoritairement évacués dans les urines [80].

### II.1.2. Mobilité dans l'environnement

Dans les sols, la mobilité du nickel est influencée par le pH, la quantité de matière organique, la forme chimique (spéciation) du nickel, ou encore la proportion de particules fines. Dans les horizons superficiels, elle est principalement liée à la matière organique du sol, puisque la liaison nickel-ligand organique est très forte. Sa mobilité est donc fonction de la capacité de dissolution de la matière organique impliquée [81], [82].

La mobilité du nickel peut-être réduite d'un facteur 5 pour des pH supérieurs à 6,5 (Figure I.8) [83]. Le nickel est moins mobile dans des sols à pH basique. Les auteurs supposent qu'à pH acide le Ni sera plus fortement lié à la matière organique, en formant des complexes avec les acides humiques. A pH supérieur à 6, la capacité d'adsorption des oxydes de fer dans le sol devient plus forte, diminuant alors la solubilité du Ni.

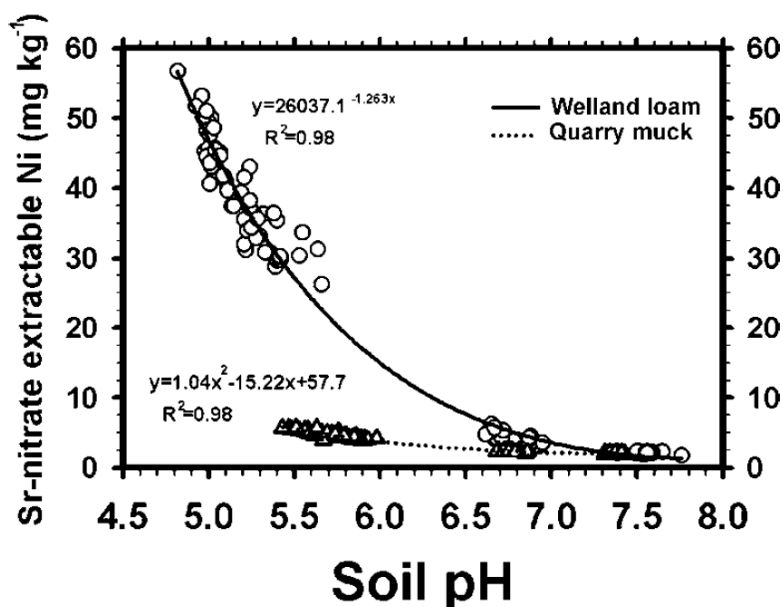


Figure I.8. Effet du pH du sol sur la concentration en nickel échangeable extrait avec 0,01M Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans deux sols différents (boue, terreau) [83]



### II.1.3. Ecotoxicologie

Les concentrations en nickel dans les végétaux dépendent de sa biodisponibilité dans les sols, de la nature du sol, du type de plante, des parties de la plante analysées. Ainsi dans les plantes les teneurs en nickel mesurées peuvent varier de 0,03 à 15 mg/kg sur sol pauvre en nickel, jusqu'à 1 000 mg/kg sur des sols plus nickélifères (type serpentine) [84]. Le caractère essentiel du nickel pour le métabolisme des plantes à faible concentration de Ni, de 0,01 à 5 mg/kg n'a pas été prouvé [85]. Le Ni serait impliqué dans la structure de l'uréase permettant l'hydrolyse de l'urée au niveau des feuilles empêchant ainsi la formation de nécroses. Lorsque les concentrations en Ni dans les sols varient de 10 à 100 mg/kg, il devient toxique pour la majorité des plantes [86]. Le mécanisme responsable de la toxicité du nickel chez les végétaux est mal connu, cependant à ces fortes concentrations une diminution de la croissance et la formation de chloroses ou de nécroses ont été observées [87]. Ainsi, une augmentation de la concentration en nickel dans les sols peut inhiber la croissance des racines, des feuilles, et perturber la photosynthèse et la transpiration [87], [88]. Cependant, en Nouvelle-Calédonie, certaines plantes sur sols ultramafiques ont développées des capacités d'hyper accumulation du nickel. Des teneurs en nickel comprises entre 10 et 100 mg/kg pour 60 % d'entre elles, et entre 100 mg/kg et 1 000 mg/kg pour 27 % d'entre elles ont pu être mesurées, dépassant les concentrations toxiques de la plupart des plantes [52].

On retrouve les métaux dans le milieu aquatique via un transport par les précipitations atmosphériques, le ruissellement des sols, l'érosion des sols, ou via des actions anthropiques (contamination par des rejets industriels, des populations, etc.). L'Institut National de l'Environnement et des Risques (INERIS) répertorie le nickel comme substance toxique pour la faune et la flore aquatique. A titre d'exemples, la dose létale médiane (DL50) à 96 h pour les crustacés est de 150 à 2 100 µg/L, pour les mollusques de 1 200 µg/L et pour les poissons de 38 000 à 95 000 µg/L. Les organismes aquatiques peuvent donc être impactés par une augmentation de la concentration du nickel en solution [74], [89]–[91].

Les niveaux mesurés dans les particules atmosphériques sont de l'ordre de 0,01 à 3 ng/m<sup>3</sup> dans les zones non polluées, de 3 à 30 ng/m<sup>3</sup> dans les zones urbaines et de 70 à 770 ng/m<sup>3</sup> dans les zones urbaines proches d'installation de traitement du nickel [74], [77]. Des valeurs toxicologiques de référence correspondant à la teneur dans l'air ambiant à laquelle un individu peut être exposé sans effet néfaste peuvent être recensées. The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) en 2005 [77] définit un niveau de risque minimal (MLR) par inhalation de 90 ng/m<sup>3</sup>, lié à une exposition chronique.

## II.2. Le chrome

Le chrome est présent dans l'environnement à des concentrations variant de 0,003 à 1100 ng.m<sup>-3</sup> dans l'air, et de 3 000 à 4 000 mg/kg dans les roches ultramafiques [86].

Le chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation, cependant le chrome trivalent (Cr<sup>III</sup>) et le chrome hexavalent (Cr<sup>VI</sup>) sont les plus stables dans les conditions naturelles. En première approximation, le Cr<sup>VI</sup> peut être considéré comme d'origine majoritairement anthropique, voire industrielle (chromage, alliage, colorants, etc.), alors que le Cr<sup>III</sup> prédominerait en milieu naturel [92].

### II.2.1. Toxicologie

Pour les hommes et les animaux, le chrome trivalent est un micronutriment essentiel pour le métabolisme des graisses, des protéines et du glucose. En effet, le chrome est un des principaux constituants du facteur de tolérance au glucose (FTG) participant au maintien d'un taux de sucre sanguin normal. Sa présence influence également certaines enzymes qui régulent la synthèse du cholestérol [86], [93]. Le Cr<sup>III</sup> est généralement peu soluble et présente une faible toxicité contrairement au Cr<sup>VI</sup>, considéré comme étant plus toxique que le chrome trivalent, et ce, quel que soit l'exposition (orale, cutanée, respiratoire) [94]. Katz et al. (1993) [95] ont montré que suite à une exposition aiguë, l'ingestion du chrome hexavalent est 10 à 100 fois plus toxique que celle du Cr<sup>III</sup>. Cette différence de toxicité peut être expliquée en partie par la capacité spécifique du Cr<sup>VI</sup> à traverser les membranes cellulaires [96], [97] car l'anion chromate (CrO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, est de structure proche de celle des sulfates ou des hydrogénophosphates, qui possèdent une mobilité intercellulaire. Cependant, le Cr<sup>VI</sup> est rapidement réduit en Cr<sup>III</sup> et lors de la réduction des radicaux libres sont formés. Ces derniers peuvent réagir avec des bases azotées de l'ADN, engendrant des mutations, endommageant ainsi l'ADN [98].

Le chrome s'accumule fortement dans les tissus pulmonaires (0,0001-1 mg/kg) mais également dans les autres organes vitaux tels que les reins, le foie et la rate [99]–[101]. 50 % du chrome absorbé est excrété par les urines et 5 % dans les fèces [102]. Cependant, l'ingestion d'une forte dose de chrome peut induire une insuffisance hépatique et rénale, de l'anémie, une dégradation musculaire, des anomalies dans la coagulation du sang voir des cancers de l'estomac [86], [94]. En 2008, l'ATSDR [94] a montré qu'il existe un lien de cause à effet entre l'inhalation du chrome et le cancer du poumon, sans néanmoins identifier la forme chimique du chrome impliquée. Des allergies de la peau ou de l'asthme peuvent être

dues à l'exposition à des composés contenant du chrome. Le chrome hexavalent est également connu pour ses effets mutagènes et génotoxiques. Le Centre International de Recherche sur le Cancer – IARC a classé, le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  comme cancérigène pour l'Homme (groupe 1) [103].

## II.2.2. Mobilité dans l'environnement

Dans les sols, la mobilité du chrome est influencée, comme le nickel, par la quantité de matière organique, la quantité de particules fines ou encore le pH, mais aussi par son état d'oxydation. Ainsi, le  $\text{Cr}^{\text{III}}$  n'est que faiblement mobile et uniquement à des pH inférieurs à 5,5. Au-delà sa précipitation le rend stable. Le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  est très soluble dans les sols à la fois acides et alcalins et n'est peu mobile que pour des pH proches de la neutralité (Figure I.9) [87].

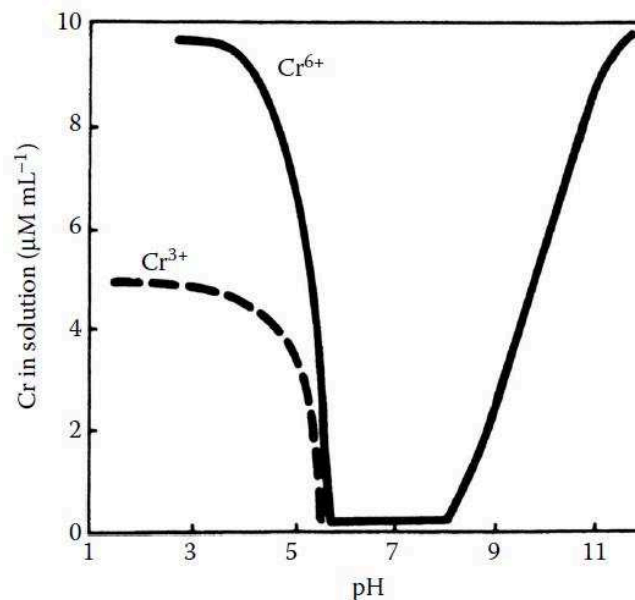


Figure I.9. Solubilité du chrome trivalent et hexavalent en fonction du pH [87]

Le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  peut être réduit en  $\text{Cr}^{\text{III}}$  par la matière organique (acide humique et fulvique) ou par la présence de sulfure ou d'ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  [104], [105]. En solution, la vitesse de réduction par la matière organique est fortement influencée par le pH. Wittbrodt et Palmer en 1996 [104] montrent qu'en présence de matière humique, et après diminution du pH de 6 à 2, le temps nécessaire à la réduction quasi totale ( $C/C_0$  tend vers zéro) est diminué d'un facteur proche de 1000. La vitesse de réduction est donc augmentée (Figure I.10).

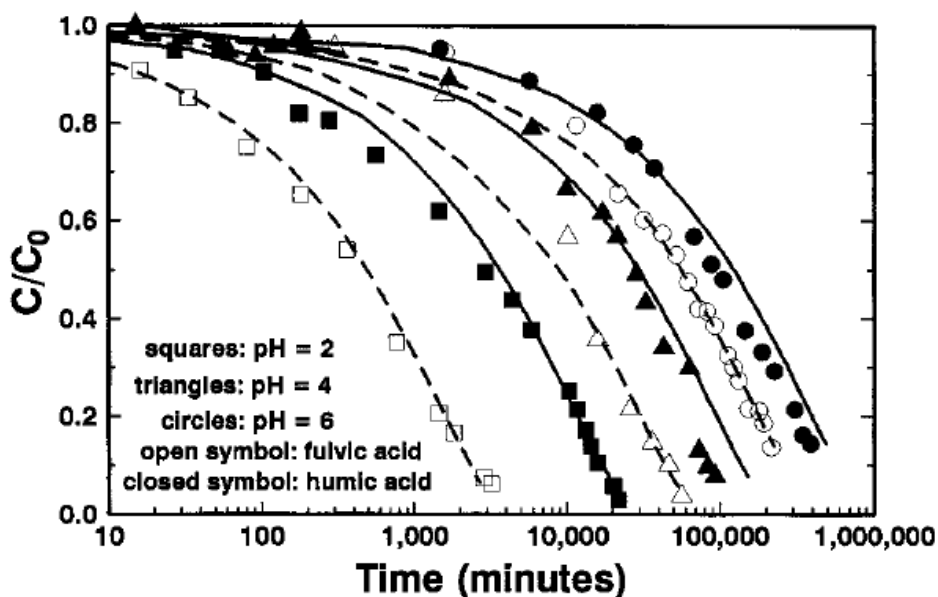


Figure I.10. Réduction du Cr(VI) par l'acide fulvique et l'acide humique à pH 2,4 et 6 [104]. C<sub>0</sub> concentration initiale en CrVI et C concentration en CrVI à un temps t de la réduction

### II.2.3. Ecotoxicologie

Comme le nickel, les concentrations en chrome dans les végétaux dépendent de sa biodisponibilité dans les sols, de l'espèce et de la partie de la plante étudiée. Ainsi des teneurs en Cr comprises entre 0,01 et 4 mg/kg ont été mesurées sur des plantes situées sur sol pauvre en chrome, alors que ces concentrations peuvent être supérieures à 1 000 mg/kg pour des feuilles de plantes prélevées sur des sols enrichis en Cr (type serpentine ou encaissant de gisement de chrome) [87], [106], [107]. Il n'y a pas de données permettant de démontrer clairement le caractère essentiel du chrome pour les plantes. Cependant, des concentrations de Cr allant de 1 à 10 mg par gramme de matière sèche dans les feuilles, ou de 5 à 100 mg/g dans le sol présentent un caractère toxique pour la plupart des plantes [93], [106]. Les symptômes visuels les plus communs de la toxicité du chrome pour les plantes sont un retard de croissance, un système racinaire peu développé, des feuilles frisées et décolorées, une chlorose des feuilles, etc. [108].

Le chrome après lixiviation des sols ou après le déversement d'eaux usées de certaines activités industrielles (tannerie, métallurgie, etc.) peut se retrouver dans les eaux de rivières. La toxicité du chrome va dépendre de facteurs biotiques (espèces considérées, l'âge du biotope, etc.) et abiotiques (température, concentration et état d'oxydation du chrome, pH, alcalinité, dureté de l'eau, etc.) [109]. Velma et al. (2009) [92] ont indiqué que les concentrations en chrome dans les branchies sont plus élevées que dans les autres organes. Mishra et Mohanty (2008) [110], Ahmed et al. (2013) [109] ont reporté des DL<sub>50</sub> à 96 h pour le Cr<sup>VI</sup> dans les poissons comprises entre 30 mg/L et 139,9 mg/L. Ces concentrations aigues

peuvent affecter les organes vitaux (branchies, rein, foie) des poissons, causant des dégénérescences ou des lésions de ces organes.

Les niveaux mesurés dans les particules atmosphériques de chrome total sont de l'ordre de 0,003 à 0,01 ng/m<sup>3</sup> dans les zones non polluées, de 1 à 1100 ng/m<sup>3</sup> dans les zones urbaines et industrielles [86]. L'ATSDR en 2012 [94] définit un MLR lié à une exposition sub-chronique de 300 ng/m<sup>3</sup> par inhalation de particule de Cr<sup>VI</sup>.

### **II.3. Le cobalt**

Le cobalt est présent naturellement dans les sols à des concentrations variant de 1 mg/kg à 500 mg/kg dans les terrains ultramafiques, les plantes et les animaux. Comme le cobalt, ses dérivés inorganiques (nitrate, chlorure, sulfate de cobalt) sont non volatils et présents sous formes particulières dans l'atmosphère.

#### **II.3.1. Toxicologie**

Le cobalt est essentiel pour l'Homme et la plupart des mammifères, comme constituant de la vitamine B<sub>12</sub> (cobalamine) qui contribue à la formation de la moelle osseuse et des globules rouges [111], [112]. Les principales voies d'absorption du cobalt sont les voies pulmonaires et digestives. Il a été estimé que moins de 50 % du cobalt ingéré avec les aliments est absorbé dans le tractus gastro-intestinal, et que 30 % d'oxyde de cobalt inhalé est absorbé dans le système respiratoire [113], [114]. De fortes concentrations en cobalt sont alors trouvées dans le foie, les reins et le cœur (respectivement 230 µg/kg, 50 µg/kg et 50 µg/kg) et les plus faibles dans le cerveau (5 µg/kg) [111], [115]. L'ingestion excessive de cobalt peut provoquer l'augmentation de la masse de globules rouges (polyglobulie), une cardiomyopathie, une hypothyroïdie, une insuffisance pancréatique, une hyperplasie de la moelle osseuse et certains types de cancer [116]. Tout comme le nickel et le chrome, le cobalt est aussi source de dermatites de contact, qui peuvent aller jusqu'à des papules érythémateuses (lésions en relief de la peau de couleur rouge) dans le cas de travailleurs d'usines métallurgiques [114], [115]. L'IARC a d'ailleurs classé le cobalt et les composés de cobalt comme pouvant être cancérogènes pour l'Homme [117].

### II.3.2. Mobilité dans l'environnement

Dans les sols, les facteurs tels que la concentration en matière organique, la granulométrie des particules du sol, la présence d'agent complexant, la teneur en eau, le ratio Eh/pH peuvent jouer un rôle dans la mobilité et donc la biodisponibilité du cobalt [87]. En effet, la réduction du potentiel d'oxydo-réduction et/ou une augmentation du pH du sol peuvent entraîner la solubilisation de cobalt précipité ou adsorbé [118]. La réduction du potentiel d'oxydo-réduction va jouer un rôle dans l'altération des minéraux d'oxyde de fer et de manganèse libérant le cobalt adsorbé. De même, une augmentation du pH va favoriser la sorption du cobalt sur/dans les oxydes de fer et/ou de manganèse (Figure I.11), diminuant la mobilité du cobalt.

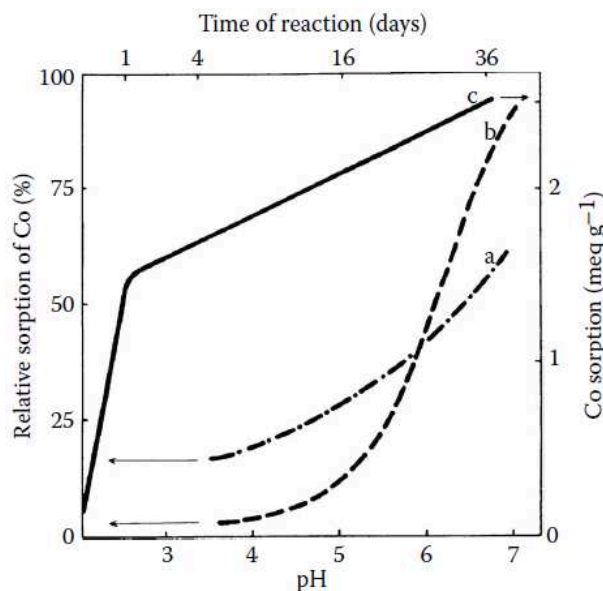


Figure I.11. Effet du pH sur la sorption du cobalt sur des nodules de Mn (a), goethite (b) et birnessite (c) [87]

De plus, le cobalt est plus facilement dissout lorsqu'il est lié à de la matière organique (acide humique) que sur des oxydes, facilitant ainsi la mobilité des complexes matières organiques-cobalt [119].

### II.3.3. Ecotoxicologie

Les concentrations en cobalt dans les végétaux dépendent des caractéristiques du sol (texture du sol, pH, potentiel redox, présence d'humus) et de la capacité des plantes à absorber le cobalt. Les teneurs en cobalt dans les plantes varient de 0,001 à 15 mg/kg pour celles présentes sur des sols pauvres en cobalt et de 2 500 à 17 700 mg/kg pour des végétaux prélevés sur des sols riches en cobalt. [86]. Le cobalt est essentiel pour la fixation de l'azote et

pour la croissance des microorganismes et des algues bleues. Concernant les végétaux supérieurs la participation du Co dans le métabolisme n'est pas totalement mise en évidence [120]. Les symptômes de l'excès de cobalt dans les plantes sont un blanchiment, la mort des extrémités des feuilles ainsi qu'une chlorose des nouvelles feuilles.

Le cobalt soluble,  $\text{Co}^{2+}$ , ne persiste pas longtemps dans l'environnement aquatique. Il est facilement absorbé par les matières organiques, par des hydroxydes de Fe-Mn et par les argiles [82], [114]. Cependant, les organismes aquatiques peuvent être impactés par la présence de cobalt [121]. Ainsi, la croissance des cyanobactéries peut-être réduite par une exposition aiguë à des concentrations de 5 à 20 mg/L de cobalt [122]. La concentration létale médiane (LC50) à 24-96 h des organismes d'eau douce est variable suivant les espèces considérées. La gamme est de 1,1 mg/L pour les puces d'eau à 330 mg/L pour les carpes (*Cyprinus carpio*) [123], [124]. Les organismes marins sont, semble-t-il, moins sensibles au cobalt avec des valeurs de LC50 à 96 h comprises entre 52 et plus de 1 000 g/L.

Les niveaux mesurés dans les particules atmosphériques sont de l'ordre de 0,0001 à 0,12 ng/m<sup>3</sup> dans les zones non polluées, de 0,13 à 7 ng/m<sup>3</sup> dans les zones urbaines et industrielles [86]. Des valeurs toxicologiques de référence correspondant à la teneur de produit dans l'air ambiant à laquelle un individu peut être exposé sans constat d'effet nuisible peuvent être recensées. L'ATSDR en 2004 [114] définit un niveau de risque minimal (MLR) par inhalation de 100 ng/m<sup>3</sup>, lié à une exposition chronique.

## **II.4. Le manganèse**

Le manganèse est présent naturellement dans les sols à des concentrations variant de 350 mg/kg à 2 000 mg/kg dans les sols ultramafiques, les plantes et les animaux.

### **II.4.1. Toxicologie**

Le manganèse est un oligo-élément essentiel chez les mammifères. Il est un constituant de l'arginase nécessaire à la production d'urée dans le foie. Il est impliqué dans l'assimilation de la vitamine B1 et E nécessaire à la croissance des os et à la prévention des défauts de coagulation sanguine. Une carence en Mn, bien que rare, a des effets négatifs sur la formation du squelette et sur le fonctionnement testiculaire [116]. Le manganèse ingéré ou inhalé est probablement concentré dans le cerveau et peut causer un manganisme (désordre

psychomoteur) [125]. Enfin, l'inhalation de particules enrichies en manganèse affecte les muqueuses nasales, et peut induire des maladies respiratoires (bronchites, pneumonies) [116].

#### **II.4.2. Mobilité dans l'environnement**

Dans les sols, la solubilité du manganèse est fortement influencée par la variation du pH, du potentiel redox et par de la composition chimique du sol. La présence d'oxydes/hydroxydes, de complexes organiques diminue la solubilité du manganèse [126]. A faible valeur de pH ou du potentiel redox, la réduction des oxydes insolubles de manganèse est favorisée, ce qui le rend plus mobile. La biodisponibilité et la solubilité du manganèse sont donc généralement faibles dans des sols ayant un pH supérieur à 7 et une teneur en matière organique élevée, et à l'inverse élevée dans les sols acides, à faible teneur en matière organique [87], [127].

#### **II.4.3. Ecotoxicologie**

Le manganèse est un oligoélément essentiel pour les plantes car il intervient pour la synthèse chlorophyllienne et contrôle de l'activité microbologique des sols. Dans la plupart des plantes, une carence en Mn n'apparaît que pour des concentrations inférieures à 15 à 25 mg/kg, tandis que les concentrations toxiques sont plus variables suivant les espèces et les concentrations dans les sols. Dans la plupart des plantes, des concentrations supérieures à 400 mg/kg sont toxiques, mais des concentrations allant jusqu'à 1 000 mg/kg ont pu être reportées dans des plantes résistantes qui ont développé des mécanismes d'adaptation [87]. En Nouvelle-Calédonie, 20 % des espèces sur terrains miniers peuvent présenter des concentrations en manganèse supérieures à 0,1 %, ce que l'on considère comme plante hyperaccumulatrice [52].

Les niveaux mesurés dans les particules atmosphériques sont de l'ordre de 0,004 à 0,02 ng/m<sup>3</sup> dans les zones non polluées, de 50 à 900 ng/m<sup>3</sup> dans les zones urbaines et industrielles [86]. L'ATSDR en 2012 [128] définit un niveau de risque minimal (MLR) par inhalation de 40 ng/m<sup>3</sup>, lié à une exposition chronique.



### **III. Estimation de la connaissance de la biodisponibilité des éléments métalliques pour l'évaluation des risques**

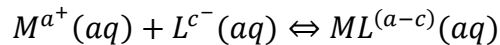
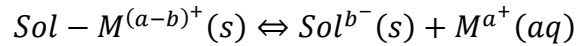
#### **III.1. Définition de la biodisponibilité**

La fraction biodisponible représente d'après la norme ISO 11074 [129], la « proportion possible pour des substances chimiques présentes dans le sol d'être absorbées ou métabolisées par un récepteur humain ou écologique, ou d'être disponibles pour une interaction avec les systèmes biologiques ». Il est bien connu que le dosage des concentrations totales d'un élément métallique n'est pas suffisant pour évaluer sa mobilité, sa réactivité ainsi que sa biodisponibilité et sa toxicité dans l'environnement. Il est cependant nécessaire d'identifier la forme chimique sous laquelle il se trouve (spéciation) ou la phase porteuse, et les conditions physico-chimiques du milieu [130]–[133]. La mesure des concentrations totales des éléments métalliques ne fournit pas une donnée suffisante pour évaluer les risques de transfert dans les différents compartiments de l'environnement.

De plus, la granulométrie, la composition chimique ou encore la minéralogie des échantillons ont un effet sur la mobilité des éléments métalliques. En diminuant la taille des particules, la surface spécifique de ces dernières augmente [134], la surface de contact liquide-solide augmente et les réactions liquide-particules sont plus importantes. Yu et al. (1994) [35] montrent ainsi que dans les fractions argile et limon (particules inférieures à 0,05 mm) la quantité de métaux extraits par des extractions cinétiques à l'EDTA est plus importante que dans la fraction sableuse (particules comprises entre 0,05 mm et 2 mm). D'autre part, Molina et al. (2013) [135], observent une différence de biodisponibilité du zinc dans des particules de zinc de phases minérales différentes (hydrozincite, hémimorphite, zincite, smithsonite et sphalérite).

Les métaux peuvent être transférés de la phase liquide vers la phase solide et inversement par échange ionique, adsorption, complexation avec la matière organique ou précipitation et co-précipitation. Différentes procédures basées sur des extractions chimiques ont été mises au point pour déterminer la mobilité des éléments traces dans les sols et/ou les sédiments. Les capacités de complexation et d'échange ionique des réactifs utilisés détermineront donc l'extractibilité/solubilité des métaux dans les sols qui fournira alors une estimation de leur fraction biodisponible. La stabilité des interactions métaux-site de fixation va dépendre de constantes de dissociation et de constantes d'association. L'ajout d'un réactif

dans la solution de sol peut augmenter le processus de dissociation. L'extraction des éléments métalliques dépendra alors des constantes de stabilité métal-réactif et de la constante de dissociation du métal-sol. En effet, la réaction possible entre le métal-sol (Sol-M) et un réactif (L), formant un complexe métal-réactif (ML) peut être :



### III.2. Méthodes d'estimation de la biodisponibilité

#### III.2.1. Les extractions simples ou sélectives

Les extractions simples consistent à utiliser un unique extractant, pour évaluer un mécanisme de libération particulier, comme la désorption, en augmentant la salinité ou la complexation par compétition d'agents organiques. Quatre types de réactifs ont principalement été utilisés lors d'extractions simples : l'eau pure, les acides dilués, les solutions salines et les complexants (Table I.2). Cependant les protocoles expérimentaux sont divers et le temps de mise en solution, les concentrations de la solution extractante, le rapport solide/liquide, etc., sont variables selon les protocoles [136].

L'extraction à l'eau déionisée simulerait les conditions naturelles de lixiviation du sol. Cependant comme cette fraction est constituée des métaux les plus mobiles, les fractions extraites sont très faibles [137].

Les acides forts sont souvent utilisés pour déterminer les quantités totales de métaux contenus dans les sols. Par contre, l'évaluation de la fraction biodisponible peut être réalisée à l'aide d'acides dilués comme l'acide acétique, l'acide chlorhydrique ou le mélange de divers acides. Les acides dilués dissolvent les éléments traces associés à plusieurs fractions :

- les éléments métalliques sous forme d'ions libres ou fixés aux particules par des liaisons faibles représentent les éléments échangeables,
- les éléments adsorbés et/ou associés aux carbonates,
- les éléments complexés avec des oxydes-hydroxydes métalliques tels que les oxydes de fer et de manganèse,
- et enfin les éléments complexés par des sulfures ou par des substances organiques (soluble, solide ou dans des organismes vivants).

Table I.2. Extractants les plus souvent utilisés dans les extractions simples, d'après Rauret et al. (1998) [138]

Groupe	Extractant
Extraction acide	HNO <sub>3</sub> 0,43–2 mol.l <sup>-1</sup> Eau régale HCl 0,1–1 mol.l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOH 0,1 mol.l <sup>-1</sup>  Melich 1: HCl 0,05 mol.l <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,0125 mol.l <sup>-1</sup>
Solution saline tamponnée	NH <sub>4</sub> -acetate, acide acétique tamponnée à pH 7 ; 1 mol.l <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> -acetate, acide acétique tamponnée à pH 4,8 ; 1 mol.l <sup>-1</sup>
Solution saline	CaCl <sub>2</sub> 0,1 mol.l <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub> 0,05 mol.l <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub> 0,01 mol.l <sup>-1</sup> NaNO <sub>3</sub> 0,1 mol.l <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1 mol.l <sup>-1</sup> AlCl <sub>3</sub> 0,3 mol.l <sup>-1</sup>
Complexant	EDTA 0,01–0,05 mol.l <sup>-1</sup> à différent pH DTPA 0,005 mol.l <sup>-1</sup> + TEA 0,1 mol.l <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub> 0,01 mol.l <sup>-1</sup> Melich 3: CH <sub>3</sub> COOH 0,02 mol.l <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> F 0,015 mol.l <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 0,013 mol.l <sup>-1</sup> EDTA 0,001 mol.l <sup>-1</sup>

Les extractions aux acides dilués se montrent cependant, trop agressives et peu discriminantes pour identifier les différentes spéciations sous lesquelles les éléments traces sont présents dans le sol.

Les solutions salines permettent d'extraire les métaux solubles, facilement échangeables et adsorbés non spécifiquement. Les solutions principalement utilisées sont des solutions de chlorures de calcium, de baryum ou d'aluminium ainsi que des nitrates de sodium, de calcium ou d'ammonium, ou encore l'acétate d'ammonium [136], [139]. Les concentrations varient selon les protocoles de 0,01 M à 1 M [138]. Parmi les solutions salines, le chlorure de calcium est beaucoup utilisé pour déterminer la biodisponibilité du cadmium, du zinc et du nickel. A des concentrations de 0,01 M, le pH du sol est peu modifié lors de l'extraction et d'autre part les ions calcium facilitent le déplacement des ions fixés sur le complexe argilo-humique (réaction d'échange). Afin d'éviter la complexation des ions chlorures avec les métaux, des solutions de nitrates sont aussi employés [136].

Les complexants organiques tels que l'acide éthylène diaminotétraacétique (EDTA) et l'acide diéthylène triaminepentaacétique (DTPA) sont utilisés pour leur capacité à mettre en solution les éléments métalliques échangeables ou complexés aux matières organiques ou adsorbés sur les hydroxydes du sol. En France, deux normes AFNOR (Association Française de NORmalisation) proposent de déterminer les teneurs en Cu, Zn, Fe et Mn assimilables par les végétaux par des extractions à l'EDTA ou au DTPA [140], [141]. L'EDTA et le DTPA sont des complexants forts, non spécifiques, formant des complexes stables sur un large éventail de pH. Alors que les concentrations extraites peuvent être en corrélation avec l'absorption des métaux [142], ils peuvent cependant être susceptibles de surévaluer les teneurs réellement biodisponibles pour les organismes [139]. Lebourg et al. (1996) [136] supposent que les composés organiques extraits par l'EDTA agissent par la suite comme complexant augmentant la mise en solution des éléments métalliques (tels que Cu et Pb). L'EDTA permet donc d'évaluer la fraction potentiellement biodisponible dans le sol [137]. En Nouvelle-Calédonie, l'Huillier et al. (1996) [143] démontrent que les concentrations en Ni mesurées dans les racines des tomates et des aubergines cultivées in situ, sont corrélées à la fraction extraite au DTPA Figure I.12.

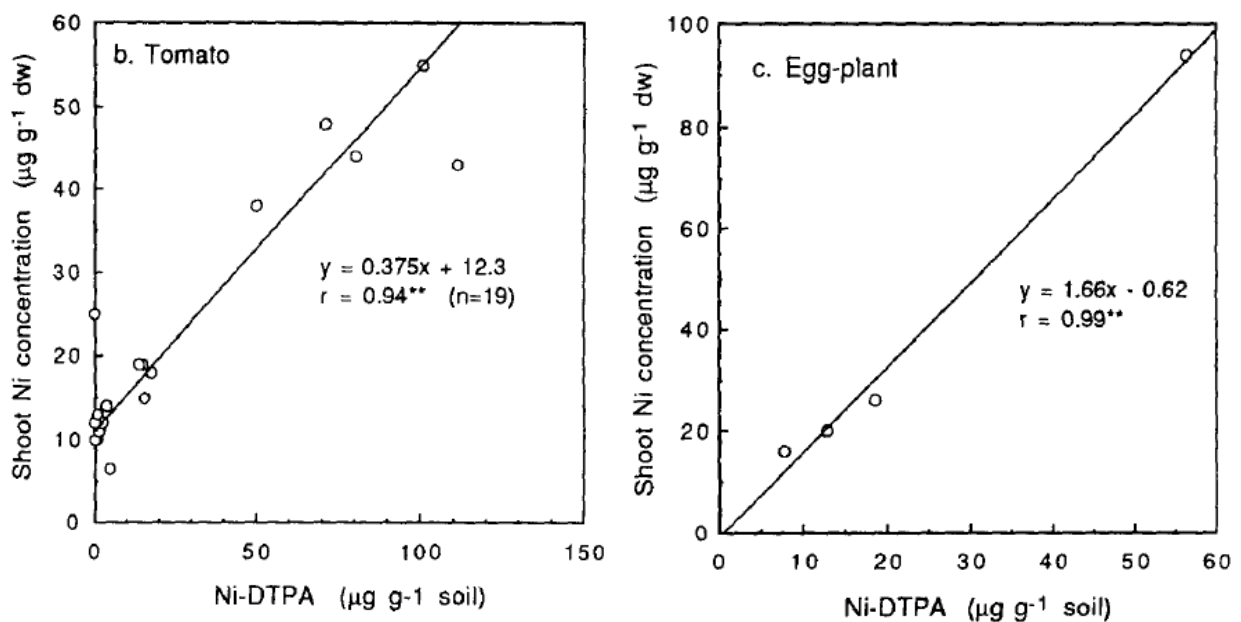


Figure I.12. Corrélations entre les concentrations de Ni extrait au DTPA (biodisponible) et dans les pousses de tomates et d'aubergines [143]

Toutefois dans certains cas, aucune corrélation entre les concentrations dans les plantes et les concentrations biodisponibles (acide acétique) ni totales n'est observées [144] (Figure I.13). En effet, les métabolismes des organismes (végétaux ou animaux) absorbent

différemment les contaminants, ce qui peut ne représenter qu'une part réduite de la fraction biodisponible.

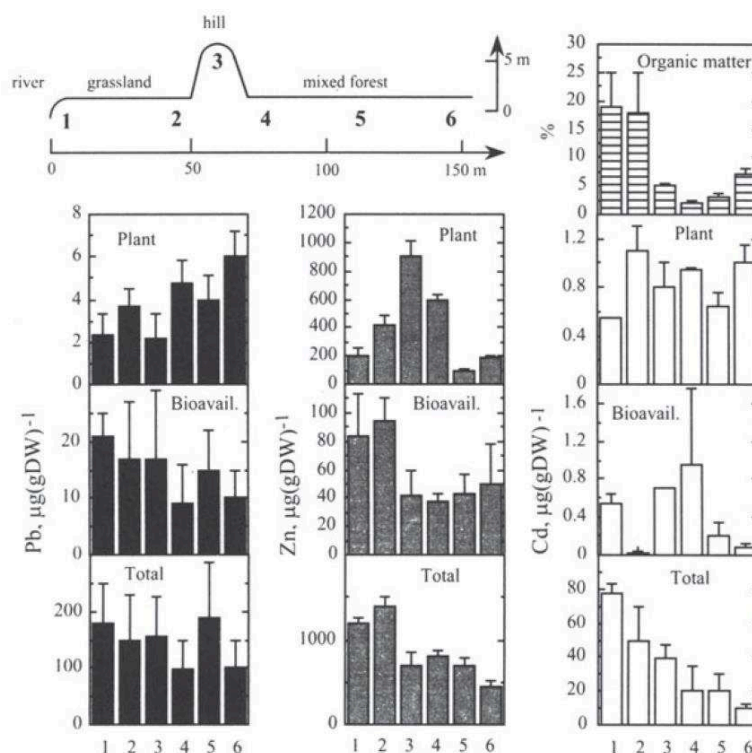


Figure I.13. Concentrations en Pb, Zn et Cd totale dans les sols, biodisponible (acide acétique) et dans les pousses de plantes [144]

### III.2.2. Les extractions séquentielles

Les procédures d'extractions séquentielles peuvent être considérées comme une succession d'extractions simples utilisant des réactifs chimiques de force croissante, afin d'extraire les métaux dans les différentes phases minérales ou organiques d'un sol. Ces fractions sont cependant souvent rattachées à des « classes » du sol. Le premier protocole mis au point par Tessier en 1979 [23], distingue 5 fractions ciblées par les réactifs : soluble-échangeable, adsorbée et/ou liée aux carbonates, réductible (oxyde de fer ou manganèse), liées aux matières organiques et aux sulfures et enfin résiduelle. Depuis, ce protocole a été légèrement adapté par différents auteurs [28], [138], [145], [146] (Table I.3).

Cependant, cette technique fait l'objet de nombreuses critiques liées :

- au manque de sélectivités des réactifs par rapport à une phase cible donnée. Par exemple, le réactif peut dissoudre plusieurs phases minérales en même temps [28],
- à la ré-adsorption des éléments solubilisés par d'autres phases solides de la matrice, entraînant une sous-estimation de la fraction soluble,

- à la multiplicité des réactifs utilisés et/ou du mode opératoire qui influencent les résultats des extractions, limitant les comparaisons des résultats entre les études,
- à la condition d'équilibre atteinte dans ces expérimentations, qui l'est rarement dans les conditions environnementales qui sont toujours dynamiques [127]. La pertinence écotoxicologique de l'information est donc contestable.

Les extractions séquentielles font toujours à ce jour l'objet d'une littérature abondante. Mais au regard de l'importance de la dynamique de solubilisation des éléments métalliques dans tous les processus de transfert d'un compartiment à l'autre, il a paru important de considérer une voie tenant compte des paramètres cinétiques de solubilisation des éléments métalliques.

Table I.3. Exemples d'extractions séquentielles

Méthode	1	2	3	4	5
Tessier et al. [23]	MgCl <sub>2</sub> 1 mol.l <sup>-1</sup> (pH 7)  échangeable	NaOAc 1 mol.l <sup>-1</sup> (pH 5)  carbonates	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,04 mol.l <sup>-1</sup> 25 % HOAc  oxydes de Fe/Mn	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 mol.l <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> OAc  matières organiques + sulfure	HF/HClO <sub>4</sub>  Phase résiduelle de silicate
Fernández et al. [147]	NaCl 1 %  Soluble + échangeable	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,04 mol.l <sup>-1</sup> 25 % HOAc  Carbonates + oxydes		HNO <sub>3</sub> 0,02 mol.l <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 % + NH <sub>4</sub> OAc 3.2 mol.l <sup>-1</sup> matières organiques	HNO <sub>3</sub> /HCl/H <sub>2</sub> O  résiduelle
Meguelli [148]	BaCl <sub>2</sub> 1 mol.l <sup>-1</sup> (pH 7)  échangeable	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 mol.l <sup>-1</sup> + HNO <sub>3</sub>  matières organiques + sulfures	NaOAc 1 mol.l <sup>-1</sup> (pH 5)  carbonates	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,1 mol.l <sup>-1</sup> 25 % HOAc  oxydes de Fe/Mn	Calcination + HF/HCl  Phase résiduelle de silicate
BCR [149]	HOAc 0,1 mol.l <sup>-1</sup>  carbonates	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,1 mol.l <sup>-1</sup> (pH 2)  oxydes de Fe/Mn	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 mol.l <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> OAc 1 mol.l <sup>-1</sup> (pH 5)  matières organiques + sulfures		

### III.2.3. Les extractions cinétiques

La biodisponibilité des ions métalliques dépend non seulement de leurs concentrations dans les sédiments ou sol (réservoir initial), mais aussi de leur capacité à s'en libérer pour transiter dans l'environnement. Les réactions dans l'environnement étant rarement à l'équilibre, des méthodes permettant de quantifier les cinétiques des réactions ont été développées. Ces nouvelles approches [27], [150], [151] sont basées sur l'étude, au cours du temps, de solubilisation des métaux d'un sol ou sédiment par un réactif chimique unique. Le réactif le plus souvent utilisé est l'EDTA mais ceux des extractions classiques (nitrate, citrate ou chlorure d'ammonium, acide nitrotriacétique) peuvent aussi être utilisés, le choix de l'extractant dépendant de l'information recherchée. On suit ainsi l'évolution de la fraction solubilisée au cours du temps des métaux [27], [35]. Les extractions cinétiques pour un extractant donné, permettent d'obtenir deux types d'informations : 1) la proportion de métal extrait par rapport à sa concentration totale dans l'échantillon et, 2) le comportement cinétique de solubilisation du métal en présence de l'extractant choisi. Différents modèles cinétiques ont été utilisés pour modéliser les extractions cinétiques comme les équations empiriques (équation d'Elovich ou équation à deux constantes), le modèle de diffusion ou le modèle de réactions multiples de premier ordre. L'équation à deux constantes ou l'équation d'Elovich sont souvent employés pour modéliser les données cinétiques. L'équation à deux constantes décrite par Kuo et Mikkelsen (1980) [152] peut s'écrire :

$$C = At^B$$

Tandis que l'équation d'Elovich [153] s'écrit :

$$\frac{dC}{dt} = ae^{-b}$$

Dans ces deux équations C représente la concentration en métal extrait, t le temps et A, B, a et b des constantes. L'équation à deux constantes permet une bonne corrélation entre les données expérimentales et la régression contrairement à l'équation d'Elovich (Figure I.14). Cependant, la signification des constantes obtenues par les équations empiriques, n'est pas explicite [31], [35], mais ces équations permettent des prédictions de quantités de métaux extraites à des temps non étudiés.

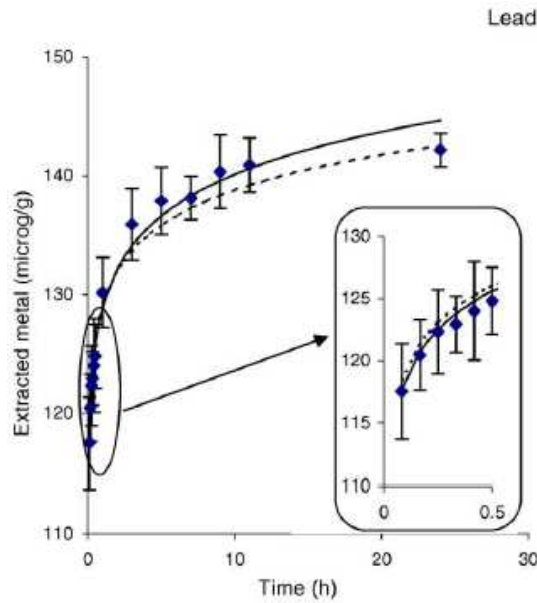


Figure I.14. Régression de la courbe d'extraction du Pb à 0,05 M d'EDTA dans des sédiments de lagon côtier, avec les équations à deux constantes (trait plein) et équation d'Elovich (pointillé), d'après Fangueiro et al. (2005) [31]

Le modèle de diffusion suppose que la réaction de complexation du métal est rapide. L'étape limitante n'est donc pas la réaction de complexation mais la diffusion du complexe à l'intérieur des particules. Le modèle est basé sur la seconde loi de diffusion de Fick [154] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

Où C est la concentration de l'élément qui a diffusé, D est le coefficient de diffusion, r le rayon de la particule et t le temps. Selon Crank (1975) [154], la quantité totale  $M_t$  du complexe étudié entrant ou sortant d'une sphère de rayon a au temps t est donnée par:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right)$$

Où  $M_\infty$  correspond à la quantité complexe étudié qui entre ou qui sort de la sphère de rayon a après un temps infini.

Bien que ce modèle ait une signification physico-chimique claire, la modélisation des données des extractions cinétiques ne donne des résultats satisfaisants que pour des temps courts. En effet, dans l'exemple de la Figure I.15, l'extraction cinétique du plomb à différentes concentrations d'EDTA dans des sédiments de rivière n'a pu être modélisée que pour des temps inférieurs à 5 h.



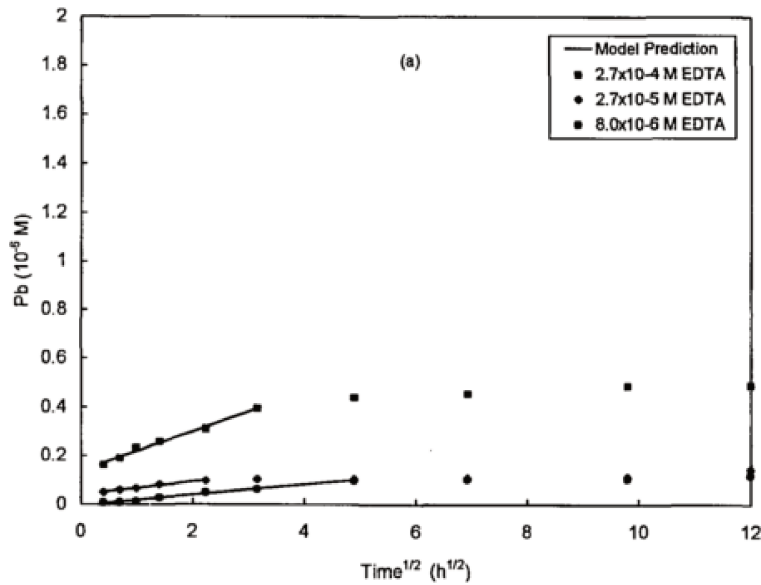


Figure I.15. Régression de la courbe d'extraction du Pb à différentes concentration d'EDTA avec le modèle de diffusion, d'après Lin et Chen, 1998 [155]

Le modèle de réactions multiples de premier ordre a une signification physico-chimique claire, et la modélisation s'ajuste le plus souvent pour toute la durée d'une expérience de 24 h [31]. L'hypothèse faite dans ce modèle est qu'à chaque réactions de premier ordre correspond une réaction de solubilisation associée à un compartiment de sol.

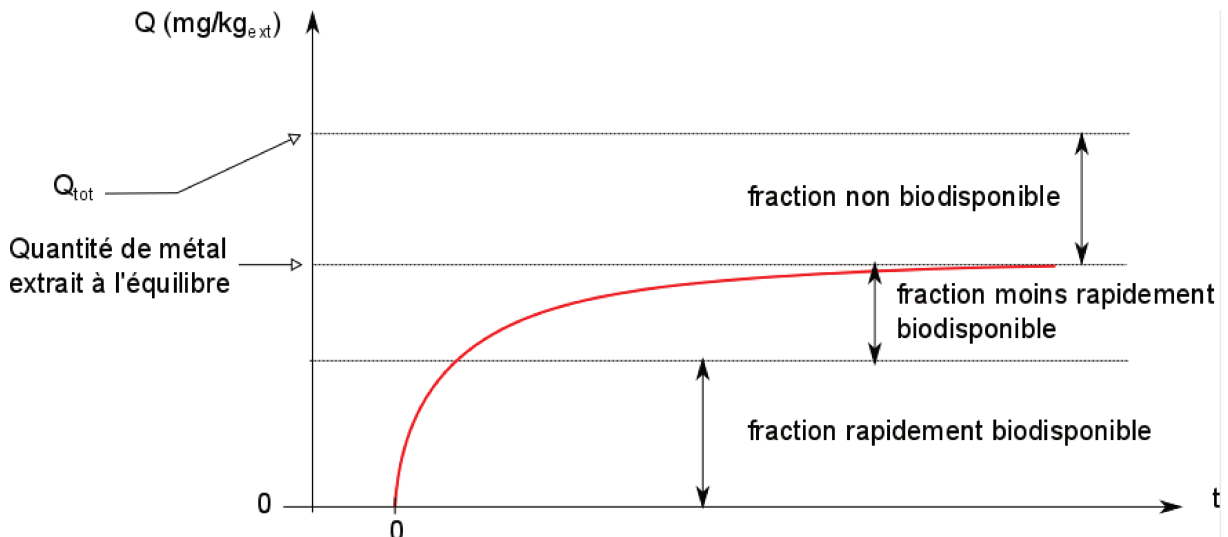


Figure I.16. Différentes fractions déterminées après modélisation par des réactions du premier ordre de l'extraction cinétique

Fangueiro et al. (2005) ont montré que deux réactions du premier ordre pouvaient être utilisées, ce qui permet de définir trois fractions : 1) une rapidement extraite, 2) une lentement extraite et 3) une non biodisponible (non extraite avec le réactif) [31], Figure I.16.

On suppose que les réactions ont lieu simultanément mais ce n'est que lorsque la réaction rapide est presque achevée que la réaction moins rapide est visible [35]. De

nombreux auteurs considèrent que la somme des métaux extraits dans ces deux fractions représentent une estimation de la fraction potentiellement biodisponible dans les sols et sédiments [34]. Plus de détails sur les extractions cinétiques sont développés dans la partie III.III.

Les extractions cinétiques permettant d'atteindre à la fois des informations sur des fractions potentiellement biodisponibles et leur constante cinétique, dans cette étude l'utilisation des extractions cinétique a été privilégié.

## IV. Dispersion des éléments métalliques dans l'atmosphère

### IV.1. Définitions et mode de dispersion des poussières dans l'atmosphère

Les poussières atmosphériques sont des mélanges complexes de substances organiques et inorganiques, formés dans un milieu gazeux, qui peuvent être solides (ex : poussières) et/ou liquides (ex : eau en suspension) (Table I.4).

Table I.4. Différents types de particules en suspension

Liquide	Liquide/Solide	Solide
Brouillard Buée	Smog Fumée	Poussière Fume

La taille de ces particules est de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^2$   $\mu\text{m}$  de diamètre. Il est commun de les nommer PM, d'après le terme anglo-saxon « Particulate Matter », et d'associer la valeur du diamètre de la particule (par exemple  $\text{PM}_{10}$ , pour les particules atmosphériques de diamètre moyen inférieur à 10  $\mu\text{m}$ , encadré 3).

### Encadré 3 : Définition de PM<sub>10</sub>

De nombreuses définitions sont employées pour définir le terme PM<sub>10</sub>:

- « Particules de diamètre inférieur ou égal à 10 µm » selon l'OMS
- « Particules de diamètre moyen de 10 µm » selon Janssen 1998 [205]
- « Particules traversant une entrée sélective en taille de particules, avec une efficacité de coupure de 50 % pour un diamètre aérodynamique<sup>1</sup> de 10 µm »  
Norme EN 12341 [206]
- correspondant à la «convention thoracique» tel que défini dans la norme ISO 7708: 1995, l'article 6 [156]

Il existe plusieurs critères de classification des particules :

1. Suivant le diamètre des particules : 3 « types » de particules sont distinguées, les ultrafines avec un diamètre inférieur à 0,1 µm, les fines de diamètre inférieur à 2,5 µm et les grossières de diamètre compris entre 2,5 et 10 µm. Cette classification est souvent reprise dans les études environnementales et épidémiologiques (Figure I.17).
2. Suivant la capacité à pénétrer dans le système respiratoire, où l'on distingue les fractions inhalables, thoraciques ou alvéolaires (Figure I.18). Cette classification est souvent adoptée par les toxicologues.

La norme ISO 7708 [156] définit la fraction thoracique et alvéolaire comme étant les fractions massiques des particules inhalées pénétrant respectivement au-delà du larynx et dans les voies aériennes non ciliées (Figure I.18, Figure I.17 C). Chez les populations à risques (enfant et adultes atteints de maladies respiratoires), les particules inférieures à 2,5 µm sont davantage susceptibles de pénétrer jusqu'aux alvéoles. Ainsi, les particules de diamètres inférieurs à 2,5 µm définissent la fraction alvéolaire, et les particules inférieures à 10 µm la fraction thoracique.

3. Suivant leurs origines, on distingue les particules primaires c'est-à-dire les particules non modifiées depuis leur source émettrice et les particules secondaires qui sont

---

<sup>1</sup> Le diamètre aérodynamique d'une particule est égal au diamètre d'une sphère de masse volumique de 1g/cm<sup>3</sup> possédant la même vitesse terminale de chute que la particule considérée. Ce diamètre est déterminé par la taille réelle de la particule, sa masse volumique et un coefficient de forme aérodynamique.

issues de réactions dans l'atmosphère entre des précurseurs gazeux tels que les oxydes de soufre  $\text{SO}_x$ , d'azote  $\text{NO}_x$  et de carbone  $\text{CO}_x$ , etc. et les particules remises en suspension.

4. Suivant leur mode de formation, on distingue trois grands modes (Figure I.17). Le premier mode, dit de nucléation et d'Aitken, regroupe les particules de diamètres inférieurs à  $0,08 \mu\text{m}$  qui se forment par condensation des vapeurs chaudes dans l'atmosphère (nucléation). Dans le second mode, les particules atmosphériques de tailles supérieures à  $0,1 \mu\text{m}$ , qui du fait de leur mouvement thermique et/ou brownien, entrent en collision. Lors de ces collisions, les particules peuvent s'agréger par condensation de gaz sur des particules ou coagulation de particules issus de la nucléation. La coagulation ou la condensation augmentent la taille moyenne des particules et diminuent ainsi le nombre de particules de petites tailles. Enfin, le mode grossier, regroupe les particules primaires essentiellement de taille supérieure à  $2,5 \mu\text{m}$ . Ces particules sont le plus souvent issues de processus mécaniques du vent ou de la pluie.

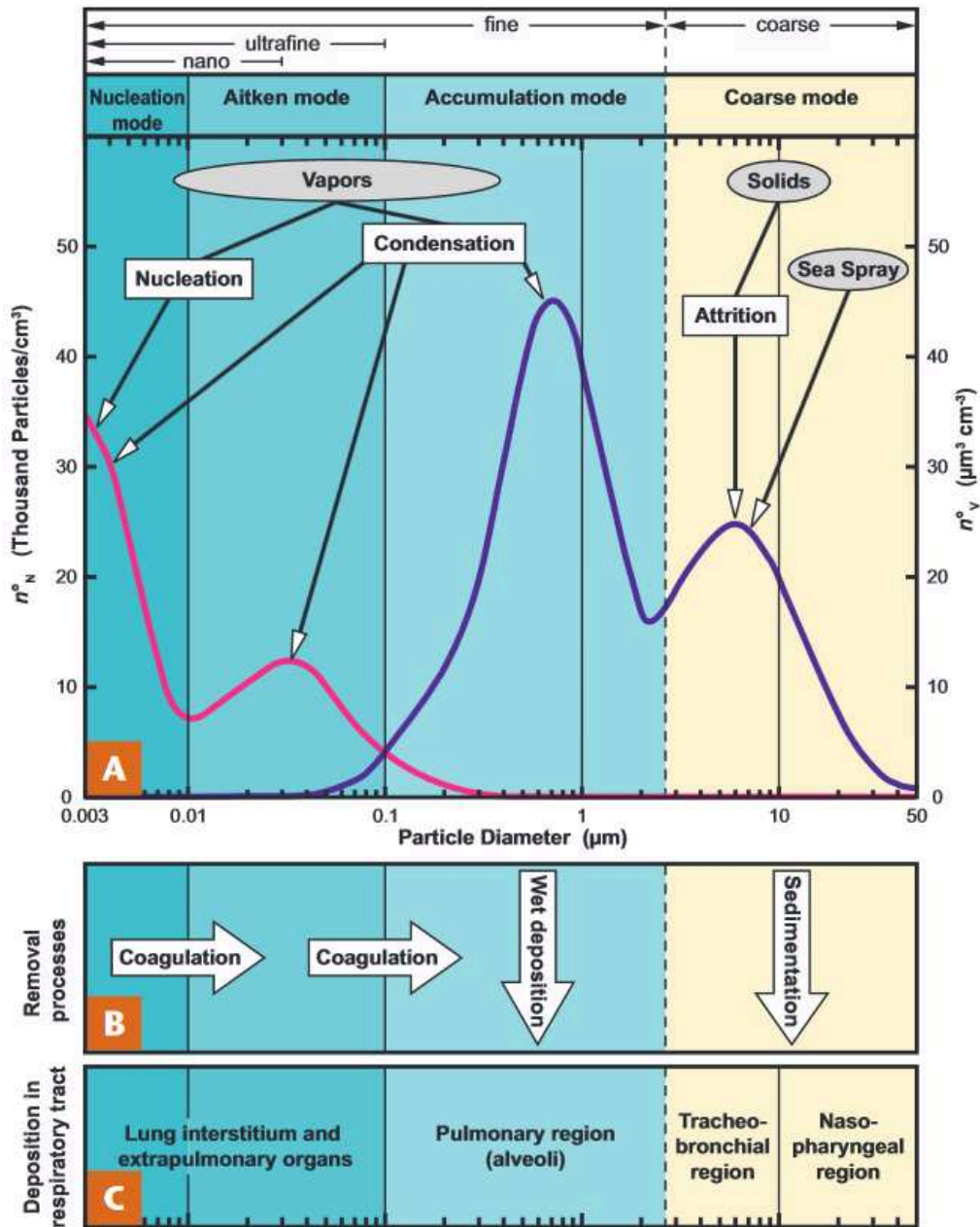


Figure I.17. Synthèse des différentes classifications [157]

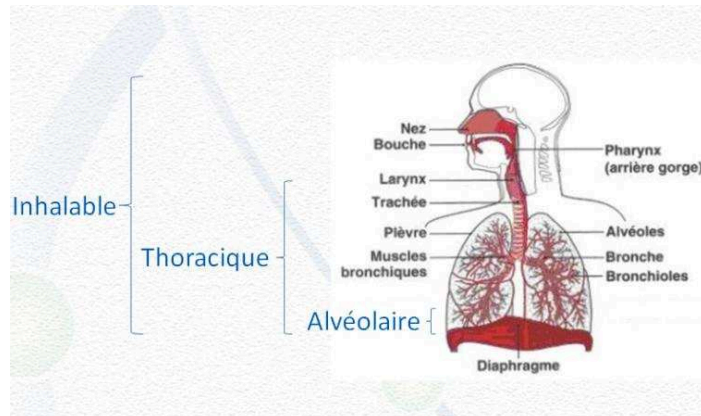


Figure I.18. Définition des fractions inhalables, thoraciques et alvéolaires

Le vent est le principal agent d'érosion et de transport des particules atmosphériques issues de sources naturelles. Son action d'altération sur le sol dépend de plusieurs paramètres : de la taille et de la dureté des particules transportées (érosion par chocs), de la vitesse du vent ainsi que de la dureté, de la granulométrie et de la rugosité du sol, etc.

Différents processus de création de particules atmosphériques terrigènes existent. Les particules de plus grande dimension ( $\Phi > 500 \mu\text{m}$ ), roulent à la surface du sol (creeping) Figure I.19. Cependant la friction exercée par le vent à la surface du sol doit être supérieure aux forces qui les maintiennent en place (c'est-à-dire la gravité, les forces de cohésions inter-particulaires, etc.) pour pouvoir les soulever. Il y a donc un phénomène de seuil.

Ces particules une fois mises en mouvement, le plus souvent sous l'impulsion de collisions, ainsi que les particules de diamètre compris entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ , peuvent être soulevées par le flux turbulent du vent et retomber par gravité à la surface du sol. Ce phénomène de bonds effectués par les particules s'appelle saltation. Le choc des particules de saltation peut entraîner la mise en suspension de plus petites particules, de diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$ , soit directement dans l'atmosphère soit éjecter des particules heurtées (sand-blasting) Figure I.19. C'est l'érosion éolienne.

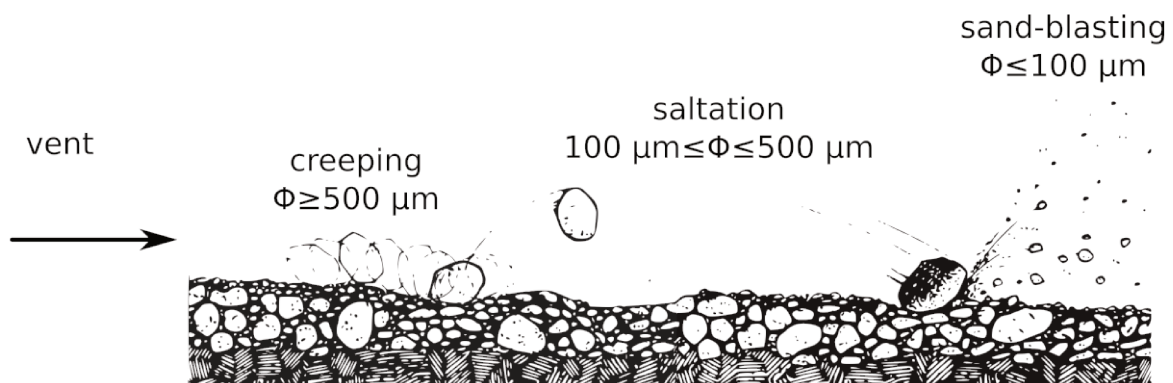


Figure I.19. Représentation schématique de la mise en suspension des particules de sol, d'après Duran et al. (2011) [158]

Le compartiment atmosphérique joue un rôle prédominant dans la dispersion des particules. Ces dernières sont majoritairement localisées dans les premiers kilomètres de l'atmosphère (couche limite) à l'exception des émissions volcaniques pouvant atteindre la stratosphère. Leur transport sera facilité lorsqu'elles atteindront les masses d'air de haute altitude.

Les temps de résidence des poussières atmosphériques sont conditionnés par les particules (taille, composition chimique, densité, quantité, etc.), la météorologie (vent,

température, hydrométrie, etc.) et les interactions physico-chimiques (coagulation, condensation, nucléation, réaction photochimique, etc.) ayant lieu dans l'atmosphère.

Les particules de tailles supérieures à  $10\ \mu\text{m}$  et les ultrafines, de diamètre compris entre  $0,001$  à  $0,1\ \mu\text{m}$ , ont des temps de résidence courts (Figure I.20). Les ultrafines ont un dépôt rapide car la forte densité en nombre des particules ultrafines les conduits à coaguler et condenser, formant ainsi des particules plus grosses. Le temps de résidence est aussi fonction de la localisation dans l'atmosphère. Une particule de diamètre compris entre  $0,1$  et  $10\ \mu\text{m}$  aura alors un temps de séjour compris entre quelques minutes et une semaine dans la troposphère (jusqu'à  $8-15\ \text{km}$  d'altitude) ; ce temps peut se compter en mois ou en année dans la stratosphère (jusqu'à  $40-60\ \text{km}$  d'altitude).

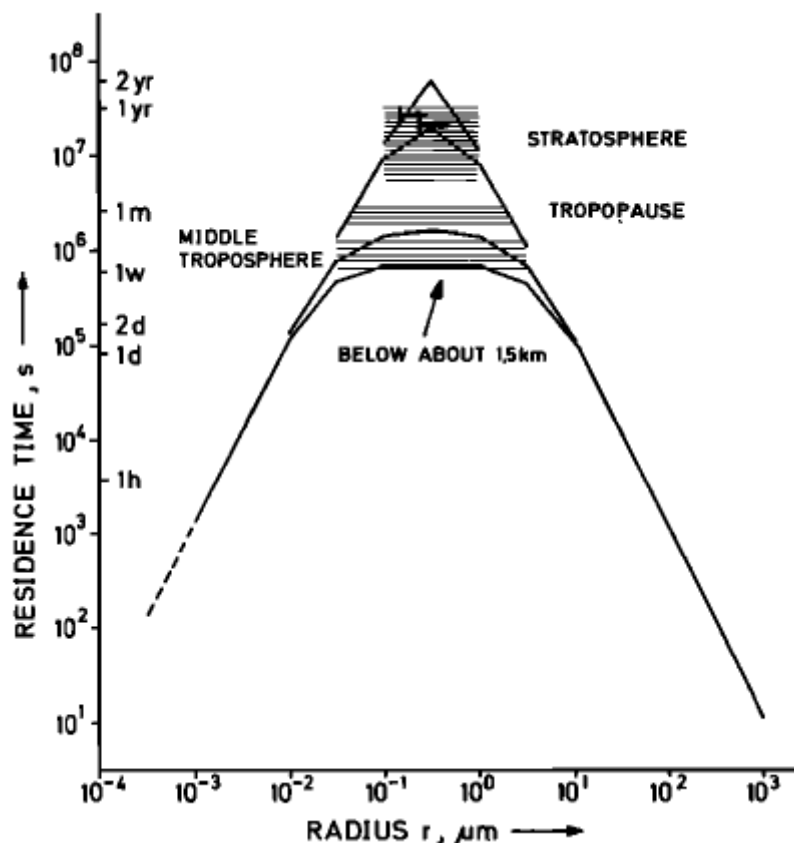


Figure I.20. Temps de séjour d'une particule en fonction de sa taille et de l'altitude dans l'atmosphère, d'après Prospero et al. (1983) [159]

Le parcours des particules s'achève par différents processus de dépôt. Deux types de dépôts sont possibles : humide et sec (Figure I.17). Le dépôt humide est issu de l'interaction entre la particule et la pluie, la neige, la grêle, la rosée ou le brouillard. Ce dépôt a lieu sous forme de précipitation au travers de différents processus de lessivage entre les nuages et le sol. Les particules se trouvant sous un nuage, vont être déposées au sol avec les gouttes de

pluie. En effet, les gouttes d'eau issues du nuage vont entraîner les particules dans leur chute jusqu'au sol. Les particules ont également la capacité de servir de noyau de condensation de gouttelettes (mode d'accumulation), formant ainsi un nuage, ou encore être englobées dans une goutte déjà existante. Lorsque ces dernières vont être suffisamment grosses, elles vont tomber emportant les particules avec elles.

Le dépôt sec se traduira par différents processus, suivant la taille des particules. Pour les particules ultrafines de diamètre compris entre 0,001 à 0,1  $\mu\text{m}$ , le phénomène de dépôt se manifestera par de la diffusion de surface et la collision entre particules. Pour les particules de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ , la force de gravité sera prédominante et les particules sédimenteront rapidement.

Cette première étude en Nouvelle-Calédonie sur les émissions atmosphériques issues des activités minière s'est donc intéressée aux particules potentiellement remise en suspension par le vent à partir des sols, c'est-à-dire les particules de tailles inférieures à 100  $\mu\text{m}$ , et les particules pouvant pénétrer dans le système respiratoire humain, les  $\text{PM}_{10}$ .

## **IV.2. Méthode de collecte et de suivi des poussières**

### **IV.2.1. Dispositif de séparation granulométrique en laboratoire**

De nombreux dispositifs de laboratoire ont été mis au point pour obtenir un échantillon de poussière de taille souhaitée à partir de sols ou sédiments, qui sont sources de fines particules. Ils peuvent être ex-situ ou in-situ, et également subdivisés en deux sous-catégories : les dispositifs par voie humide et les dispositifs par voie sèche.

#### **IV.2.1.1. Dispositif de collecte ex situ**

##### **IV.2.1.1.1. Dispositifs de séparation humide**

Les dispositifs en voies humides regroupent le tamisage, la sédimentation et l'élutriation.

Le tamisage trie des particules solides à l'aide d'une succession de tamis de tailles de mailles décroissantes. La limite pratique de tamisage à sec est d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Pour l'obtention de particules plus petites, il est nécessaire de réaliser un tamisage en phase aqueuse [160]. La forme et la taille des particules ainsi que la forme des trous (ronds ou



carrées) du tamis ou le mouvement du tamis sont autant de paramètres influençant la qualité du tamisage.

La sédimentation consiste à séparer des solides en présence de liquide en utilisant la force de gravité. Plus le diamètre des particules est grand, plus la vitesse de sédimentation est importante. Dans un cylindre de décantation, les poussières, mises en suspension dans un liquide contenant un tensioactif (empêchant la formation d'agrégats et facilitant la dispersion des particules dans le liquide), sont séparées suivant leur vitesse de sédimentation. Ainsi, après un laps de temps défini, nécessaire à la sédimentation de la classe granulométrique désirée, le surnageant est récupéré [161], [162]. Après séparation les fractions sont séchées, une étape supplémentaire de centrifugation peut-être réalisée [163].

L'élutriation est un processus où les particules sont séparées suivant leur diamètre, leur densité et leur forme. Cette séparation est basée sur la compétition entre un fluide s'écoulant dans la direction opposée à la direction de sédimentation des particules. Les particules les plus fines se retrouvent en surface du dispositif, leur vitesse de sédimentation étant plus faible que la vitesse du fluide. La fraction granulométrique souhaitée est récupérée sur un filtre ou dans un liquide [164].

Cependant tous ces dispositifs présentent l'inconvénient de se réaliser en voie humide, le risque de lessivage des éléments solubles pendant ces processus peuvent donc être non-négligeables.

#### **IV.2.1.1.2. Dispositif de séparation à sec**

Un certain nombre de générateurs de poussières en laboratoire ont été mis au point au cours des dernières années. Gil et al. (2006) [165] ont proposé une classification basée sur les mécanismes employés pour générer de fines particules à partir de sol : la fluidisation, les forces mécaniques ou la gravitation.

La fluidisation, dispersion par un gaz ou un lit fluidisé, remet en suspension des particules fines préexistantes dans un flux d'air. Les techniques de lit fluidisé consistent à placer au fond du système une couche de sol où un flux d'air ascendant est appliqué. Une alternative consiste à former un nuage de poussière par la vibration d'un haut-parleur, par exemple, pour « resuspendre » les fines particules [166]–[169]. La force de gravité exercée sur les particules est alors compensée par le flux d'air ascendant. Les particules restent donc dans une condition de plus ou moins semi-suspension.

L'utilisation de force mécanique (agitation) exercée sur un sol parent, fournit l'énergie nécessaire pour briser les agrégats (groupe de fines particules étroitement liées). Ces forces

mécaniques reproduisent les collisions d'agrégat, similaires à celles résultant des processus de saltation, c'est-à-dire la formation de petites particules issues de chocs avec de plus grosses. Les systèmes de séparations type tambour tournants sont employés dans des tests d'empoussièrément en agriculture, l'évaluation de la libération de microbes ou de champignons depuis différents sols. Le dispositif de tambour tournants remet en suspension des particules grâce à la rotation d'un tambour hermétique en acier inoxydable, à l'intérieur duquel des barres soulèvent la matière le long de leur cotés. Un flux d'air pénètre dans le tambour et entraîne les aérosols à travers une membrane filtrante [170].

La méthode de dépôt par gravité fonctionne généralement par la chute d'un sol poussiéreux dans un système clos. Un flux d'air perpendiculaire à la chute dilue et évacue hors de la chambre les particules en suspension. La collecte se réalise dans un échantillonneur (impacteur ou élutriateur avec filtres) [171]–[173].

L'utilisation de filtres et les quantités souvent faibles collectées peuvent être un inconvénient dans la réalisation d'analyses physico-chimiques qui nécessitent de grandes quantités des particules collectées.

#### **IV.2.1.2. Dispositif de collecte in situ**

##### **IV.2.1.2.1. Dispositif de collecte de retombées totales**

Il est possible de prélever les particules en suspension dans l'air grâce à des préleveurs passifs. Ces préleveurs recueillent des particules déposées par gravité (sec) et/ou par précipitations (humide) sur un support de collecte comme les plaquettes de dépôt (Figure I.21) ou les collecteurs de retombées atmosphériques totales, de type jauge Owen (Figure I.22).



Figure I.21. Exemple de plaquette de dépôts [174]

Les plaquettes de dépôts Figure I.21 sont des dispositifs permettant la collecte des poussières sur une surface plane de 50 cm<sup>2</sup> recouverte d'un enduit fixateur (méthyl-polysiloxane) pendant une période maximale de 1 mois [174].

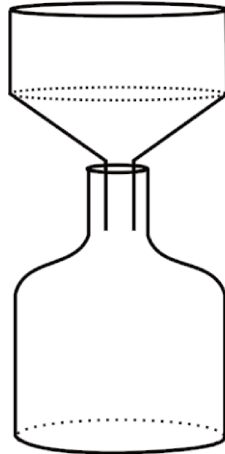


Figure I.22. Schéma d'un collecteur de retombées atmosphériques totales : jauge Owen

Les collecteurs de retombées atmosphériques totales, les plus utilisées en France sont les jauges Owen (Figure I.22). Ils sont constitués d'un récipient de collecte et d'un entonnoir. Ils permettent la collecte des retombées atmosphériques (insoluble et soluble). La durée de collecte est longue, de 7 jours à 3 mois maximum [175]. Les résultats sont le plus souvent exprimés en quantité de matière par unité de surface ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{jour}$  par exemple).

Cependant ces dispositifs ne permettent pas de sélectionner une fraction granulométrique particulière. De plus, l'échantillon sera composé d'une importante proportion de particules grossières, qui de par leur taille ne représentent pas un risque toxicologique élevé.

#### **IV.2.1.2.2. Dispositif de collecte d'une fraction spécifique des particules atmosphérique**

Pour le prélèvement de fraction spécifique ( $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  et même les particules totales en suspension, TSP) il est courant d'utiliser des échantillonneurs aspirants Figure I.23. Un volume d'air défini, aspiré à l'aide d'une pompe, transite par une tête de prélèvement, composé d'un cyclone ou d'un impacteur, qui comporte des filtres collecteurs [176]–[178].

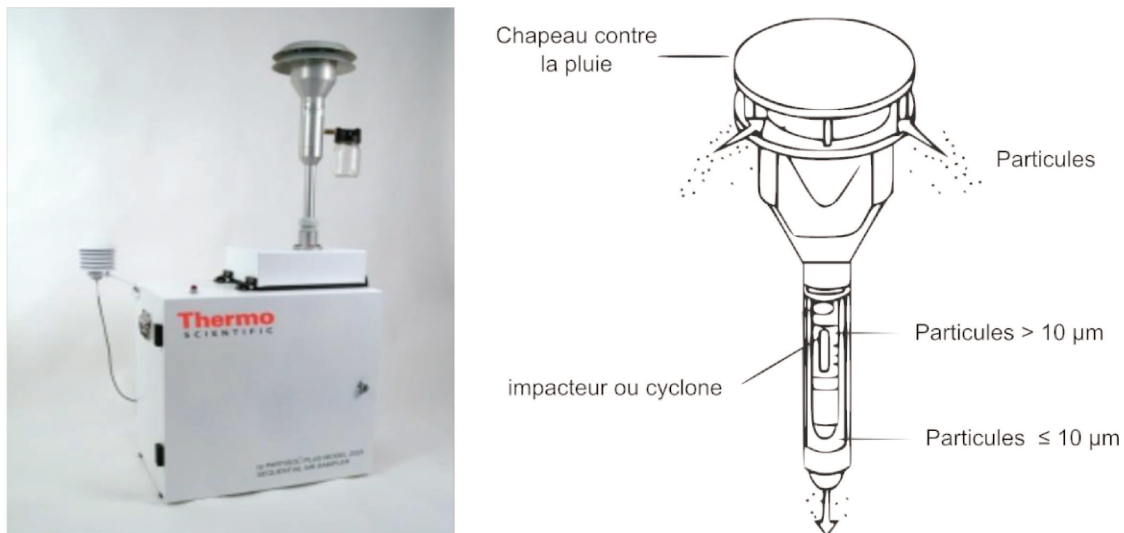


Figure I.23. Echantillonneur aspirant (à gauche) et schéma de la tête de prélèvement (à droite)

L'impacteur en cascade (Figure I.24) est composé d'une succession de niveaux dont le diamètre de l'orifice d'entrée est décroissant. L'impacteur repose sur le principe de l'inertie des particules soumis à un flux d'air. Un flux d'air est accéléré par la taille de l'orifice d'entrée du gaz. La présence d'obstacle en aval de cet orifice entraîne le dépôt de certaines particules sur l'obstacle. En effet, l'obstacle sera contourné par le flux tandis que les particules dont l'inertie est supérieure à un certain seuil s'impacteront sur l'obstacle. Le premier étage collectera donc les plus grosses particules qui par inertie sortiront du flux de l'air alors que les étages suivant serviront à collecter les plus fines.

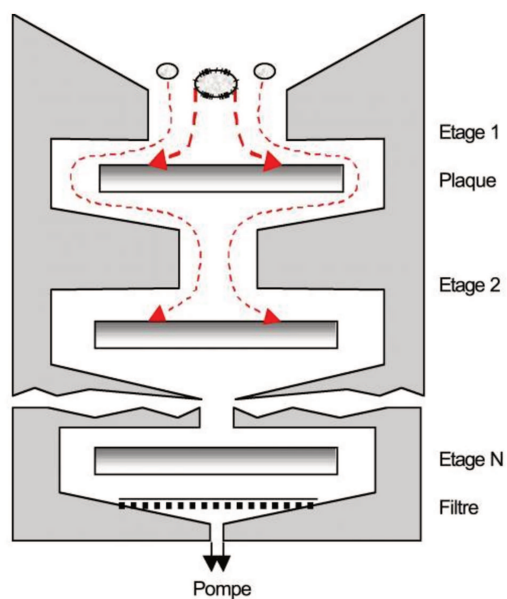


Figure I.24. Schéma d'un impacteur en cascade

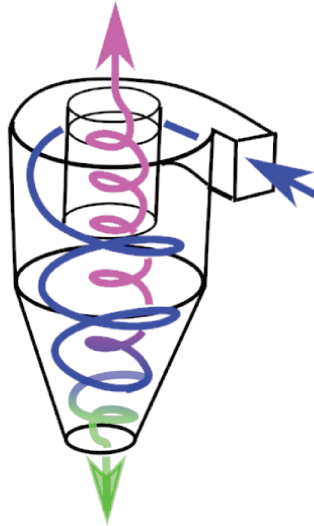


Figure I.25. Schéma d'un cyclone, en bleu le flux d'air entrant, en vert et rose respectivement le vortex des grosses particules et des fines particules

Le cyclone est constitué d'un corps cylindrique avec une entrée perpendiculaire. Un flux de particules en suspension pénètre dans le système. Deux sorties distinctes permettent d'évacuer d'un côté les fines particules et d'un autre côté, par un fond conique spécifique, les grosses particules (Figure I.25). De par sa géométrie particulière, un double vortex se crée à l'intérieur du cyclone permettant la séparation des particules grossières et des particules fines. Le premier vortex transporte la plupart des grosses particules vers le bas, tandis que le vortex interne transporte les particules les plus fines vers le haut. Le diamètre de coupure est donc fonction de la vitesse du flux et de la géométrie du cyclone.

#### IV.2.2. Utilisation des bioindicateurs pour le suivi de la dispersion

Afin de surveiller les contaminants et leurs impacts sur l'environnement, un moyen naturel et efficace consiste à étudier les cibles des polluants c'est-à-dire les écosystèmes. Il s'agit de la surveillance biologique (biosurveillance) grâce à des bioindicateurs.

Un bioindicateur est défini en écologie comme un organisme qui permet d'obtenir des informations (qualitative ou quantitative) sur les caractéristiques des particules qui peuvent impacter la qualité de l'environnement [179].

Certains bioindicateurs ont la capacité d'accumuler les contaminants dans leur organisme. Conti [180] définit les principales caractéristiques d'un bioindicateur comme devant :

- être capable d'accumuler les polluants en tolérant des concentrations généralement sublétales pour les autres organismes,
- avoir une large distribution géographique,
- être relativement abondant, quasiment sédentaire et être représentatif de l'environnement du lieu de collecte,
- être disponible toute l'année,
- être facilement collecté et résister aux conditions de laboratoire ou non-naturel,
- avoir une relation entre la concentration dans l'organisme et celle dans l'environnement.

Différents végétaux sont employés dans la surveillance de la qualité de l'air. C'est le cas, par exemple des plants de tabac comme bioindicateur du taux d'ozone [181]–[183], du chou comme bioaccumulateur d'hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) [184], de ray-grass, des mousses ou encore des lichens comme bioaccumulateur de métaux [185]–[187].

#### **IV.2.2.1. Les bioindicateurs lichens**

Depuis le milieu du XIXe siècle les lichens sont connus pour leur utilisation potentielle comme sentinelle de la qualité de l'air de par leurs aptitudes à intégrer les éléments chimiques de l'atmosphère [188], [189].

Les lichens sont des végétaux formés de l'association symbiotique d'un champignon et d'un photosymbiote capable de photosynthèse (algue verte ou cyanobactérie). L'association la plus souvent rencontrée est champignon-algue verte.

Les champignons n'ont pas la capacité de produire par photosynthèse leur propre nourriture, ils doivent trouver un mécanisme de substitution. Ils s'installent donc sur de la matière en décomposition (écorces ou feuilles mortes) ou parasitent des organismes vivants. Dans la plupart des lichens, les champignons ensèrent le photosymbiote dans leurs hyphes (réseau de filaments composant le corps de lichen) (Figure I.26). Le photosymbiote par photosynthèse produit des sucres et des hydrates de carbones, qui seront absorbés dans le champignon. Ce dernier protège le photosymbiote des attaques extérieures (vent, excès des rayons lumineux) grâce à ses tissus (zone corticole) et fournit de l'eau et des sels minéraux de manière constante.

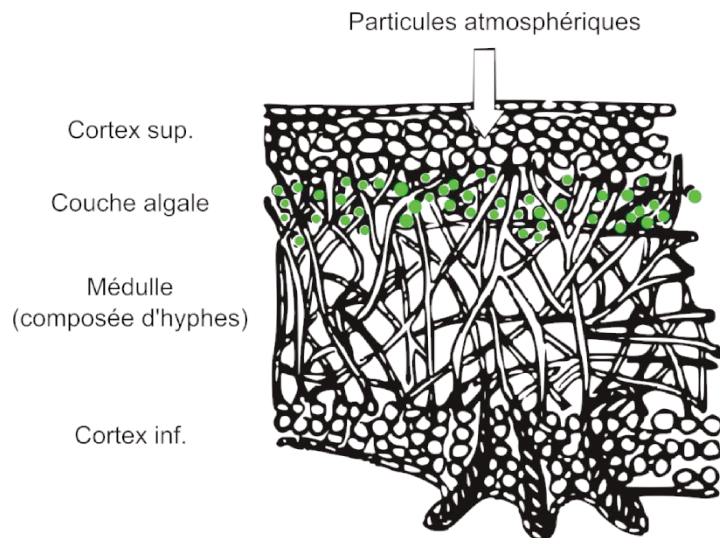


Figure I.26. Coupe transversale d'un thalle

On dénombre plus de 20 000 espèces différentes de lichens, capables de résister à des événements extrêmes tels que la sécheresse, une large gamme de température allant jusqu'à  $-60^{\circ}\text{C}$  dans l'Antarctique, à  $40^{\circ}\text{C}$  sur des sols dans des conditions tropicales [190]. Ils colonisent des milieux très variés sur différents substrats : les arbres (corticoles), les roches, les murs, les tombes (saxicoles), les sols (terricoles), etc. couvrant ainsi plus de 6 % de la surface de la planète [190], [191].

Trois grands types de lichen sont distingués selon la forme du corps du lichen (thalle) : les crustacés, formés d'une croûte collée au substrat ; les foliacés, conçus de lames plus ou moins lobées ; et les fruticuleux plus ou moins buissonnants, redressés ou pendants (Figure I.27).

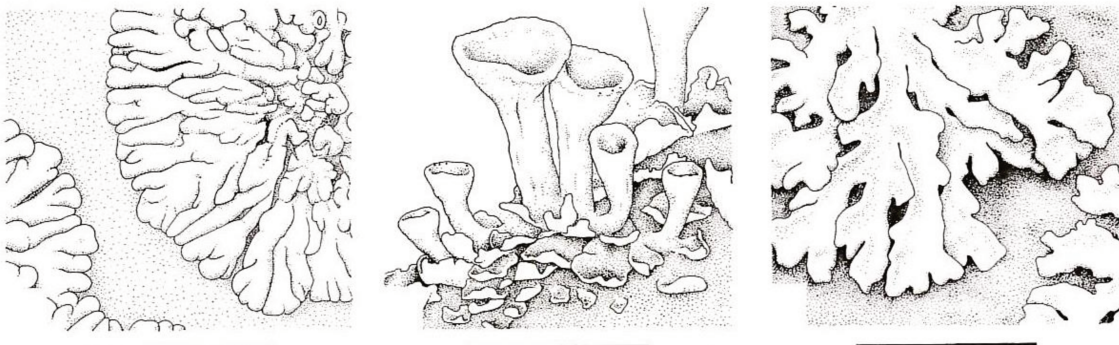


Figure I.27. Thalle des lichens de gauche à droite crustacé, fruticuleux et foliacé [22]

Contrairement aux plantes, les lichens n'ont pas de racines, ni de cuticule. Les lichens sont donc dépendants de leur environnement pour se nourrir et leur croissance en est

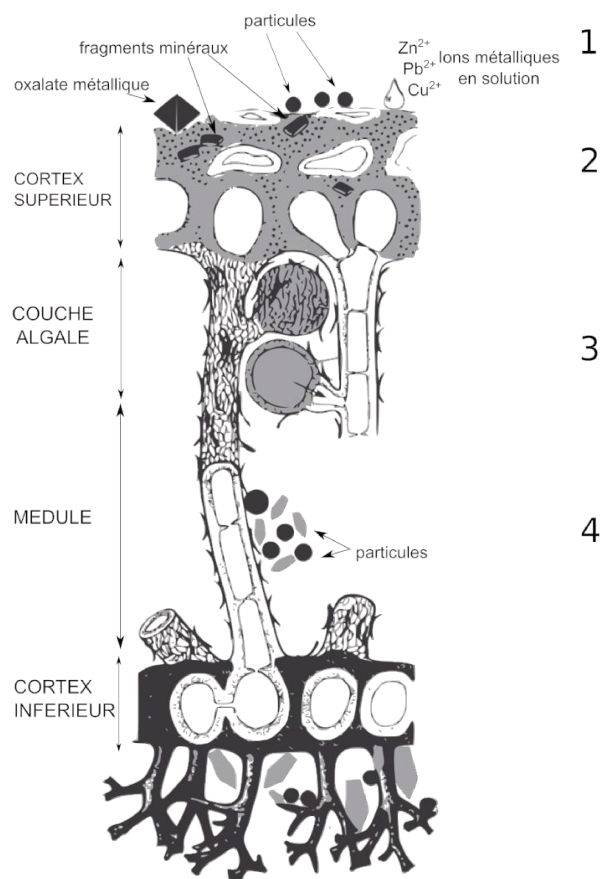
impactée. Les lichens absorbent exclusivement les matières atmosphériques (gazeuse, liquide et particulaire), sous forme de dépôts atmosphériques (humide ou sec) sur toute la surface du thalle. Une fois déposées sur le thalle, les particules atmosphériques, non lessivées par les précipitations (pluie, neiges, etc.), seront incorporées. Ce processus est à l'origine de l'incorporation des éléments métalliques (Figure I.28).

Brown & Brown (1991) et Garty et al. (2001) [192], [193] ont décrit trois modes de fixation des particules atmosphériques dont des mécanismes biologiques extra et intracellulaire :

- les particules atmosphériques, enrichies en éléments traces, étant souvent peu solubles, elles s'accumulent à l'intérieur du lichen, par piégeage au niveau de la médulle centrale. L'exemple de *Xanthoria Parietina* est souvent cité pour illustrer la disponibilité d'espace libre interne ( $\approx 20$  % du volume du lichen), issu de sa structure en réseaux [194]. Ces particules incorporées sont néanmoins facilement lessivables, en laboratoire, par lavage acide.

- l'adsorption extracellulaire représente le principal mécanisme d'accumulation. C'est un processus rapide et réversible dépendant du pH [195], [196]. Le thalle agit comme une résine échangeuse d'ion captant les ions métalliques des gouttes d'eau et relarguant des ions métalliques de moins fortes affinités ou des ions  $H^+$  [197]. Ces échanges se réalisent au niveau de sites protonés soit des acides carboxyliques, soit des acides hydrocarboxyliques disponibles sur les parois cellulaires du lichen.





**Figure I.28. Schéma des mécanismes d'absorption des métaux dans les lichens :**  
**1. particules déposées à la surface du thalle, 2. adsorption extracellulaire, 3. adsorption intracellulaire, 4. piégeage des particules dans la médulle (d'après Gadd, 2006 [198])**

- *l'adsorption intracellulaire* est un phénomène passif et lent, faisant intervenir le métabolisme des lichens. Ce phénomène est cependant dépendant de l'espèce lichénique, comme le démontre les travaux de Branquinho et al. (1997). Ils montrent que d'une part les concentrations en plomb captées et mesurées sur 4 espèces de lichens (*Loboria pulmonica*, *Ramalina Farinacea*, *Flavoparmelia Caperata* et *Peltigera Canina*) sont significativement distinctes malgré une exposition initiale similaire ; et que d'autre part, l'espèce *F. Caperata* atteint des concentrations jusqu'à 20 fois plus élevées que celles des autres spécimens [199].

Il n'existe pas de mécanisme d'excrétion à proprement parlé chez les lichens, cependant des mécanismes de désorption semblent pouvoir apparaître. Williamson et al. (2004) [200] émettent l'hypothèse d'une désorption des particules présentes en surface du thalle via un lessivage par les précipitations ou une remobilisation par le vent (Figure I.29).

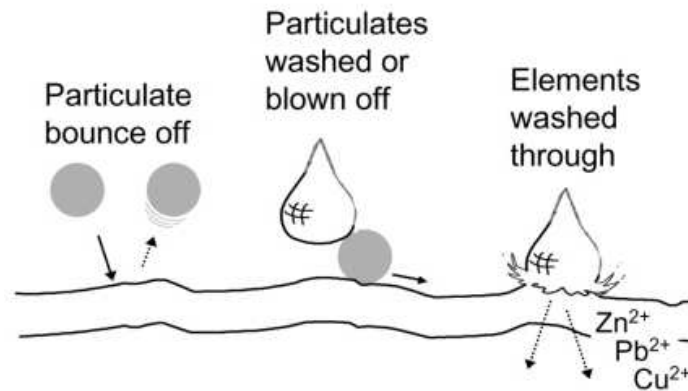


Figure I.29. Schéma des mécanismes de perte des métaux selon Williamson et al. (2004) [200]

#### IV.2.2.2. Limites et avantages des bioindicateurs lichens

La bioindication par les lichens peut suivre deux méthodologies. La première, « floristique » consiste à comptabiliser la fréquence de présence de certaines espèces et observer leurs modifications morphologiques (couleur, présence de nécrose, etc.). La seconde, « analytique », consiste à échantillonner un individu présent sur site ou transplanté depuis une zone non polluée à la zone d'étude. Les polluants présents dans l'ensemble du thalle de cet individu seront ensuite analysés.

L'accumulation de certains éléments chimiques varie selon les espèces lichéniques. La comparaison des analyses de lichens prélevés sur différents sites nécessite donc le prélèvement d'une même espèce lichénique afin de prévenir tout biais sur les concentrations lié aux différences d'espèces.

Cependant, la recherche d'une même espèce lichénique dans différents sites géographiques peut être rendue difficile car les précipitations acides, le taux de dioxyde de soufre ou de nitrogène, peuvent générer une limitation aux lichens résistants. A forte pollution, certaines espèces lichéniques disparaissent [190].

En outre, les lichens ne retiennent pas les particules métalliques de manière homogène. Bargagli et al. (1987) [201] ont démontré que la partie centrale est plus concentrée en éléments métalliques, par des processus de translocation, que les parties périphériques. C'est pourquoi il est recommandé de prélever la totalité de thalles de même diamètre.

Certains éléments peuvent être lessivés tandis que d'autres resteront concentrés pendant des années. Il est donc difficile d'évaluer la temporalité de l'accumulation des polluants. A ce problème s'ajoute l'imprécision sur l'âge des lichens. Le principe admis pour son estimation est que la croissance du thalle augmente de façon constante au cours du temps. Cependant la croissance des végétaux est impactée par leur environnement, leur substrat et la

proximité des zones de pollution (un parallèle peut être fait avec l'épaisseur des cernes des arbres qui lorsqu'elle est plus fine indique un ralentissement de la croissance). Il est donc difficile d'estimer l'âge du lichen et prélever des lichens de même taille ne signifie pas pour autant qu'ils ont soumis durant la même durée aux dépôts atmosphériques. Une des approches pour étudier la tendance temporelle est d'utiliser des transplants de lichens issus de zones non polluées et de les collecter à intervalle de temps prédéfinis [202]. Une approche souvent employée pour pallier à toutes ces limitations (âge, espèces, etc.) est la normalisation par un élément non anthropique. Cependant, cette approche peut induire des résultats biaisés dans le cas de statistique multivariée, c'est pourquoi une nouvelle approche mathématique a été proposée : l'utilisation des statistiques compositionnelles (voir partie III. IV pour plus de détails).

L'immobilité des lichens leur permette de refléter la contamination environnementale du site. De par leur physiologie ils n'ont pas la capacité d'échanger avec le substrat. Les lichens prélèvent leurs nutriments dans l'atmosphère sans distinction de par l'absence de cuticule et donc de stomate permettant de réguler l'absorption des polluants. Ils reflètent donc exclusivement les apports élémentaires atmosphériques.

Contrairement aux autres végétaux les lichens sont actifs toute l'année et ont la capacité de survivre à de fortes températures et de faibles teneurs en eau, facilitant des mesures quelles que soient les conditions climatiques, géographiques ou saisonnières.

Les facteurs climatiques (humidité, variabilité de la force et de la direction du vent, etc.) et/ou géographiques (topographie, etc.) impactent les retombées atmosphériques jouant un rôle dans les concentrations des contaminants mesurées dans les lichens : plus ces facteurs varient, et plus les concentrations des contaminants changent d'une écorégion à l'autre. Par exemple, Doucet et al. (2001) [203] ont montré qu'une corrélation peut exister entre le paramètre altitude et les concentrations en Pb mesurées dans les lichens. Cela est probablement dû à la déposition majoritaire de fines particules transportées sur de plus longues distances que les particules plus grossières. Branquinho et al. (1999) [204] ont également montré que les concentrations étaient plus élevées dans les lichens situés sous les vents balayant les rejets issus des industrielles.

L'utilisation des lichens comme bioindicateurs, est donc un moyen rapide, simple et peu onéreux favorisant un échantillonnage à grande échelle. Les lichens permettent également d'obtenir des informations sur la qualité de l'air dans des zones isolées et difficiles d'accès, où la mise en place d'un suivi instrumental à l'aide de capteurs physicochimiques

sophistiqués nécessitant une logistique d'installation (accessibilité de la zone d'échantillonnage, topographie, source d'énergie, etc.), des maintenances pour le prélèvement, des surveillances des stations pour prévenir des risques de vandalismes serait difficile.

## V. Références

- [1] International Agency for Research on Cancer, *Outdoor Air Pollution*, vol. 109. 2013.
- [2] G. Pédro, *Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux*. 2007.
- [3] T. Thorsteinsson, T. Jóhannsson, A. Stohl, and N. I. Kristiansen, “High levels of particulate matter in Iceland due to direct ash emissions by the Eyjafjallajkull eruption and resuspension of deposited ash,” *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 117, no. 1, pp. 1–9, 2012.
- [4] Legifrance, “Directive n°96/62/CE du 27/09/96 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant.” 2010.
- [5] Parlement Européen, “Directive 2008/50/CE concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe.” 2008.
- [6] Parlement Européen, “Directive 2004/107/CE concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant.” 2004.
- [7] Parlement Européen and Conseil de l'union européenne, “Décision n°1600/2002/CE,” no. 4. 2002.
- [8] Legifrance, “LOI n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie.” pp. 1–11, 1996.
- [9] Legifrance, “Code de l'environnement.” 2004.
- [10] W. M. Haynes, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th ed. CRC Press, 2014.
- [11] E. Nieboer, H. Ahmed, K. Puckett, and D. H. Richardson, “Heavy metal content of lichens in relation to distance from a nickel smelter in Sudbury, Ontario,” *Lichenologist*, vol. 5, pp. 292–304, 1972.
- [12] A. Shtiza, R. Swennen, and A. Tashko, “Chromium and nickel distribution in soils, active river, overbank sediments and dust around the Burrel chromium smelter (Albania),” *J. Geochemical Explor.*, vol. 87, no. 3, pp. 92–108, Dec. 2005.
- [13] J. Søndergaard, “Dispersion and bioaccumulation of elements from an open-pit olivine mine in Southwest Greenland assessed using lichens, seaweeds, mussels and fish,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 185, no. 8, pp. 7025–35, Aug. 2013.
- [14] J. Csavina, A. Landázuri, A. Wonaschütz, K. Rine, P. Rheinheimer, B. Barbaris, W. Conant, A. E. Sáez, and E. A. Betterton, “Metal and Metalloid Contaminants in Atmospheric Aerosols from Mining Operations,” *Water, Air Soil Pollut.*, vol. 221, no.

- 1–4, pp. 145–157, Oct. 2011.
- [15] S. Hong, J.-P. Candelone, C. C. Patterson, and C. F. Boutron, “History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice,” *Science* (80-. ), vol. 272, pp. 246–249, 1996.
- [16] B. J. Williamson, V. Udachin, O. W. Purvis, B. Spiro, G. Cressey, and G. C. Jones, “Characterisation of airborne particulate pollution in the Cu smelter and former mining town of Karabash, South ural mountains of Russia,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 98, no. 1–3, pp. 235–259, 2004.
- [17] E. Camizuli, F. Monna, R. Scheifler, P. Amiotte-Suchet, R. Losno, P. Beis, B. Bohard, C. Chateau, and P. Alibert, “Impact of trace metals from past mining on the aquatic ecosystem: A multi-proxy approach in the Morvan (France),” *Environ. Res.*, vol. 134, pp. 410–419, 2014.
- [18] T. M. Mighall, P. W. Abrahams, J. P. Grattan, D. Hayes, S. Timberlake, and S. Forsyth, “Geochemical evidence for atmospheric pollution derived from prehistoric copper mining at Copa Hill, Cwmystwyth, mid-Wales, UK,” *Sci. Total Environ.*, vol. 292, pp. 69–80, 2002.
- [19] M.-A. Rzepka and D. Cuny, “Biosurveillance végétale et fongique des ETM atmosphériques,” *Biosurveillance*, vol. 75, pp. 66–79, 2008.
- [20] F. Monna, L. Bouchaou, C. Rambeau, and R. Losno, “Lichens Used as Monitors of Atmospheric Pollution Around Agadir ( Southwestern Morocco )— A Case Study Predating Lead-Free Gasoline,” *Water, Air Soil Pollut.*, vol. 223, pp. 1263–1274, 2012.
- [21] C. Hissler, P. Stille, A. Krein, M. L. Geagea, T. Perrone, J.-L. Probst, and L. Hoffmann, “Identifying the origins of local atmospheric deposition in the steel industry basin of Luxembourg using the chemical and isotopic composition of the lichen *Xanthoria parietina*,” *Sci. Total Environ.*, vol. 405, no. 1–3, pp. 338–44, Nov. 2008.
- [22] I. M. Brodo, S. Duran Sharnoff, and S. Sharnoff, *Lichens of North America*. Yale University Press, 2001.
- [23] A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson, “Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals,” *Anal. Chem.*, vol. 51, no. 7, pp. 844–851, 1979.
- [24] A. Profumo, G. Spini, L. Cucca, and B. Mannucci, “Sequential extraction procedure for speciation of inorganic selenium in emissions and working areas,” *Talanta*, vol. 55, no. 1, pp. 155–161, 2001.
- [25] S. Cornu and B. Clozel, “Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace

- métalliques dans les sols naturels.,” *Etude Gest. des Sols*, vol. 7, no. 3, pp. 179–189, 2000.
- [26] A. M. Ure, C. M. Davidson, and R. P. Thomas, “20. Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment,” *Tech. Instrum. Anal. Chem.*, vol. 17, pp. 505–523, 1995.
- [27] A. Bermond, J.-P. Ghestem, and I. Yousfi, “Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils,” *Analyst*, vol. 123, no. May, pp. 785–789, 1998.
- [28] C. Gleyzes, S. Tellier, and M. Astruc, “Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 21, no. 6–7, pp. 451–467, 2002.
- [29] J. Labanowski, F. Monna, A. Bermond, P. Cambier, C. Fernandez, I. Lamy, and F. van Oort, “Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate,” *Environ. Pollut.*, vol. 152, no. 3, pp. 693–701, Apr. 2008.
- [30] C. Abi-Chanim, A. Bermond, S. Besançon, K. Nakhlé, and G. Khalaf, “Cd and Pb extractability with EDTA in sediments of three contrasted sites of the Lebanese coast,” *Leban. Sci. J.*, vol. 10, no. 2, pp. 33–48, 2009.
- [31] D. Fanguero, A. Bermond, E. Santos, H. Carapuça, and A. C. Duarte, “Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information,” *Talanta*, vol. 66, no. 4, pp. 844–57, May 2005.
- [32] A. Bermond, G. Varrault, V. Sappin-Didier, and M. Mench, “A kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: preliminary results,” *Plant Soil*, vol. 275, no. 1–2, pp. 21–29, Aug. 2005.
- [33] S. Santos, C. A. E. Costa, A. C. Duarte, H. W. Scherer, R. J. Schneider, V. I. Esteves, and E. B. H. Santos, “Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA,” *Chemosphere*, vol. 78, no. 4, pp. 389–396, 2010.
- [34] E. Camizuli, F. Monna, A. Bermond, N. Manouchehri, S. Besançon, R. Losno, F. van Oort, J. Labanowski, A. Pereira, C. Chateau, and P. Alibert, “Impact of historical mining assessed in soils by kinetic extraction and lead isotopic ratios,” *Sci. Total Environ.*, vol. 472, pp. 425–436, 2014.
- [35] J. Yu and D. Klarup, “Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganese from contaminated sediment using Disodium Ethylenediaminetetraacetate,” *Water, Air Soil*

- Pollut., vol. 75, no. 3–4, pp. 205–225, 1994.
- [36] D. Cluzel, J. C. Aitchison, and C. Picard, “Tectonic accretion and underplating mafic terranes in the late Eocene intraoceanic fore-arc of New Caledonia (Southwest Pacific): Geodynamic implications,” *Tectonophysics*, vol. 340, no. 1–2, pp. 23–59, 2001.
- [37] G. Cabioch, D. Wirrmann, A. Sémah, T. Corrège, G. Cabioch, D. Wirrmann, A. Sémah, T. Corrège, and F. Le Cornec, “Évolution des paléoenvironnements dans le Pacifique lors de la dernière déglaciation : exemples en Nouvelle-Calédonie et au Vanuatu,” *J. la Société des Océaniste*, vol. 126, pp. 25–40, 2008.
- [38] J.-J. Trescases, “L’évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale et la formation des gisement nickélifères de Nouvelle-Calédonie,” L’université louis pasteur die strasbourg, 1973.
- [39] J.-H. Guillon, “Les massifs peridotitiques de Nouvelle-Calédonie Type d’appareil ultrabasique stratiforme de chaine récente,” *Mémoires ORSTOM*, vol. 76, p. 120, 1975.
- [40] J.-J. Trescases, “Géochimie des altérations et des eaux de surface dans le massif ultrabasique du Sud de la Nouvelle-Calédonie,” *Bull. du Serv. la Cart. Géologique d’Alsace Lorraine*, vol. 22, no. 4, pp. 329–354, 1969.
- [41] G. Dublet, F. Juillot, G. Morin, E. Fritsch, D. Fandeur, G. Ona-Nguema, and G. E. Brown, “Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 95, pp. 119–133, Oct. 2012.
- [42] U.S. Geological Survey, “Nickel,” in *Mineral commodity summaries*, 2016, p. 202.
- [43] Direction de l’Industrie des Mines et de l’Energie, “Productions et exportations minières et métallurgiques de la Nouvelle-Calédonie.” 2015.
- [44] Conference des Nations unies sur le commerce et le développement, *Manuel de statistiques de la CNUCED*. 2015.
- [45] Institut de la Statistique et des Etudes Economiques Nouvelle-Calédonie, “Emploi salarié.” pp. 1–3, 2014.
- [46] B. Robineau, L. Berthault, and P. Christmann, “Nouvelle-Calédonie, terre de Nickel.” pp. 50–57, 2011.
- [47] G. Losfeld, L. L’Huillier, B. Fogliani, T. Jaffré, and C. Grison, “Mining in New Caledonia: environmental stakes and restoration opportunities,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. January 2016, pp. 5592–5607, 2015.
- [48] INSEE, “Cours des matières premières importées - Nickel Settlement (Londres) - Prix en US dollars par tonne.” .



- [49] Y. Bencivengo, “Naissance de l’industrie du nickel en Nouvelle-Calédonie et au-delà, à l’interface des trajectoires industrielles, impériales et coloniales (1875-1914),” *Le J. la Société des Océanistes*, vol. 138–139, pp. 137–149, 2014.
- [50] A. Pitoiset, *Le Nickel, une passion calédonienne*. 2015.
- [51] Y. Bencivengo, Ed., *101 mots pour comprendre la mine en Nouvelle-Calédonie*. Nouméa: Éditions Ile de lumière, 1999.
- [52] L. L’Huillier, J. Tanguy, and A. Wulff, Eds., *Mines et environnement en Nouvelle-Calédonie : les milieux sur substrats ultramafiques et leur restauration*. 2010.
- [53] T. Jaffré, M. Latham, and M. Schmid, “Aspects de l’influence de l’extraction du minerai de nickel sur la végétation et les sols en Nouvelle-Calédonie,” *Cah. ORSTOM Série Biol.*, vol. XII, no. 4, pp. 307–321, 1977.
- [54] B. Richer de Forges and M. Pascal, “La Nouvelle-Calédonie, un ‘point chaud’ de la biodiversité mondiale gravement menacé par l’exploitation minière,” *Le J. la Société des Océanistes*, pp. 126–127, 2008.
- [55] O. Honnay and H. Jacquemyn, “Susceptibility of common and rare plant species to the genetic consequences of habitat fragmentation,” *Conserv. Biol.*, vol. 21, no. 3, pp. 823–831, 2007.
- [56] M. Latham, “L’influence de l’exploitation minière sur la dégradation des sols en Nouvelle-Calédonie,” in *Colloque régional sur la protection de la nature -récif et lagon*, 1971.
- [57] E. C. Bird, J.-P. Dubois, and J. A. Iltis, *The impact of opencast mining on the rivers and coasts of New Caledonia*. 1984.
- [58] J. M. Fernandez, S. Ouillon, C. Chevillon, P. Douillet, R. Fichez, and R. Le Gendre, “A combined modelling and geochemical study of the fate of terrigenous inputs from mixed natural and mining sources in a coral reef lagoon (New Caledonia),” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 52, no. 3, pp. 320–331, 2006.
- [59] L. Hédouin, P. Bustamante, C. Churlaud, O. Pringault, R. Fichez, and M. Warnau, “Trends in concentrations of selected metalloids and metals in two bivalves from the coral reefs in the SW lagoon of New Caledonia,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 72, no. 2, pp. 372–81, Feb. 2009.
- [60] J. Bonvallot, J.-C. Gay, and E. Habert, *Atlas de la Nouvelle-Calédonie*. 2013.
- [61] K. Wantzen and J. Mol, “Soil Erosion from Agriculture and Mining: A Threat to Tropical Stream Ecosystems,” *Agriculture*, vol. 3, no. 4, pp. 660–683, 2013.
- [62] L. Hédouin, O. Pringault, P. Bustamante, R. Fichez, and M. Warnau, “Validation of

- two tropical marine bivalves as bioindicators of mining contamination in the New Caledonia lagoon: Field transplantation experiments,” *Water Research*, vol. 45, no. 2. pp. 483–496, 2011.
- [63] P. Gunkel-Grillon, C. Laporte-Magoni, M. Lemestre, and N. Bazire, “Toxic chromium release from nickel mining sediments in surface waters, New Caledonia,” *Environ. Chem. Lett.*, no. Vi, Jul. 2014.
- [64] MINEO Consortium, “Review of potential environmental and social impact of mining.” 2000.
- [65] J.-F. Dupon, “Les effets de l’exploitation minière sur l’environnement des îles hautes : le cas de l’extraction du minerai de nickel en Nouvelle-Calédonie,” *Commission du Pacifique Sud (Environnement : Etudes de Cas : Pacifi; 1)*. Nouméa, 1986.
- [66] J. Printemps, A.-G. Ausseil, P. Dumas, M. Mangeas, J. Dymond, and D. Lille, “An erosion model for monitoring the impact of mining in New Caledonia,” in *Conférence internationale en Modélisation et simulation (MODSIM)*, 2007, pp. 2562–2568.
- [67] Commissariat général au développement durable, “Bilan de la qualité de l’air en France en 2014.” Ministère de l’Ecologie, du Développement durable et de l’Energie, pp. 1–60, 2015.
- [68] Association Calédonienne de Surveillance de la Qualité de l’Air, “Mesure des métaux lourds dans l’air ambiant à Nouméa 2012-2013.” pp. 1–96, 2015.
- [69] R. Chartier and M. Lansiaart, “Document d’orientation sur les risques sanitaires liés aux carrières – réflexions sur les composantes « Source de dangers » et « Transfert » de l’étude d’impact. Rapport final. BRGM/RP-53246-FR.” FR, p. 96, 2004.
- [70] R. Ansart, “Emission de poussières lors de la manipulation de poudre : interaction entre les particules en mouvement et l’air ambiant,” *Institut National Polytechnique de Toulouse*, 2007.
- [71] Gouvernement de la Nouvelle Calédonie, “Code minier - Partie réglementaire.” 2009.
- [72] Congrès de la Nouvelle-Calédonie, “Code Minier - Partie Législative.” 2009.
- [73] J. Kristiansen, J. M. Christensen, T. Henriksen, N. H. Nielsen, and T. Menné, “Determination of nickel in fingernails and forearm skin (stratum corneum),” *Anal. Chim. Acta*, vol. 403, no. 1–2, pp. 265–272, 2000.
- [74] M. Cempel and G. Nickel, “Nickel: a review of its sources and environmental toxicology,” *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 15, no. 3, pp. 375–382, 2006.
- [75] M. Andreassi, M. Di Gioacchino, E. Sabbioni, R. Pietra, S. Masci, P. Amerio, P. Bavazzano, and P. Boscolo, “Serum and urine nickel in nickel-sensitized women:

- Effects of oral challenge with the metal,” *Contact Dermatitis*, vol. 38, no. 1, pp. 5–8, 1998.
- [76] T. W. Clarkson, L. Friberg, G. F. Nordberg, and P. R. Sager, Eds., *Biological Monitoring of Toxic Metals*, Rochester. "Proceedings of a conference, organized jointly by the University of Rochester Division of Toxicology and the Scientific Committee on the Toxicology of Metals, on the scientific basis and practical applications of biological monitoring of toxic metals, he.
- [77] ATSDR, “Toxicological Profile for Nickel.” Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GE, p. 397, 2005.
- [78] J. A. Campbell, “Lung Tumours in Mice and Man,” *Br. Med. J.*, vol. 1.4284, pp. 179–183, 1943.
- [79] International Agency for Research on Cancer, *IARC Monographs on the evaluation of Carcinogenic risks to humans Chromium, Nickel and Welding*, vol. 49. Lyon: World Health Organization, 1990.
- [80] F. J. Sunderman, S. Hopfer, K. Sweeney, A. Marcus, B. Most, and J. Creason, “Nickel Absorption and Kinetics in Human Volunteers,” *Proc Soc Exp Biol Med*, vol. 191, no. 1, pp. 5–11, 1989.
- [81] D. J. Ashworth and B. J. Alloway, “Influence of dissolved organic matter on the solubility of heavy metals in sewage-sludge-amended soils,” *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 39, no. December 2006, pp. 538–550, 2008.
- [82] D. C. Adriano, *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1986.
- [83] G. Siebielec and R. L. Chaney, “Manganese fertilizer requirement to prevent manganese deficiency when liming to remediate Ni-phytotoxic soils,” *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 37, no. 1, pp. 163–179, 2006.
- [84] M. S. A. Ahmad and M. Ashraf, “Essential Roles and Hazardous Effects of Nickel in Plants,” in *Reviews of environmental contamination and toxicology*, vol. 214, D. M. Whitacre, Ed. Springer Science Business Media, 2011, pp. 1–18.
- [85] I. V. Seregin and A. D. Kozhevnikova, “Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants,” *Russ. J. Plant Physiol.*, vol. 53, no. 2, pp. 257–277, 2006.
- [86] A. Kabata-Pendias and A. B. Mukherjee, *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [87] A. Kabata-Pendias, *Trace elements in soils and plants*. Taylor & Francis Group, 2011.

- [88] C. P. Rooney, F. J. Zhao, and S. P. McGrath, "Phytotoxicity of nickel in a range of European soils: Influence of soil properties, Ni solubility and speciation," *Environ. Pollut.*, vol. 145, no. 2, pp. 596–605, 2007.
- [89] B. Andral, "Ecotoxicite du nickel pour les organismes marins." Direction de l'environnement et de l'aménagement littoral. IFREMER, Issy-les-moulineaux, p. 17, 1994.
- [90] J. C. W. Lam, S. Tanabe, S. K. F. Chan, M. H. W. Lam, M. Martin, and P. K. S. Lam, "Levels of trace elements in green turtle eggs collected from Hong Kong: Evidence of risks due to selenium and nickel," *Environ. Pollut.*, vol. 144, no. 3, pp. 790–801, 2006.
- [91] J. W. Hunt, B. S. Anderson, B. M. Phillips, R. S. Tjeerdema, H. M. Puckett, M. Stephenson, D. W. Tucker, and D. Watson, "Acute and chronic toxicity of nickel to marine organisms: Implications for water quality criteria," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 21, no. 11, pp. 2423–2430, 2002.
- [92] V. Velma, S. S. Vutukuru, and P. B. Tchounwou, "Ecotoxicology of hexavalent chromium in freshwater fish: a critical review.," *Rev. Environ. Health*, vol. 24, no. 2, pp. 129–145, 2009.
- [93] A. M. Zayed and N. Terry, "Chromium in the environment: Factors affecting biological remediation," *Plant Soil*, vol. 249, no. 1, pp. 139–156, 2003.
- [94] ATSDR, "Toxicological Profile for Chromium." Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GE, p. 592, 2012.
- [95] S. A. Katz and H. Salem, "The Toxicology of Chromium with Respect to its Chemical Speciation : a Review," *J. Appl. Toxicol.*, vol. 13, no. 3, pp. 217–224, 1993.
- [96] B. Dhal, H. N. Thatoi, N. N. Das, and B. D. Pandey, "Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 250–251, pp. 272–91, Apr. 2013.
- [97] D. G. Barceloux, "Chromium," *Clin. Toxicol.*, vol. 37, no. 2, pp. 173–194, 1999.
- [98] G. Bánfalvi, Ed., *Cellular effects of heavy metals*. Springer Netherlands, 2011.
- [99] H. Kollmeier, J. W. Seemann, K.-M. Müller, G. Rothe, P. Wittig, and V. B. Schejbal, "Increased Chromium and Nickel content in lung tissue and bronchial carcinoma," *Am. J. Ind. Med.*, vol. 11, pp. 659–669, 1987.
- [100] H. Kollmeier, J. W. Seemann, G. Rothe, K.-M. Müller, and P. Wittig, "Age, sex, and region adjusted concentrations of chromium and nickel in lung tissue," *Br. J. Ind. Med.*, vol. 47, pp. 682–687, 1990.

- [101] R. Cornelis, H. Crews, J. Caruso, and K. G. Heumann, *Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. John Wiley & Sons, 2005.
- [102] World Health Organization, “Chapter 6.4 Chromium,” in *Air quality guidelines for Europe*, 2nd edition, 2000 (CD ROM version), WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000.
- [103] International Agency for Research on Cancer, “Chromium (VI) Compounds,” in *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to Humans: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts*, vol. 100C, 2012, pp. 147–168.
- [104] P. R. Wittbrodt and C. D. Palmer, “Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes, and Fe(III) on the reduction of hexavalent Chromium by soil humic substances,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 8, pp. 2470–2477, 1996.
- [105] R. J. Bartlett and B. James, “Behavior of chromium in soils: III. Oxidation,” *J. Environ. Qual.*, vol. 8, no. 1, pp. 31–35, 1979.
- [106] H. Oliveira, “Chromium as an environmental pollutant: Insights on induced plant toxicity,” *J. Bot.*, pp. 1–8, 2012.
- [107] T. Becquer, C. Quantin, M. Sicot, and J. P. Boudot, “Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia,” *Sci. Total Environ.*, vol. 301, no. 1–3, pp. 251–61, Jan. 2003.
- [108] A. K. Shanker, C. Cervantes, H. Loza-Tavera, and S. Avudainayagam, “Chromium toxicity in plants,” *Environ. Int.*, vol. 31, no. 5, pp. 739–53, Jul. 2005.
- [109] M. K. Ahmed, G. K. Kundu, M. H. Al-Mamun, S. K. Sarkar, M. S. Akter, and M. S. Khan, “Chromium (VI) induced acute toxicity and genotoxicity in freshwater stinging catfish, *Heteropneustes fossilis*,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 92, pp. 64–70, 2013.
- [110] A. K. Mishra and B. Mohanty, “Acute toxicity impacts of hexavalent chromium on behavior and histopathology of gill, kidney and liver of the freshwater fish, *Channa punctatus* (Bloch),” *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 26, no. 2, pp. 136–141, Sep. 2008.
- [111] S. E. Jørgensen, *Principles of pollution abatement. Pollution abatement for the 21st century*. Elsevier Science, 2000.
- [112] J. Gál, A. Hursthouse, P. Tatner, F. Stewart, and R. Welton, “Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain: Data review and research gaps to support risk assessment,” *Environ. Int.*, vol. 34, no. 6, pp. 821–838, 2008.
- [113] R. Lauwerys and D. Lison, “Health risks associated with cobalt exposure - an

- overview,” *Sci. Total Environ.*, vol. 150, no. 1–3, pp. 1–6, 1994.
- [114] ATSDR, “Toxicological Profile for Cobalt.” Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GE, pp. 1–487, 2004.
- [115] D. G. Barceloux, “Cobalt,” *Clin. Toxicol.*, vol. 37, no. 2, pp. 201–216, 1999.
- [116] G. S. Plumlee and T. L. Ziegler, “The Medical Geochemistry of Minerals, Dusts, Soils, and Other Earth Materials,” *Treatise on geochemistry*, vol. 9, pp. 263–310, 2003.
- [117] International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Chlorinated drinking-water; chlorination by-products; some other halogenated compounds; cobalt and cobalt compounds, vol. 52. Lyon: World Health Organization, 1991.
- [118] S. A. Watmough, P. J. Dillon, and E. N. Epova, “Metal partitioning and uptake in central Ontario forests,” *Environ. Pollut.*, vol. 134, no. 3, pp. 493–502, 2005.
- [119] B. Lange, O. Pourret, P. Meerts, P. Jitaru, B. Cancès, C. Grison, and M.-P. Faucon, “Copper and cobalt mobility in soil and accumulation in a metallophyte as influenced by experimental manipulation of soil chemical factors,” *Chemosphere*, vol. 146, no. June, pp. 75–84, 2016.
- [120] S. Palit, A. Sharma, and G. Talukder, “Effects of cobalt on plants,” *Bot. Rev.*, vol. 60, no. 2, pp. 149–181, 1994.
- [121] A. Pichard, “Cobalt et ses dérivés,” INERIS Fiche données Toxicol. environnementales des Subst. Chim., pp. 1–55, 2006.
- [122] J. H. Kim, H. J. Gibbs, P. D. Howe, and M. Wood, *Cobalt and Inorganic Cobalt Compounds*. 2006.
- [123] R. S. Rathore and B. S. Khangarot, “Effects of temperature on the sensitivity of sludge worm *Tubifex tubifex* Müller to selected heavy metals,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 53, pp. 27–36, 2002.
- [124] B. S. Khangarot and P. K. Ray, “Investigation of correlation between physicochemical properties of metals and their toxicity to the water flea *Daphnia magna* Straus,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 18, no. 2, pp. 109–120, 1989.
- [125] P. K. Seth and V. Chandra, “Neurotoxic effects of manganese,” in *Metal Neurotoxicity*, S. C. Bondy and K. N. Prasad, Eds. CRC Press, 1988, pp. 19–33.
- [126] G. Nadaska, J. Lesny, and I. Michalik, “Environmental aspect of manganese chemistry,” *Hungarian Electron. J. Sci.*, pp. 1–16, 2012.
- [127] M. B. McBride, *Environmental Chemistry of soils*. Oxford University Press, 1994.

- [128] ATSDR, "Toxicological Profile for Manganese." p. 504, 2012.
- [129] AFNOR, "NF ISO 11074. Qualité du sol - Vocabulaire (indice de classement X 31-002)." 2006.
- [130] J. Harmsen, W. Rulkens, and H. Eijsackers, "Bioavailability: Concept for understanding or tool for predicting?," *L. Contam. Reclam.*, vol. 13, no. 2, pp. 161–171, 2005.
- [131] J. Rinklebe and S. M. Shaheen, "Assessing the mobilization of cadmium, lead, and nickel using a seven-step sequential extraction technique in contaminated floodplain soil profiles along the Central Elbe River, Germany," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 225, no. 8, 2014.
- [132] M. Alexander, "Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 20, pp. 4259–4265, 2000.
- [133] W. J. Peijnenburg, M. Zablotskaja, and M. G. Vijver, "Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 67, no. 2, pp. 163–179, 2007.
- [134] P. M. Huang, Y. Li, and M. E. Sumner, Eds., *Handbook of soil sciences: Properties and processes*, Second. CRC Press, 2012.
- [135] R. M. Molina, L. A. Schaider, T. C. Donaghey, J. P. Shine, and J. D. Brain, "Mineralogy affects geoavailability, bioaccessibility and bioavailability of zinc," *Environ. Pollut.*, vol. 182, pp. 217–224, 2013.
- [136] A. Lebourg, T. Sterckeman, H. Ciesielski, and N. Proix, "Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol (in French, with English summary)," *Agronomie*, vol. 16, no. 4, pp. 201–215, 1996.
- [137] A. M. Ure, "Single extraction schemes for soil analysis and related applications," *Sci. Total Environ.*, vol. 178, pp. 3–10, 1996.
- [138] G. Rauret, "Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment," *Talanta*, vol. 46, pp. 449–455, 1998.
- [139] S. K. Gupta and C. Aten, "Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 51, pp. 125–46, 1993.
- [140] AFNOR, "NF X 31-120. Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination du cuivre, du manganèse, du zinc et du fer -Extraction par l'acétate d'ammonium en présence d'EDTA (indice de classement X 31-120)." pp. 1–7, 2003.

- [141] AFNOR, "NF X 31-121. Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination du cuivre, du manganèse, du zinc et du fer -Extraction en présence de DTPA (indice de classement X 31-121)." 1993.
- [142] P. S. Hooda, Ed., Trace Elements in soils. Wiley, 2010.
- [143] L. L'Huillier and S. Edighoffer, "Extractability of nickel and its concentration in cultivated plants in Ni rich ultramafic soils of New Caledonia," *Plant Soil*, vol. 186, no. 2, pp. 255–264, Oct. 1996.
- [144] M. Greger, "Metal Availability and Bioconcentration in Plants," in *Heavy Metal Stress in Plants*, M. N. V Prasad and J. Hagemeyer, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 1999, pp. 1–27.
- [145] P. Smichowski, G. Polla, and D. Gómez, "Metal fractionation of atmospheric aerosols via sequential chemical extraction : a review," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 381, no. 2, pp. 302–316, 2005.
- [146] C. R. M. Rao, A. Sahuquillo, and J. F. López-Sánchez, A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials, vol. 189, no. 1–4. 2008.
- [147] A. J. Fernández, M. Ternero, F. J. Barragan de la Rosa, and J. C. Jiménez, "An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation," *Chemosph. - Glob. Chang. Sci.*, vol. 2, pp. 123–136, 2000.
- [148] M. Meguellati, D. Robbe, P. Marchandise, and M. Astruc, *Int. Conf. on Heavy metals in the environment*. Edinburgh: Heidelberg CEP Consultants.
- [149] A. M. Ure, P. Quevauviller, H. Muntau, and B. Griepink, "Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 51, pp. 131–151, 1993.
- [150] D. Fanguero, A. Bermond, E. Santos, H. Carapuça, and A. C. Duarte, "Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: Search for optimal experimental conditions," *Anal. Chim. Acta*, vol. 459, pp. 245–256, 2002.
- [151] N. Manouchehri, S. Besançon, and A. Bermond, "Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies," *Anal. Chim. Acta*, vol. 559, no. 1, pp. 105–112, Feb. 2006.
- [152] S. Kuo and D. S. Mikkelsen, "Kinetics of zinc desorption from soils," *Plant Soil*, vol. 56, pp. 355–364, 1980.



- [153] J. Havlin, D. Westfall, and S. Olsen, "Mathematical Models for Potassium Release Kinetics in Calcareous Soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 49, no. 2, pp. 371–376, 1985.
- [154] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. 1975.
- [155] J.-G. Lin and S.-Y. Chen, "Mobilization kinetics of heavy metals from contaminated river sediment of northern Taiwan by complexing agents," *Toxicol. Environ. Chem.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 511–529, 1998.
- [156] AFNOR, "NF ISO 7708. Qualité de l'air - Définitions des fractions de taille des particules pour l'échantillonnage lié aux problèmes de santé (indice de classement : X 43-100)." 1996.
- [157] R. Gieré and X. Querol, "Solid particulate matter in the atmosphere," *Elements*, vol. 6, no. 4, pp. 215–222, 2010.
- [158] O. Durán, P. Claudin, and B. Andreotti, "On aeolian transport: Grain-scale interactions, dynamical mechanisms and scaling laws," *Aeolian Res.*, vol. 3, no. 3, pp. 243–270, Dec. 2011.
- [159] J. M. Prospero, R. J. Charlson, V. Mohnen, R. Jaenicke, A. C. Delany, J. Moyers, W. Zoller, and K. Rahn, "The atmospheric aerosol system: An overview," *Rev. Geophys. Sp. Phys.*, vol. 21, no. 7, pp. 1607–1629, 1983.
- [160] J. Skopp, "Particle size separation: Sieving/screening," in *Encyclopedia of Separation Science*, Academic P., London, 2000, pp. 1826–1830.
- [161] F. Madrid, M. Biasioli, and F. Ajmone-Marsan, "Availability and Bioaccessibility of Metals in Fine Particles of Some Urban Soils," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 55, pp. 21–32, 2008.
- [162] F. Ajmone-Marsan, M. Biasioli, T. Kralj, H. Grčman, C. M. Davidson, A. S. Hursthouse, L. Madrid, and S. Rodrigues, "Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities," *Environ. Pollut.*, vol. 152, no. 1, pp. 73–81, 2008.
- [163] N. Boisa, J. Entwistle, and J. R. Dean, "A new simple, low-cost approach for generation of the PM10 fraction from soil and related materials: Application to human health risk assessment," *Anal. Chim. Acta*, vol. 852, pp. 97–104, 2014.
- [164] J. S. Webber, D. J. Blake, T. J. Ward, and J. C. Pfau, "Separation and Characterization of Respirable Amphibole Fibers from Libby, Montana," *Inhal. Toxicol.*, vol. 20, no. 8, pp. 733–740, 2008.
- [165] T. E. Gill, T. M. Zobeck, and J. E. Stout, "Technologies for laboratory generation of dust from geological materials," *J. Hazard. Mater.*, vol. 132, pp. 1–13, 2006.
- [166] J. C. Chow, J. G. Watson, J. E. Houck, L. C. Pritchett, C. F. Rogers, C. A. Frazier, R.

- T. Egami, and B. M. Ball, "A laboratory resuspension chamber to measure fugitive dust size distributions and chemical compositions," *Atmos. Environ.*, vol. 28, no. 21, pp. 3463–3481, 1994.
- [167] E. Vega, V. Mugica, E. Reyes, and G. Sánchez, "Chemical composition of fugitive dust emitters in Mexico City," *Atmos. Environ.*, vol. 35, pp. 4033–4039, 2001.
- [168] O. F. Carvacho, L. L. Ashbaugh, M. Brown, and R. G. Flocchini, "Measurement of PM<sub>2.5</sub> emission potential from soil using the UC Davis resuspension test chamber," in *ICAR5*, 2002, pp. 88–91.
- [169] S. Lafon, S. C. Alfaro, S. Chevaillier, and J. Louis, "A new generator for mineral dust aerosol production from soil samples in the laboratory: GAMEL," *Aeolian Res.*, vol. 15, pp. 319–334, 2014.
- [170] K. Hjemsted and T. Schneider, "Documentation of a dustiness drum test," *Ann. Occup. Hyg.*, vol. 40, no. 6, pp. 627–643, 1996.
- [171] A. Singer, T. M. Zobeck, L. Poberezsky, and E. Argaman, "The PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> dust generation potential of soils/sediments in the Southern Aral Sea Basin, Uzbekistan," *J. Arid Environ.*, vol. 54, no. 4, pp. 705–728, 2003.
- [172] A. B. Wells and D. J. Alexander, "Method for Estimating the Dust Yield of Powders," *Powder Technol.*, vol. 19, no. 2, pp. 271–277, 1978.
- [173] D. A. Lundgren and C. N. Rangaraj, "A Method for the Estimation of Fugitive Dust Emission Potentials," *Powder Technol.*, vol. 47, pp. 61–68, 1986.
- [174] AFNOR, "NF X 43-007. Qualité de l'air - Air ambiant - Détermination de la masse des retombées atmosphériques sèches (indice de classement : X 43-007)." 2008.
- [175] AFNOR, "NF X 43-014. Qualité de l'air - Air ambiant - Détermination des retombées atmosphériques totales (indice de classement : X 43-014)." 2003.
- [176] R. M. Harrison, A. R. Deacon, M. R. Jones, and R. S. Appleby, "Sources and processes affecting concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in Birmingham (U.K.)," *Atmos. Environ.*, vol. 31, no. 24, pp. 4103–4117, 1997.
- [177] M. Tasić, B. Đurić-stanojević, and S. Rajšić, "Physico-Chemical Characterization of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the Belgrade Urban Area," *Acta Chim. Slov.*, vol. 53, pp. 401–405, 2006.
- [178] M. L. Geagea, P. Stille, F. Gauthier-Lafaye, and M. Millet, "Tracing of industrial aerosol sources in an urban environment using Pb, Sr, and Nd isotopes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 3, pp. 692–8, Feb. 2008.
- [179] B. A. Markert, A. M. Breure, and H. G. Zechmeister, "Definitions, strategies and

- principles for bioindication/biomonitoring of the environment,” in *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, vol. 6, 2003, pp. 3–39.
- [180] M. E. Conti and G. Cecchetti, “Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment--a review.,” *Environ. Pollut.*, vol. 114, no. 3, pp. 471–92, Jan. 2001.
- [181] H. E. Heggestad, “Origin of Bel-W3, Bel-C and Bel-B tobacco varieties and their use as indicators of ozone,” *Environ. Pollut.*, vol. 74, no. 4, pp. 264–91, 1991.
- [182] X. Vergé, A. Chapuis, and M. Delpoux, “Bioindicator reliability: the example of Bel W3 tobacco (*Nicotiana tabacum* L.),” *Environ. Pollut.*, vol. 118, no. 3, pp. 337–49, 2002.
- [183] C. J. Saitanis and M. G. Karandinos, “Effects of Ozone on Tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) Varieties,” *J. Agron. Crop Sci.*, vol. 188, pp. 51–58, 2002.
- [184] A. Klumpp, W. Ansel, G. Klumpp, N. Belluzzo, V. Calatayud, N. Chaplin, J. P. Garrec, H. J. Gutsche, M. Hayes, H. W. Hentze, H. Kambezidis, O. Laurent, J. Peñuelas, S. Rasmussen, A. Ribas, H. Ro-Poulsen, S. Rossi, M. J. Sanz, H. Shang, N. Sifakis, and P. Vergne, “EuroBionet: a pan-European biomonitoring network for urban air quality assessment.,” *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 9, no. 3, pp. 199–203, 2002.
- [185] B. Balabanova, T. Stafilov, R. Šajn, and K. Bačeva, “Comparison of response of moss, lichens and attic dust to geology and atmospheric pollution from copper mine,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 2, pp. 517–528, Apr. 2013.
- [186] T. Berg and E. Steinnes, “Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values.,” *Environ. Pollut.*, vol. 98, no. 1, pp. 61–71, Jan. 1997.
- [187] S. Giordano, P. Adamo, V. Spagnuolo, M. Tretiach, and R. Bargagli, “Accumulation of airborne trace elements in mosses, lichens and synthetic materials exposed at urban monitoring stations: towards a harmonisation of the moss-bag technique.,” *Chemosphere*, vol. 90, no. 2, pp. 292–9, Jan. 2013.
- [188] M. W. Nylander, “Les Lichens du Jardin du Luxembourg,” *Bull. la Société Bot. Fr.*, vol. 13, no. 7, pp. 364–371, Jul. 1866.
- [189] L. H. Grindon, “The Manchester flora.” 1859.
- [190] T. H. Nash III, Ed., *Lichen biology*, Second. Cambridge University Press, 2008.
- [191] O. W. Purvis, “Chapitre 3. Lichens and industrial pollution,” in *Ecology of Industrial Pollution*, L. C. Batty and K. B. Hallberg, Eds. 2010, p. 350.
- [192] D. H. Brown and R. M. Brown, “Mineral cycling and lichens: the physiological basis,”

- Lichenologist, vol. 23, no. 3, pp. 293–307, 1991.
- [193] J. Garty, “Biomonitoring Atmospheric Heavy Metals with Lichens: Theory and Application,” *CRC. Crit. Rev. Plant Sci.*, vol. 20, no. 4, pp. 309–371, 2001.
- [194] C. R. Collins and J. F. Farrar, “Structural Resistances to Mass Transfer in the Lichen *Xanthoria parietina*,” *New Phytol.*, vol. 81, pp. 71–83, 1978.
- [195] S. J. Wainwright and P. J. Beckett, “Kinetic Studies on the Binding of Zinc Ions by the Lichen *Usnea florida* (L.) Web,” *New Phytol.*, vol. 75, pp. 91–98, 1975.
- [196] E. Nieboer and D. H. Richardson, “The replacement of the nondescript term ‘heavy metals’ by a biologically and chemically significant classification of metal ions,” *Environ. Pollut. Ser. B, Chem. Phys.*, vol. 1, no. 1, pp. 3–26, 1980.
- [197] D. H. Richardson and E. Nieboer, “Lichens and pollution monitoring,” *Endeavour*, vol. 5, no. 3, pp. 127–133, Jan. 1981.
- [198] G. M. Gadd, *Fungi in biogeochemical cycles*, British My. Cambridge University Press, 2006.
- [199] C. Branquinho, D. H. Brown, C. Máguas, and F. Catarino, “Lead (Pb) uptake and its effects on membrane integrity and chlorophyll fluorescence in different lichen species,” *Environ. Exp. Bot.*, vol. 37, no. 2–3, pp. 95–105, 1997.
- [200] B. J. Williamson, I. Mikhailova, O. W. Purvis, and V. Udachin, “SEM-EDX analysis in the source apportionment of particulate matter on *Hypogymnia physodes* lichen transplants around the Cu smelter and former mining town of Karabash, South Urals, Russia,” *Science Total Environ.*, vol. 322, pp. 139–154, 2004.
- [201] R. Bargagli, F. Iosco, and M. Amato, “Zonation of trace metal accumulation in three species of epiphytic lichens belonging to the genus *Parmelia*,” *Cryptogam. Bryol. Lichénologie*, vol. 8, no. 4, pp. 331–337, 1987.
- [202] J. Søndergaard and G. Asmund, *Environmental monitoring at the Seqi olivine mine 2010*. NERI Technical Report no. 813., no. 813. 2011.
- [203] F. Doucet and J. Carignan, “Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens: an investigation related to two altitudinal sections in Eastern France,” *Atmos. Environ.*, vol. 35, pp. 3681–3690, 2001.
- [204] C. Branquinho, F. Catarino, D. Hunther, and M. Joao, “Improving the use of lichens as biomonitors of atmospheric metal pollution,” *Sci. Total Environment*, vol. 232, no. 1–2, pp. 67–77, 1999.
- [205] N. A. Janssen, G. Hoek, B. Brunekreef, H. Harssema, I. Mensink, and A. Zuidhof, “Personal sampling of particles in adults: relation among personal, indoor, and outdoor

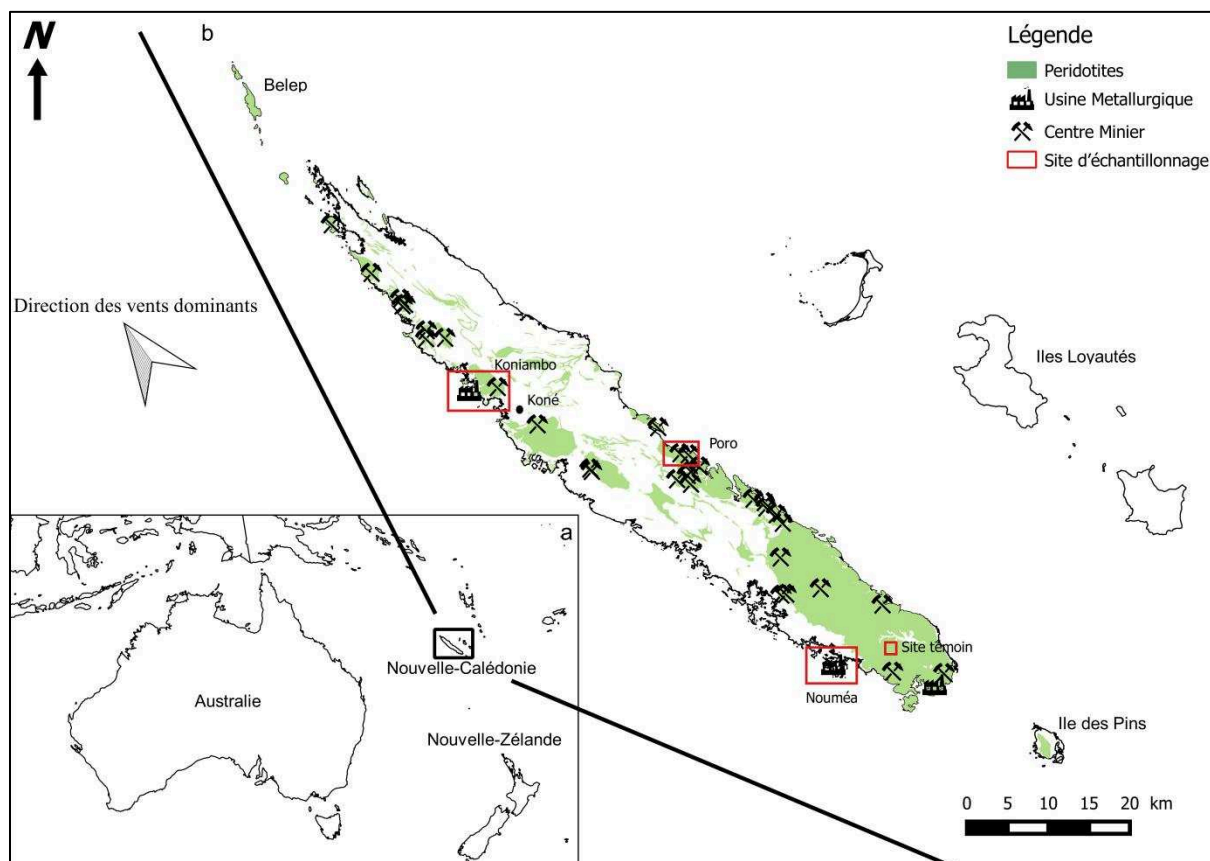
- air concentrations,” *Am. J. Epidemiol.*, vol. 147, no. 6, pp. 537–47, 1998.
- [206] AFNOR, “NF EN 12341. Qualité de l’air - Détermination de la fraction MP10 de matière particulaire en suspension.” 1999.

## **Partie II. Matériels et méthodes**

<b>Partie II. Matériels et méthodes</b>	<b>93</b>
<b>I. Choix et description des sites d'échantillonnage des sols et lichens</b>	<b>95</b>
I.1 Description du site témoin non minier	96
I.2 Description du site minier de Koniambo	96
I.3 Description du site minier de Poro	98
I.4 Description du site urbain et de traitement du minerai de Nouméa	99
<b>II. Obtention et caractérisation de sols, poussières et lichens</b>	<b>100</b>
II.1 Méthode d'échantillonnage des sols	100
II.2 Séparation des poussières : fraction inférieure à 100 $\mu\text{m}$ et $\text{PM}_{10}$ à partir des sols	101
II.3 Méthode d'échantillonnage des lichens	102
II.4 Analyses physico-chimiques des sols, poussières et lichens	104
<b>III. Références</b>	<b>108</b>

## I. Choix et description des sites d'échantillonnage des sols et lichens

Quatre sites d'étude ont été sélectionnés en fonction de leurs conditions climatiques et de leur passé industriel afin de représenter des degrés de dispersion contrastés. On distingue un site témoin non minier, deux sites d'extraction minière : le site de Koniambo près de Koné dans le nord-ouest et le site de Poro sur la côte est, et enfin la ville de Nouméa au sud est, à la fois zone urbaine et de traitement du minerai (Figure II.1).



Les terrains étudiés sont majoritairement sur substrats ultramafiques, à l'exception de Nouméa qui se trouve sur un terrain sédimentaire. Le couvert végétal est composé de forêts ou de végétations éparées sur substrat ultramafique, et de maquis dense paraforestier ou ligno-herbacé dans les zones témoins et minières. A Nouméa, le couvert végétal moins important est constitué de forêt ou végétation arbustive sur substrat vulcano-sédimentaires et de mangrove.



### **I.1. Description du site témoin non minier**

Ce premier site, sur substrat ultramafique, se situe dans le Sud de la Grande Terre, à quelques mètres du parc provincial naturel de la Rivière Bleue ; un parc de plus 9 000 ha créée en 1980 afin de préserver le patrimoine naturel. La pluviométrie moyenne annuelle y est d'environ 500 mm avec un régime général soufflant est-sud-est. D'un point de vue géologique, le site est composé principalement de latérites, d'alluvions fluvio-lacustres (ancienne latéritique), d'harzburgite et de dunite.

Ce site est caractérisé par son éloignement de sites miniers en activités (les 3 sites les plus proches étant situés à en moyenne 20 km du site d'échantillonnage), et par la quasi absence d'activités anthropiques hormis quelques rares activités touristiques (randonnées pédestres, VTT, etc.) ou agricoles. De plus, le trafic routier est peu important du fait de la très faible population vivant aux alentours de la zone d'échantillonnage.

### **I.2. Description du site minier de Koniambo**

Le massif du Koniambo, mesurant 20 km de long et entre 6 et 10 km de large, est localisé sur la côte Nord-Ouest de la Grande Terre, à proximité de Koné. Les alizés proviennent généralement de l'est-sud-est, cependant de par le relief du lieu, les vents sont orientés à Koné est-nord-est (51 % du temps) ou sud-ouest (15 % du temps) [1]. La pluviométrie au sommet du massif est deux fois plus importante qu'en pied de mine, et la moyenne annuelle de précipitations est de 1 000 mm à Koné. D'un point de vue géologique, les latérites, serpentines et péridotites sont les formations dominantes avec quelques sections de cuirasse, dunite, gabbros et basalte présentes sur le site d'étude.

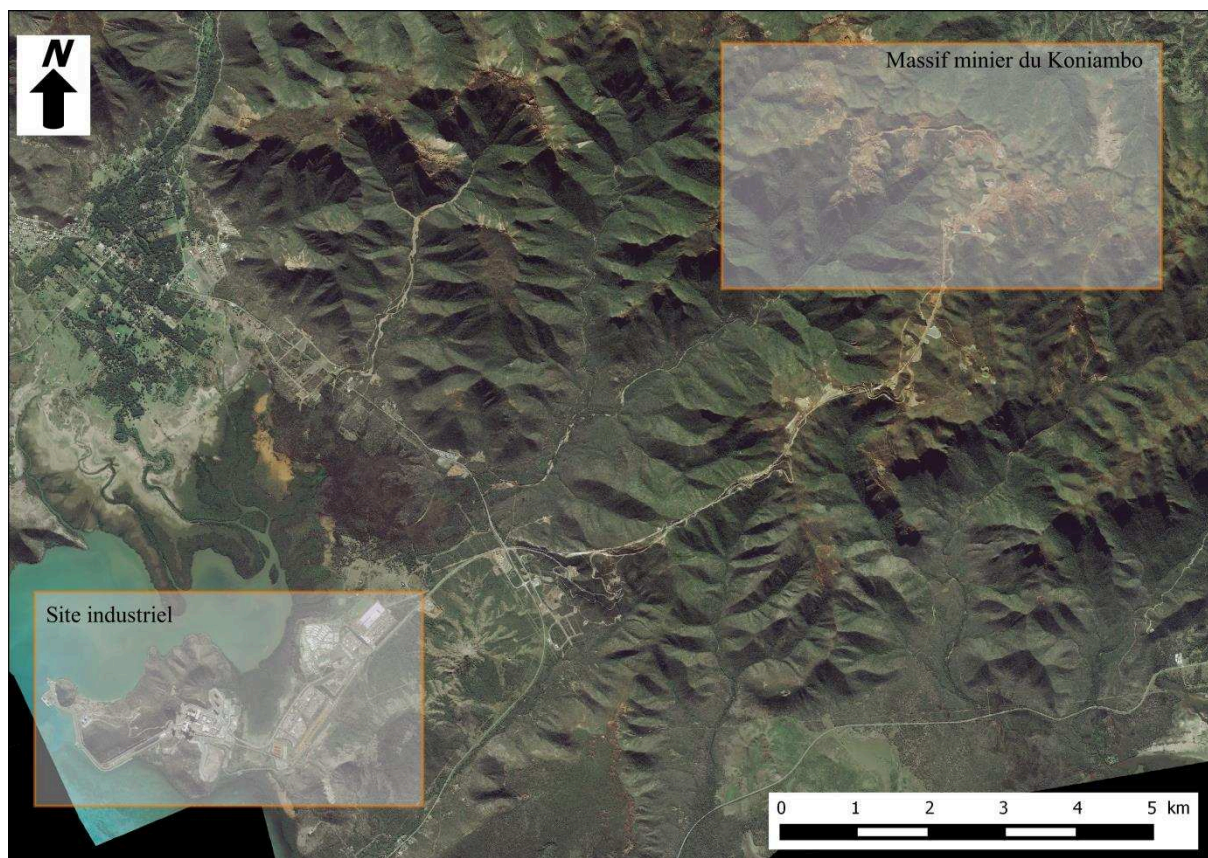


Figure II.2. Photographie aérienne du site minier de Koniambo (Données sources DITTT - gouvernement de la Nouvelle-Calédonie)

Depuis la fin du 19<sup>e</sup> siècle, plusieurs épisodes d'exploitations minières y ont eu lieu. Entre 1907 et 1947, environ 2,5 Mt humides de minerais saprolitiques ont déjà été extraits du massif. En 1998, le gisement saprolitique du Koniambo était estimé à environ 130 Mt à une teneur de 2,46 % en nickel [1]. En 2005, la société Koniambo Nickel SAS (KNS), commence à s'implanter sur le site du Koniambo. Des travaux de prospection commencent en 2009 et en 2013 un site industriel de traitement du minerai est ouvert au pied du massif du Koniambo (Figure II.2). Ce dernier est composé d'une usine métallurgique et d'une centrale électrique au charbon. L'usine de traitement du minerai a une capacité de production annuelle de 60 000 t de nickel à une teneur de 35 %. Le minerai extrait au sommet du massif est acheminé à l'usine après criblage et concassage par un convoyeur à bande de 11,4 km à raison de 700 t/h. Actuellement la société Koniambo Nickel SAS (KNS) travaille sur une superficie de 2 km<sup>2</sup> (Figure II.2).

### I.3. Description du site minier de Poro

Le centre minier de Poro est sur la côte Est, soumise à une forte pluviométrie et des vents dominants de direction est-sud-est. D'un point de vue géologique, la cuirasse, péridotite et latérites sont les formations majoritaires.

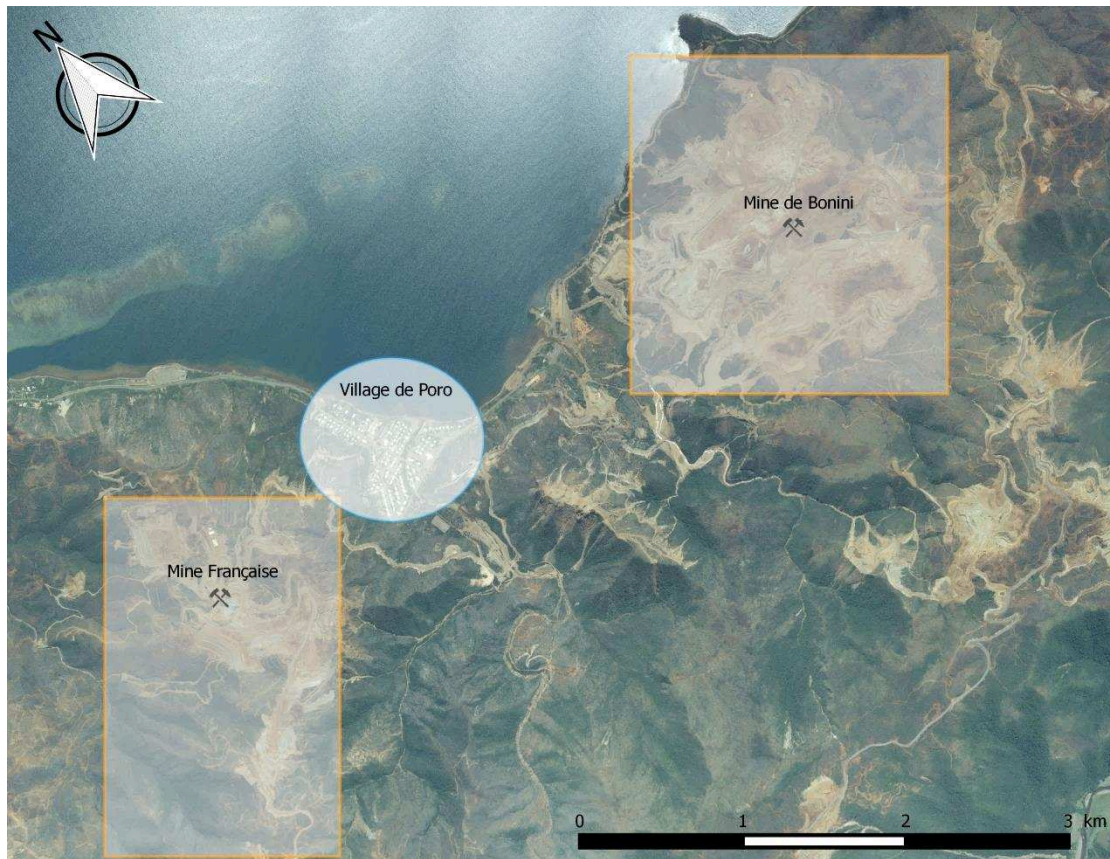


Figure II.3. Photographie aérienne du site de Poro (Données sources DITTT - gouvernement de la Nouvelle-Calédonie)

Ouvert dès 1874, c'est l'un des plus anciens sites miniers de Nouvelle-Calédonie toujours en activité. Poro fut un des grand Projet de la SLN en 1964 avec la construction d'une usine, d'un quai de chargement, d'un village comprenant cantine, dispensaire, magasin, école, etc. Cependant le coup de fonctionnement de l'usine trop important entraîna sa fermeture en 1973, et la mine fut abandonnée en 1986. De nos jours, deux sites miniers, en activité, entourent le village de Poro : Bonini et Mine Française dont la surface est de respectivement 66 et 110 ha (Figure II.3). Depuis 1990, Mine Française accueille le Centre de Formation et Technique de la Mine et des Carrières, et a produit 400 000 t de minéraux en 2009.

#### I.4. Description du site urbain et de traitement du minerai de Nouméa

Nouméa est la capitale de la Nouvelle-Calédonie, située sur la côte sud-ouest de la Grande Terre. Les vents dominants sont orientés est-sud-est avec une faible pluviométrie d'environ 1 000 mm/an. C'est aussi la ville la plus densément peuplée du territoire avec près de 99 926 habitants en 2014.

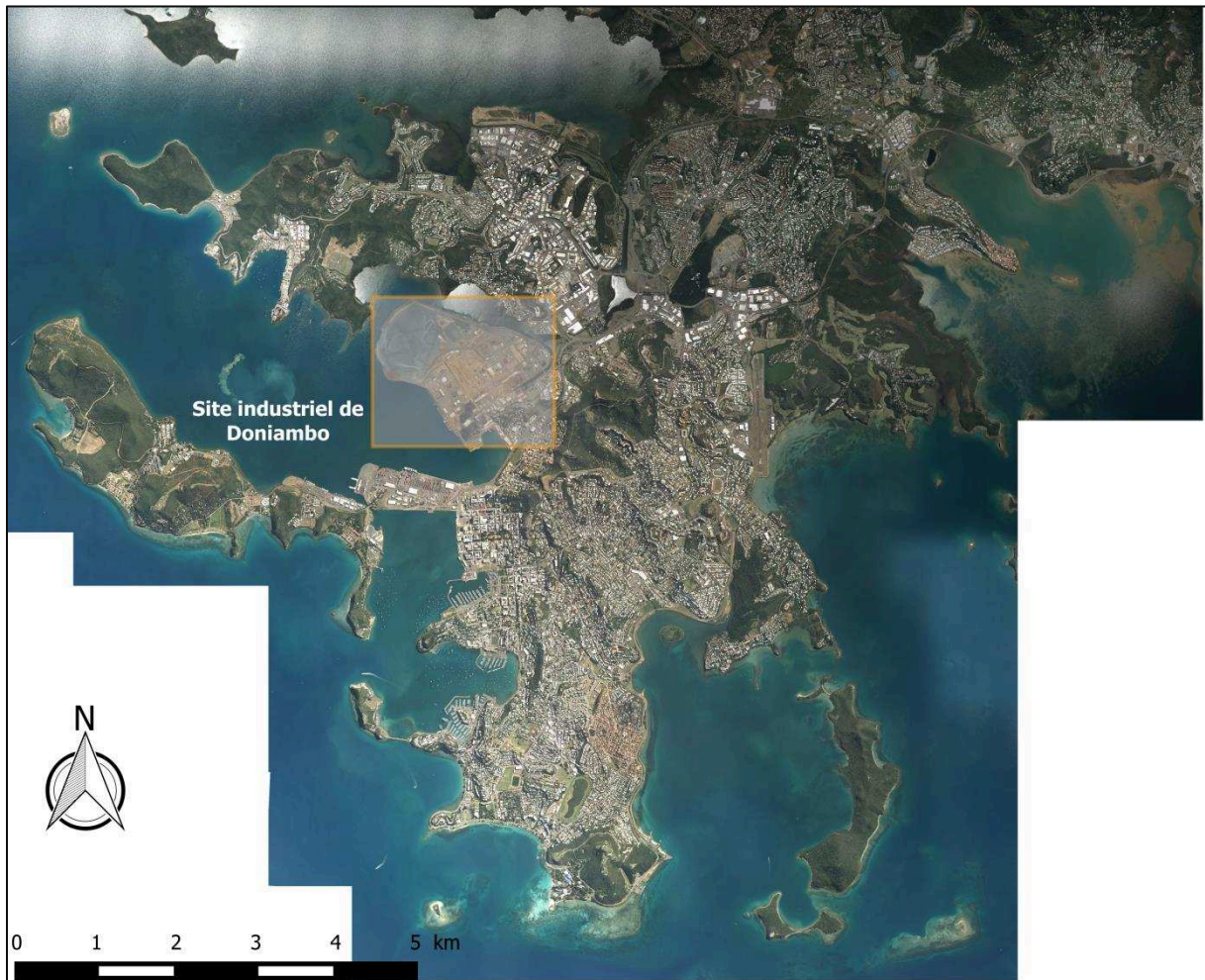


Figure II.4. Vue aérienne de la ville de Nouméa (Données sources DITTT - gouvernement de la Nouvelle-Calédonie)

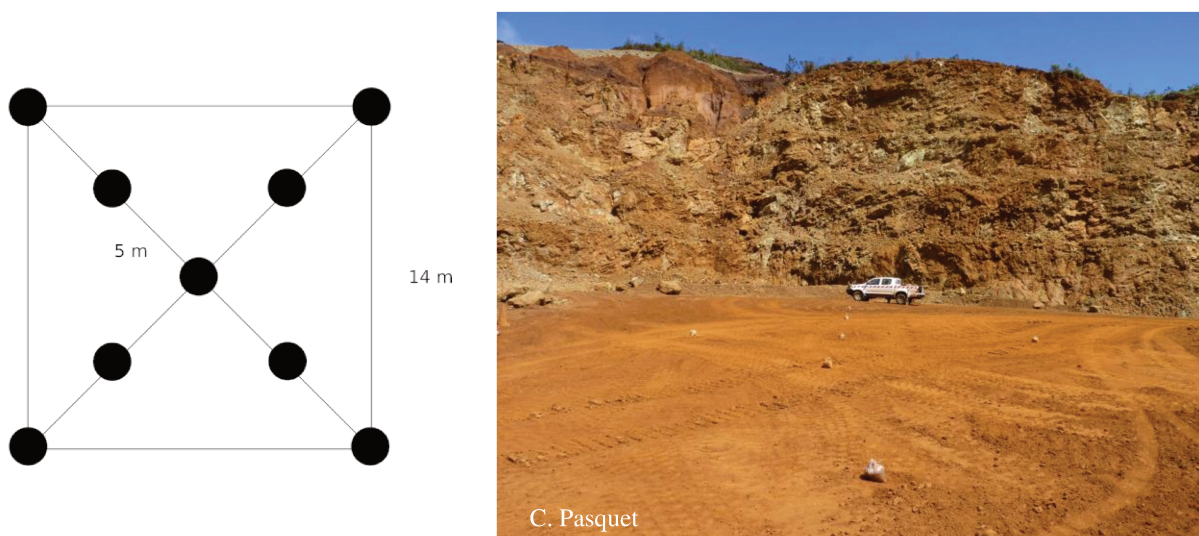
Le site industriel métallurgique de Doniambo, situé à l'entrée nord de Nouméa, est l'usine de traitement la plus ancienne du territoire encore en activité. Elle a été construite en 1910 sur un terrain isolé de 7 ha. Aujourd'hui l'usine a pris de l'ampleur avec la demande croissante en nickel et s'étend sur 250 ha entre zones industrielles et quartiers résidentiels (Figure II.4). Les minerais des mines de la côte Nord-Est et Nord-Ouest y sont transportés par voie maritime grâce à des minéraliers. Environ 8 700 000 t de minerais par an sont traités dans cette usine pyrométallurgique. L'usine, composée de 3 fours électriques produit du

ferronickel de nickel à une teneur comprise entre 22 et 25 % et des mattes (produit intermédiaire de la métallurgie du nickel) contenant 77 % de nickel sous forme de sulfure.

## II. Obtention et caractérisation de sols, poussières et lichens

### II.1. Méthode d'échantillonnage des sols

Vingt échantillons de sols ont été prélevés, à l'aide d'une pelle, sur les différents sites miniers selon un plan d'échantillonnage en X (Figure II.5) ; chaque point représentant un sous-échantillon.



Un échantillon est donc constitué de neuf sous-échantillons distants de 5 m, compris dans un carré de 14 m de côté, et représentant une superficie de 196 m<sup>2</sup>. Pour chaque sous-échantillon, une quantité variant de 1 à 2 kg a été prélevée sur les 10 premiers centimètres de sol, et conservé jusqu'au laboratoire dans des sacs en matière plastique fermés hermétiquement.

Au total pour chaque site, 90 sous-échantillons, correspondant à dix échantillons, ont été prélevés soit 10 échantillons/site minier. Ce qui représente, sur chaque site, une quantité de 180 kg de sol et une superficie d'environ 2 000 m<sup>2</sup>.

Quarante-cinq échantillons de sols sous couvert végétal ont été prélevés, à l'aide d'une pelle, sur les différents sites forestier. Pour des raisons de réalités terrains, un unique

prélèvement a été effectué, les échantillons d'une même zone de prélèvement ont été cependant regroupés pour former un échantillon composite.

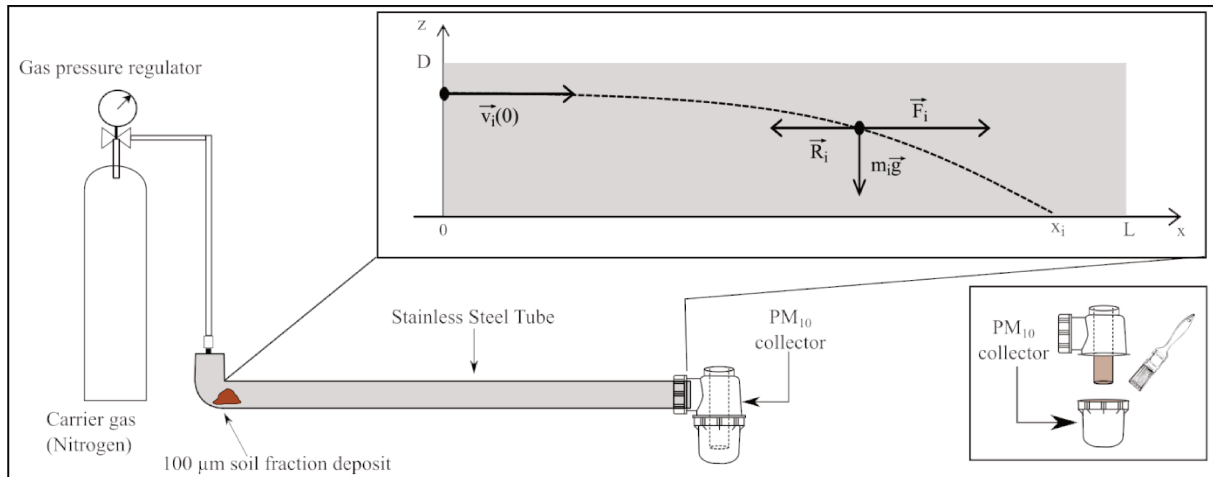
Au laboratoire, les feuilles, les racines et autres débris sont éliminés. Les sols ont ensuite été séchés dans une étuve à 35°C jusqu'à masse constante, puis tamisés à 2 mm suivant la norme ISO 11464 [2]. Les sous-échantillons tamisés à 2 mm ont été divisés par quartage en deux parties égales, une pour les analyses et la seconde constituant une réserve. Les sous-échantillons sont ensuite rassemblés pour former un unique échantillon.

## **II.2. Séparation des poussières : fraction inférieure à 100 $\mu\text{m}$ et $\text{PM}_{10}$ à partir des sols**

La fraction inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , nommée  $F_{<100 \mu\text{m}}$  par la suite, est obtenue par tamisage à 100  $\mu\text{m}$  du sol.

Les  $\text{PM}_{10}$  ont été obtenues grâce à un dispositif de séparation mis au point au laboratoire à partir de la fraction  $F_{<100 \mu\text{m}}$ . Ce travail de développement du dispositif a été valorisé dans un article scientifique (partie III. I.1.1). Le dispositif a un diamètre de coupure à 50 % de 10  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire que 50 % des particules collectées en volume ont un diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$  ou encore que le diamètre moyen ( $d_{50}$ ) des particules collectées est de 10  $\mu\text{m}$ .

Le dispositif se compose d'un tube en acier inoxydable d'une longueur de 6 m et de 0.4 m de diamètre, un système de collecte des particules et d'une bouteille d'azote avec un manomètre (Figure II.6). Une quantité de 2,5 g de sol parent tamisé à 100  $\mu\text{m}$  est placé à l'entrée du tube, puis une pression de 1 bar d'azote est appliquée en entrée de tube pendant 1 min. Les particules de sol mises en suspension sont entraînées le long du tube, celles de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$  sédimentent dans le tube, tandis que les particules de diamètre inférieur ou égal à 10  $\mu\text{m}$  ont été récupérées dans le système de collecte constitué d'un siphon dévissable.



**Figure II.6. Schéma du dispositif de séparation des PM<sub>10</sub> à partir de sol parent tamisé à 100 μm placé dans la zone de dépôt du sol grâce à un flux d'air. Les particules séparées sont collectées dans un siphon dévissable**

L'efficacité de la séparation du système a été suivie par mesure de la distribution en taille des particules, au Mastersizer® avant et après séparation. La mise au point et la validation de ce dispositif sont présentées dans la partie III.III.

### **II.3. Méthode d'échantillonnage des lichens**

60 lichens épiphytes au total ont été prélevés entre 2012 et 2014 aux alentours des sites miniers de Poro et Nouméa 3 ainsi que du site témoin (Figure II.7). Plusieurs lichens ont également été collectés entre les deux sites de Poro et de Nouméa, loin de sites miniers historiques connus, afin de réaliser un gradient de dispersion-distance.

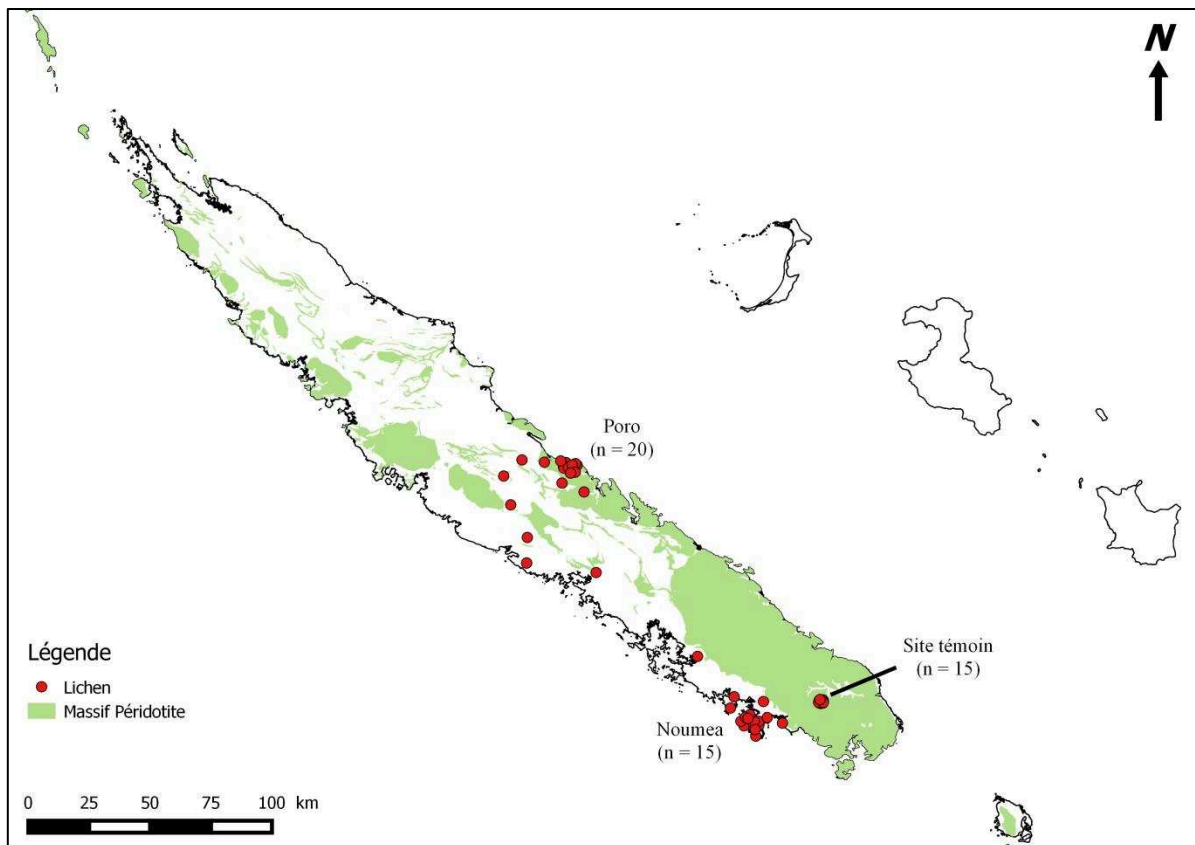


Figure II.7. Echantillonnage des 60 lichens sur 3 sites d'étude et le long d'un transect est-ouest (sources DITTT, SHOM, SGT)

Les prélèvements de lichens sont effectués avec des gants en latex à l'aide d'un couteau en céramique, lavé à l'eau distillée entre chaque utilisation. Les lichens, prélevés en totalité, sont collectés sur les troncs d'arbre à 1,5 m du sol au niveau d'une surface plane exempt de mousse (Figure II.8), et conservé jusqu'au laboratoire dans des sachets en matière plastique préalablement étiquetés.



Figure II.8. Photographies de prélèvement de lichen sur un tronc d'arbre avec un couteau en céramique



Les lichens sont séparés délicatement de leur substratum, séchés à 80°C dans une étuve, puis broyés dans un mortier en agate jusqu'à obtention d'une fine poudre homogène [3], [4].

#### **II.4. Analyses physico-chimiques des sols, poussières et lichens**

Tous les réactifs utilisés sont de qualité analytique. L'eau ultra pure (résistivité de 18,2 M $\Omega$ .cm<sup>-1</sup>) et l'eau distillée (conductivité inférieure ou égale à 0,2 mS/m à 25 °C et un pH supérieur à 5,6) sont produites par un système Millipore®.

##### **II.4.1. Caractérisation physico-chimique des sols ultramafiques, F<sub><100 μm</sub> et PM<sub>10</sub>**

Les paramètres physico-chimique tels que le pH, la capacité d'échange cationique, les teneurs en carbone organique et en azote total ainsi que le calcaire total ont été mesurés par le laboratoire des sols d'Arras.

Les mesures de pH des échantillon de sol mis en suspensions dans l'eau (pH<sub>eau</sub>) ont été effectuées suivant la norme ISO 10390 [5]. 20 g de sols sont mis en suspension dans 100 mL d'eau ultra pure, agités pendant 1 h puis laissés au repos pendant 1h. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre CONSORT C932.

Une extraction chlorure de cobaltihexammine a été réalisée pour la détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations échangeables suivant la norme française NF X31-130 [6]. 2,5 g d'échantillons sont mis en présence de 50 ml de solution de cobaltihexammine à 50 mmol<sup>+</sup>/L. La CEC permet de quantifier la quantité totale de cations échangeables que le sol peut adsorber.

Les teneurs en carbone organique et en azote total de l'échantillon sont déterminées suivant les normes ISO 10694 [7] et ISO 13878 [8] en chauffant environ 50 mg d'échantillon à 1000°C en présence d'oxygène. Ces méthodes reposent sur l'oxydation des carbones présents dans les sols en CO<sub>2</sub> et des composés minéraux ou organiques de l'azote en oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et en azote moléculaire (N<sub>2</sub>). Après séparation chromatographique, la quantité de gaz carbonique et d'azote moléculaire formé est quantifiée au moyen d'une conductibilité thermique.

Les mesures de calcaire total, CaCO<sub>3</sub>, suivant la norme ISO 10693 [9] reposent sur le dégagement de dioxyde de carbone en présence de carbonate et d'acide chlorhydrique. Une prise d'essai comprise entre 0,5 g et 10 g d'échantillon est nécessaire.

La couleur et le type de sol ont été déterminés en utilisant respectivement la charte de couleur des sols Munsel® et la base de référence mondiale WRB [10].

#### **II.4.2. Analyse granulométrie des sols, $F_{<100\ \mu\text{m}}$ et $\text{PM}_{10}$**

La distribution des tailles des particules de sols ultramafiques, du sol tamisé à 100  $\mu\text{m}$  et des  $\text{PM}_{10}$  a été réalisée par granulométrie laser. La granulométrie laser est une technique fondée sur le principe de la diffraction et diffusion d'un faisceau laser. La quantité et la variation angulaire de la lumière diffusée par une particule permet de mesurer la taille des particules. Ainsi, les particules de grosses tailles diffusent de grande quantité de lumière sur de petits angles par rapport à l'axe du faisceau laser, les plus petites particules au contraire diffusent de petite quantité de lumière sur de grands angles. Le faisceau laser est composé d'un laser rouge hélium-néon de longueur d'onde 632 nm et d'une diode bleu de longueur d'onde à 466 nm. La théorie de Mie, valable pour toutes les tailles de particules, repose sur plusieurs hypothèses notamment le fait que les particules sont sphériques. Les diamètres des particules de forme irrégulière, les diamètres mesurés sont des diamètres de sphères équivalentes.

Un Mastersizer S2000 associé à un système Hydro 2000SM Malvern® a été employé pour la mesure de la distribution granulométrique, sa gamme de mesure s'étend de 20 nm à 2 mm. Les mesures ont été effectuées en utilisant les conditions suivantes : un indice de réfraction des particules de 2,98 correspondant à des particules d'oxyde de fer III, indice de réfraction du dispersant (eau) de 1,33 ; agitation à 2100 rpm sans ultrasons, cinq mesures par cycle de 20 s chacun et un modèle de calcul général de particules irrégulières.

#### **II.4.3. Détermination de la minéralogie des sols, $F_{<100\ \mu\text{m}}$ et $\text{PM}_{10}$**

L'analyse minéralogique des particules de sols ultramafiques, du sol tamisé à 100  $\mu\text{m}$  et des  $\text{PM}_{10}$  a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX). L'analyse a été effectuée grâce à un diffractomètre équipé d'un détecteur courbe, INEL C120. La mesure est effectuée en utilisant une radiation monochromatique de travail  $K_{\alpha\text{Co}}$  du cobalt ( $\lambda=1,790\ \text{\AA}$ ) sous 30 kV et 30 mA pendant 60 min.

Les phases sont identifiées par comparaison des diffractogrammes obtenus (positions et intensités des raies diffractées) avec ceux d'une base de données ICDD PDF-2 (Centre International des Données de Diffraction) grâce au logiciel Match®.

#### II.4.4. Détermination des teneurs totales en métaux dans les sols, $F_{<100 \mu m}$ , $PM_{10}$ et lichens.

- Lichen et  $PM_{10}$

La mise en solution a été réalisée par une digestion acide à partir d'une prise d'essai de lichen broyé ou de  $PM_{10}$  comprise entre 15 et 100 mg.

Des attaques totales acides de matériaux de référence (lichens BCR-482, feuille de pêche NIST-1547, basaltes BCR-2 et foie de poisson DORM-3) ainsi que des blancs accompagnent les échantillons inconnus afin d'évaluer qualité des mises en solutions et des analyses.

Chaque échantillon est placé dans un béccher PTFE avec une solution d'acide nitrique à 68% et d'acide chlorhydrique de 2 mL chacun et de 1 mL d'acide fluorhydrique puis chauffé à 105°C sur une plaque chauffante pendant 24 h. Après évaporation, 1 mL d'acide nitrique 68 % est ajouté puis chauffé à 105°C pendant 24 h.

Les éléments métalliques sont analysés par spectrométrie atomique plasma à couplage inductif - spectrométrie d'émission optique (ICP-AES) Arcos. Cette technique analytique (Figure II.9) consiste à mesurer les raies d'émission des photons d'éléments atomisés, ionisés et excités dans un plasma d'argon.

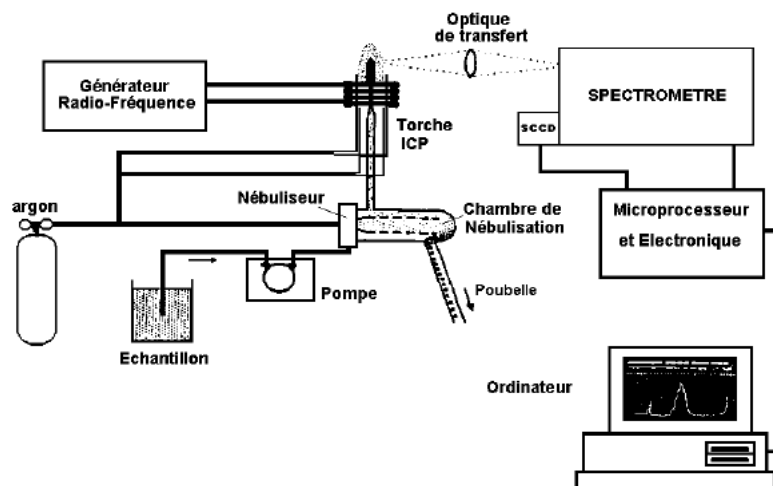


Figure II.9 Schéma d'un spectromètre atomique plasma à couplage inductif - spectrométrie d'émission optique (ICP-AES)

L'échantillon liquide est aspiré et envoyé vers le nébuliseur (figure II.9). Après nébulisation de l'échantillon liquide grâce à un flux d'argon, les éléments présents dans la solution sont atomisés et ionisés dans une torche à plasma. Le retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de photons dont l'énergie, et donc d'une longueur d'onde, est

caractéristique d'un élément donnée. Un spectromètre UV-visible mesure simultanément l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'ondes par relaxation des éléments excités ou ionisés. La longueur d'onde étant caractéristique d'un élément et l'intensité du rayonnement est proportionnelle à la quantité de cet élément dans le plasma et donc dans l'échantillon liquide.

La détermination des concentrations est réalisée grâce à un étalonnage externe réalisé au début de chaque cycle de mesure, avec des solutions étalons multi-élémentaires de 10, 100 et 1000 ppb par dilution d'une solution mère multi-élémentaire de 1 ppm. La calibration est vérifiée en cours d'analyse par une insertion régulière d'une solution étalon afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de dérive de signal. La limite de détection est définie comme 3 fois l'écart type sur au moins 5 mesures d'échantillons blancs. La justesse de la méthode est calculée à partir de l'analyse de Matériau Certifié de Référence (CRM) minéralisé. Le choix des CRM s'est fondé sur la similitude de nature par rapport aux échantillons : lichens (BCR-482), feuilles de pêche (NIST-1547), basalte (BCR2), sédiments (PACS1, JSD1, JSD2 and BCSS1).

- Les sols et  $F_{<100\ \mu\text{m}}$

La mise en solution totale des échantillons de sol a été effectuée suivant la norme NF X 31-147 [11] au laboratoire d'analyses des sols d'Arras. Dans un bécher en PTFE, 5 mL d'acide fluorhydrique et 1,5 mL d'acide perchlorique sont additionnés à 0,25 g d'échantillon préalablement calciné à 450°C puis chauffé à 160°C sur une plaque chauffante. Après évaporation, 1 mL d'acide chlorhydrique est ajouté et l'ensemble est chauffé à 105°C.

Les concentrations totales en chrome, nickel, cobalt et manganèse ont été analysées par ICP-AES.

#### **II.4.5. Extractions cinétiques à l'EDTA des $F_{<100\ \mu\text{m}}$ et des $\text{PM}_{10}$**

L'extraction cinétique des éléments métalliques a été effectuée selon deux protocoles :

- $F_{<100\ \mu\text{m}}$  : plusieurs flacons, contenant chacun 3 g de sol tamisé à 100  $\mu\text{m}$  et 30 mL de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-EDTA à pH = 6,5 ont été agités avec un agitateur Heidolph 3D Polymax 1040 pendant différents temps (5 min à 24 h). Les échantillons ont ensuite été centrifugés pendant 4 min à 6000 tours par minute puis filtrés à travers un filtre de seringue à membrane en acétate de cellulose de 0,45  $\mu\text{m}$ . Toute l'opération est répliquée.
- $\text{PM}_{10}$ : 150 mg de  $\text{PM}_{10}$  et 10 mL de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-EDTA à pH = 6,5 ont été agités avec un agitateur pivotant sur lui-même, à des intervalles de temps déterminés,

un aliquote de 200  $\mu\text{L}$  du mélange a été prélevé après 1 min centrifugation à 4200 rpm et ajusté à 5 mL.

Les solutions ont été ensuite congelées avant analyse par ICP-AES. Après dilution appropriée avec de l'eau MilliQ, les concentrations en nickel (Ni), cobalt (Co) et manganèse (Mn) ont été déterminées en utilisant un ICP-AES Spectro Arcos. Tous les réactifs étaient de qualité analytique.

### III. Références

- [1] Falconbridge NC SAS, “Etude environnementale - Rapport final Pojet Koniambo.” 2001.
- [2] AFNOR, “NF ISO 11464. Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques (indice de classement X 31-412).” pp. 1–15, 2006.
- [3] E. Nieboer, H. Ahmed, K. Puckett, and D. H. Richardson, “Heavy metal content of lichens in relation to distance from a nickel smelter in Sudbury, Ontario,” *Lichenologist*, vol. 5, pp. 292–304, 1972.
- [4] F. Monna, M. Poujol, R. Losno, J. Dominik, H. J. Annegarn, and H. Coetzee, “Origin of atmospheric lead in Johannesburg , South Africa,” *Atmos. Environ.*, vol. 40, pp. 6554–6566, 2006.
- [5] AFNOR, “NF ISO 10390. Qualité du sol - Détermination du pH (indice de classement X 31-11).” pp. 1–11, 2005.
- [6] AFNOR, “NF X31-130. Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles (indice de classement X 31-130).” pp. 1–16, 1999.
- [7] AFNOR, “NF ISO 10694. Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire) (indice de classement 31-409).” pp. 1–12, 1995.
- [8] AFNOR, “NF ISO 13878. Qualité du sol - Détermination de la teneur totale en azote par combustion sèche (« analyse élémentaire ») (indice de classement X 31-418).” pp. 1–9, 1998.
- [9] AFNOR, “NF ISO 10693. Qualité du sol - Détermination de la teneur en carbonate - Méthode volumétrique (indice de classement X 31 - 105).” pp. 1–12, 1995.
- [10] IUSS Working Group WRB, *World reference base for soil resources 2014*, vol. 106. 2014.
- [11] AFNOR, “NF X 31-147. Qualité du sol - Sols, sédiments - Mise en solution totale par attaque acide (indice de classement NF X31-147).” pp. 1–12, 1996.

## **Partie III. Résultats et discussion**

<b>Partie III. Résultats et discussion</b>	<b>109</b>
<b>I. Propriétés physicochimiques des sols ultramafiques étudiés et des poussières produites à partir de ces sols</b>	<b>112</b>
I.1. Distribution de taille des particules des sols et des poussières	112
I.2. Minéralogie des sols bruts, $F_{<100\ \mu\text{m}}$ , et $\text{PM}_{10}$	115
I.3. Composition chimique totale des sols bruts	120
<b>II. Biodisponibilité des éléments métalliques dans les <math>F_{&lt;100\ \mu\text{m}}</math> obtenus à partir des sols ultramafiques</b>	<b>122</b>
II.1. Introduction	125
II.2. Materials and methods	126
II.2.1. Study area	126
II.2.2. Sampling and sample preparation	127
II.2.3. Chemical and physical characterization	128
II.2.4. Kinetic extraction	129
II.2.5. Data processing	129
II.3. Result and discussion	129
II.3.1. Physicochemical characterisation of soils	129
II.3.2. Kinetic extraction	133
II.4. Conclusion	138
<b>III. Mise au point d'un système de séparation des <math>\text{PM}_{10}</math></b>	<b>140</b>
III.1. Introduction	143
III.2. Materials and methods	144
III.2.1. Soil sampling and preparation	144
III.2.2. Physical and chemical characterization of soil fractions	146
III.2.3. Kinetic extractions	147
III.2.4. Data processing	148
III.3. The 2D dynamic model	148
III.4. Results and discussion	149
III.4.1. Soil physico-chemical characteristics	149
III.4.2. Choice of tube geometry	150
III.4.3. Kinetic extraction of the $\text{PM}_{10}$ fraction	153
III.5. Conclusion	155
<b>IV. Développement d'une méthode de suivi de la dispersion des éléments métalliques en utilisant le bioindicateur lichen et l'analyse en données compositionnelles</b>	<b>157</b>
IV.1. Introduction	162
IV.2. Materials and methods	164

IV.2.1. Site area _____	164
IV.2.2. Sampling _____	165
IV.2.3. Chemical procedure _____	166
IV.2.4. Data treatments _____	167
IV.3. Results and discussion _____	170
IV.3.1. Elemental concentrations in lichens _____	170
IV.3.2. Compositional data analysis _____	170
IV.3.3. Impact levels and geographical dispersion _____	173
IV.4. Conclusion _____	175
<b>V. Références _____</b>	<b>177</b>



## **I. Propriétés physicochimiques des sols ultramafiques étudiés et des poussières produites à partir de ces sols**

Un des objectifs de ce travail de thèse est de caractériser la capacité de relargage en éléments métalliques des émissions atmosphériques liées à l'extraction minière pour estimer la biodisponibilité de ces derniers.

La solubilisation des éléments métalliques étant directement liée à la surface de contact particule/solution, la distribution de taille des particules des échantillons étudiés est un paramètre important à déterminer.

### **I.1. Distribution de taille des particules des sols et des poussières**

La distribution de taille de trois fractions granulométriques a été analysée : sols bruts ( $F_{<2 \text{ mm}}$ ), la fraction inférieure à 100  $\mu\text{m}$  pouvant être considérée comme la fraction potentiellement mobilisable par le vent ( $F_{<100 \mu\text{m}}$ ) et les particules inhalables ( $\text{PM}_{10}$ ) (voir partie II.II.2).

L'objet étant l'étude des poussières émises par les activités d'extraction minière, il est intéressant de caractériser les sols bruts dont sont issus ces particules. L'étude granulométrique des sols bruts permet d'obtenir une vision du potentiel d'émission de poussières. Ce potentiel sera en effet important si le sol brut est constitué majoritairement de fines particules, et faible si c'est un sol composé de particules supérieures à 100  $\mu\text{m}$ . D'autre part, la caractérisation de la distribution de taille a été nécessaire pour les fractions  $F_{<100 \mu\text{m}}$  et  $\text{PM}_{10}$  afin de déterminer si des différences dans la granulométrie pourraient expliquer des dissemblances dans les résultats obtenus par les extractions cinétiques. La distribution de taille des  $\text{PM}_{10}$  a également été réalisée afin de contrôler la taille des particules obtenues par le dispositif de séparation mis au point au laboratoire (partie III.III).

La distribution de taille des particules, exprimée en pourcentage du volume total de particules, présente des populations granulométriques différentes entre les sols miniers et forestiers. Ainsi, on peut distinguer généralement 3 populations plus ou moins distinctes pour les sols bruts ( $F_{<2 \text{ mm}}$ ) miniers, avec une population la plus fréquente centrée sur un diamètre d'environ 40  $\mu\text{m}$ . La première population se situe entre les diamètres de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$ , la deuxième entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  et la dernière concerne les particules supérieures à 100  $\mu\text{m}$ . Tandis que pour les sols bruts forestiers seulement 2 populations peuvent être identifiées entre

les diamètres de 0,1 à 100 µm et supérieur à 100 µm (Figures III.1 et Figures en annexe i). Les sols ultramafiques miniers semblent être composés d'une plus grande proportion de fines particules de diamètre compris entre 0,1 et 100 µm, donc des particules susceptibles d'être mises en suspension.

Concernant les distributions granulométriques des poussières, c'est-à-dire la fraction tamisée à 100 µm ( $F_{<100 \mu m}$ ), on distingue entre une et deux populations granulométriques, la population supérieure à 100 µm est éliminée, une augmentation du volume des autres populations en résulte et la population entre 10 et 100 µm est plus ou moins visible.

La distribution granulométrique des  $PM_{10}$  obtenues, nous permet de valider notre dispositif de séparation mis au point au laboratoire, puisqu'elle ne montre plus qu'une seule population centrée sur un diamètre proche de 10 µm.

Les données exploitées couramment pour une analyse granulométrique sont les diamètres  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  qui représentent les diamètres correspondant à 10 %, 50 % et 90 % du volume des particules, sur la courbe de distribution cumulée. Ces paramètres sont complétés par la polydispersité ou span, significative de l'étalement de la dispersion granulométrique :

$$Span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

Les valeurs de diamètres  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  et de span pour les échantillons de sols bruts,  $F_{<100 \mu m}$  et  $PM_{10}$  sont résumées dans le Table III.1. On peut remarquer que quel que soit l'échantillon analysé, la largeur de la distribution (span) diminue avec la fraction granulométrique étudiée (sols bruts,  $F_{<100 \mu m}$  et  $PM_{10}$ ), impliquant une distribution de taille plus étroite, centrée sur une taille de particules moyenne de 10 µm.

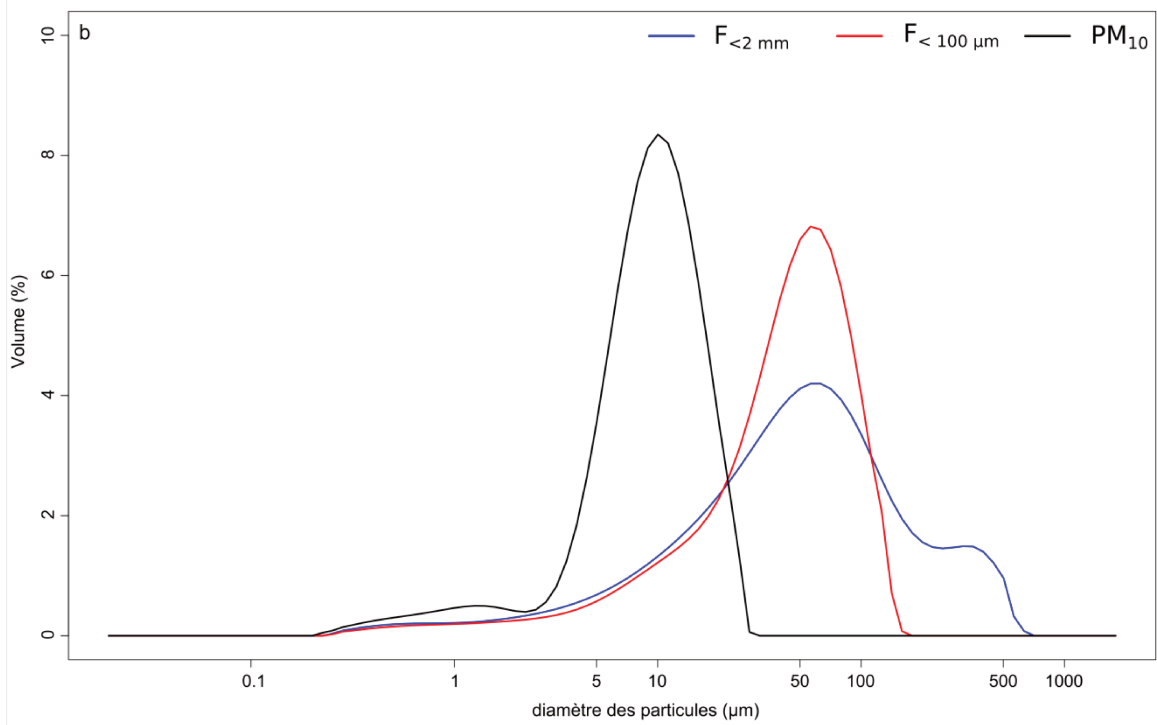
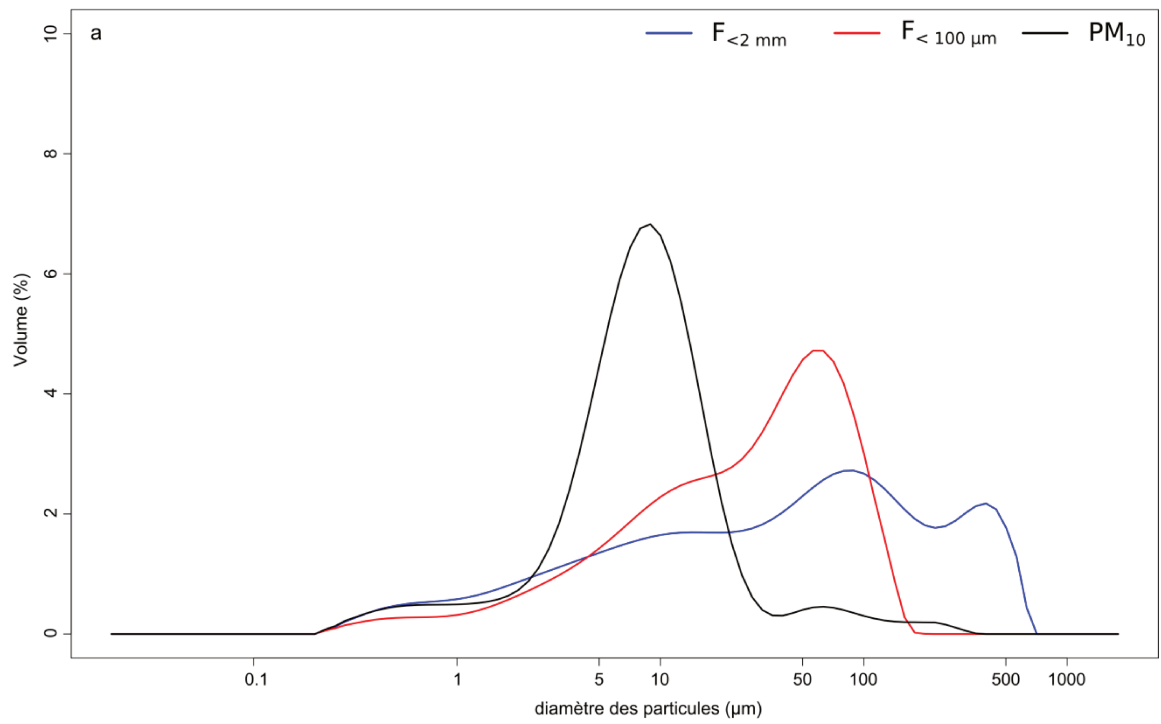


Figure III.1. Distribution des particules de fractions granulométrique des échantillons a) K1 et b) BLA3

Table III.1. Caractéristiques granulométriques (d10, d50, d90, span) des fractions à 2 mm, 100 µm et PM<sub>10</sub> des échantillons de sols. Les valeurs d10, d50 et d90 sont exprimées en µm. - non mesurée

Echantillons		Sols bruts (F <sub>&lt;2 mm</sub> )				F <sub>&lt;100 µm</sub>				PM <sub>10</sub>				
		d10	d50	d90	span	d10	d50	d90	span	d10	d50	d90	span	
Prélèvement sur sols miniers	Massif du Koniambo	K1	2,3	46	353	7,6	3,8	32	94	2,8	2,6	9	21	2,2
		K2	1,4	20	194	9,7	3,5	35	91	2,5	3,4	10	19	1,6
		K3	4,5	38	213	5,4	6,2	39	90	2,1	2,9	10	18	1,5
		K4	3,8	64	480	7,5	5,9	47	109	2,2	3,8	10	18	1,4
		K5	3,6	32	270	8,3	2,0	16	42	2,5	4,0	11	24	1,9
		K6	2,1	30	214	7,1	4,1	32	92	2,7	3,8	10	22	1,9
		K7	2,8	28	158	5,6	4,1	37	93	2,4	3,4	10	21	1,7
		K8	4,6	54	383	7,0	2,0	18	55	3,0	2,9	9	18	1,7
		K9	4,2	40	231	5,6	2,3	16	49	2,9	3,0	10	19	1,6
		K10	2,8	29	165	5,6	3,1	25	84	3,2	2,5	10	19	1,7
	Poros	P1	3,7	48	253	5,1	8,5	28	62	2,0	4,8	10	18	1,4
		P2	2,5	41	342	8,4	1,9	17	42	9,7	5,5	11	21	1,4
		P3	16,5	365	987	2,7	7,9	25	69	2,5	4,9	11	22	1,6
		P4	1,2	12	50	4,0	2,8	23	75	3,1	5,4	11	20	1,3
		P5	4,1	31	307	9,7	3,0	17	50	2,7	5,1	11	20	1,4
		P6	24,0	200	765	3,7	10,8	37	84	2,0	4,6	11	20	1,4
		P7	11,2	231	975	4,2	6,5	23	64	2,5	5,8	12	21	1,3
		P8	9,3	35	208	5,6	8,3	36	80	2,0	5,9	13	24	1,4
		P9	2,4	21	95	4,5	3,1	25	95	3,7	4,9	11	21	1,5
		P10	8,4	76	733	9,6	10,3	35	79	1,9	7,4	14	25	1,3
Prélèvement sur sols forestiers	Massif du Koniambo	TLKA	10,5	85	442	5,1	9,2	44	99	2,0	-	-	-	-
		TLKB	8,3	63	336	5,2	11,1	46	98	1,9	-	-	-	-
		TLKC	6,4	61	347	5,6	9,0	42	97	2,1	-	-	-	-
		TLKD	6,6	62	337	5,3	7,4	43	101	2,2	-	-	-	-
	Poros	TLP1	7,1	45	206	4,4	9,1	43	100	2,1	-	-	-	-
		TLP2	9,2	60	387	6,3	9,0	41	98	2,2	-	-	-	-
		TLP3	6,3	43	346	7,9	8,2	39	94	2,2	-	-	-	-
	Site témoin	BLA1	7,5	54	332	6,0	10,1	43	96	2,0	5,7	11	20	1,3
		BLA2	6,4	51	260	5,0	8,7	43	97	2,1	5,4	10	19	1,3
BLA3		7,8	53	249	4,5	9,4	48	100	1,9	4,1	10	19	1,5	

## I.2. Minéralogie des sols bruts, F<sub><100 µm</sub>, et PM<sub>10</sub>

L'objectif de ce travail est de déterminer qualitativement la composition minéralogique des échantillons de sols bruts (F<sub><2 mm</sub>), des F<sub><100 µm</sub> et des PM<sub>10</sub> (Table III.2). Dans un premier temps, le but est de déterminer si lors des séparations granulométriques un fractionnement minéralogique a pu avoir lieu. Dans un second temps, la minéralogie pouvant jouer un rôle dans les solubilisations des éléments métalliques, l'étude des similitudes ou

dissemblances de la minéralogie des fractions  $F_{<100 \mu\text{m}}$  et  $\text{PM}_{10}$  est essentielle dans la compréhension des résultats des extractions cinétiques.

L'analyse DRX permet de détecter dans les sols ultramafiques bruts prélevés principalement, de la goethite, de l'hématite (oxyde/hydroxyde de fer) ainsi que du quartz ( $\text{SiO}_2$ ) quasiment dans tous les échantillons miniers ou forestiers (Table III.2). Cependant, on trouve également de la willemseite (silicate de magnésium et de nickel hydraté), ainsi que des polymorphes de la serpentine tels que de la lizardite et de l'antigorite, du talc (silicate de magnésium), de l'asbolane et de l'albite qui ont pu être identifiés le plus souvent dans les sols miniers. Tandis que de l'enstatite et de la magnésite (oxyde de fer) ont été uniquement identifiées dans les sols forestiers. Bien que tous les sols présentent principalement les mêmes phases minéralogiques, les sols miniers de Poro diffèrent légèrement des sols miniers de KNS par la détection plus fréquente d'antigorite.

Les sols ultramafiques sont souvent décrits comme riches en chrome, hors il est à noter que dans cette étude aucun minéral cristallin de chrome, tel que la chromite, n'a été détecté par DRX.

La superposition des spectres DRX (voir partie II.II.4.3) des différentes fractions granulométriques, Figure III.2 et figures en annexe i démontre que dans tous les échantillons quel que soit le site de prélèvement, les poussières ( $F_{<100 \mu\text{m}}$  et  $\text{PM}_{10}$ ) et les sols bruts (2 mm) présentent les mêmes phases minéralogiques identifiées. Ce résultat permet de dire qu'il n'y a pas eu de tri minéralogique significatif (détectable aux DRX) lors du fractionnement granulométrique car aucune phase minérale n'a disparue. Les poussières  $F_{<100 \mu\text{m}}$  et  $\text{PM}_{10}$  ont donc des compositions minéralogiques semblables.



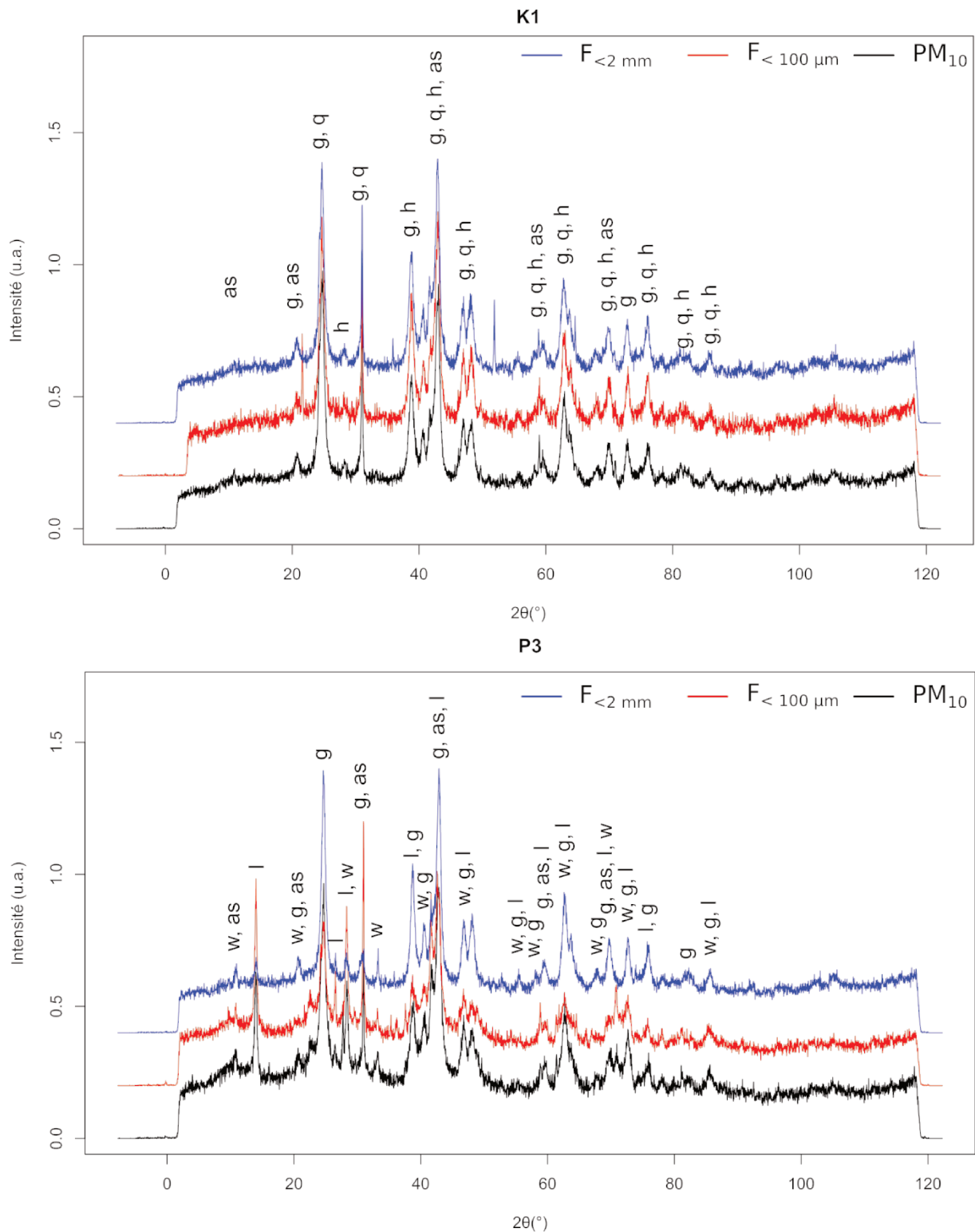


Figure III.2. Spectre DRX d'échantillons miniers (K1 et P3) et forestiers (BLA1 et TLKD) à différentes granulométries

a : antigorite, as : asbolane, e : enstatite, g : goethite, h : hématite, l : lizardite, q :quartz, t : talc, w : willemeite

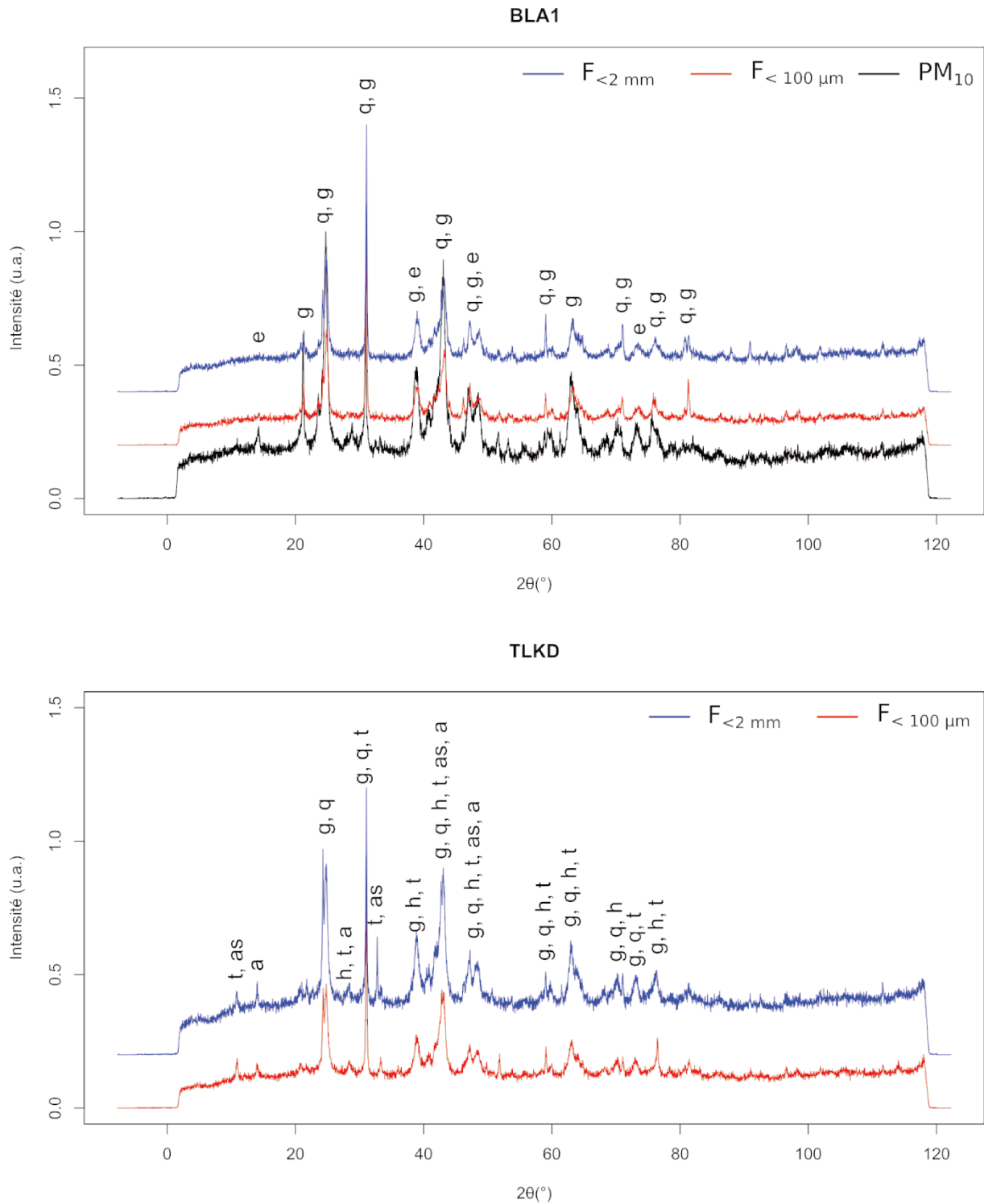


Figure III. 2 (suite). Spectre DRX d'échantillons miniers (K1 et P3) et forestiers (BLA1 et TLKD) à différentes granulométries

a : antigorite, as : asbolane, e : enstatite, g : goethite, h : hématite, l : lizardite, q :quartz, t : talc, w : willemeite



### I.3. Composition chimique totale des sols bruts

L'objectif est de caractériser ici la composition chimique des échantillons de sols forestiers et miniers. Dans ce paragraphe, les résultats relatifs à la fraction  $F_{< 2 \text{ mm}}$ , c'est-à-dire le sol brut, seront uniquement présentés et discutés, les discussions sur les autres fractions étant présentées dans les chapitres suivants.

La Table III.3 résume les résultats de la composition chimique obtenus de la fraction à 2 mm des sols étudiés.

Les sols de cette étude sont caractérisés par de très fortes concentrations en Fe comprises entre 10 et 60 % en masse. En général, les concentrations en fer dans le profil d'altération des sols ultramafiques calédoniens oscillent entre 10 et 80 % au maximum [1], [2]. Dans les sols miniers, on rencontre par concentrations moyennes décroissantes le magnésium (4,80 %), le nickel (1,5 %), le chrome (1,10 %), l'aluminium (1,01 %) le manganèse (0,5 %), le cobalt (0,1 %), le zinc, le phosphore, le cuivre et le calcium. Les sols forestiers montrent, d'après un test statistique de U-Mann Whitney<sup>1</sup>, des concentrations en fer, chrome, manganèse et cobalt du même ordre de grandeur que dans les sols miniers, avec des valeurs respectivement entre 10 et 60 %, 2,09 %, 0,3 % et 0,05 %. Par contre, le magnésium (1,29 %) et le nickel (0,63 %) sont plus concentrés dans les sols miniers, et l'aluminium (2,79 %) est plus concentré dans les sols forestiers.

Nous avons pu voir qu'il n'y a pas de fractionnement minéralogique lors du tri granulométrique. De plus, les sols bruts, non tamisés, présentent de fortes concentrations en éléments métalliques. On peut donc supposer que les particules de poussières ( $F_{< 100 \mu\text{m}}$  et des  $\text{PM}_{10}$ ) présenteront également de fortes concentrations en ces éléments. D'autres part, comme les sols bruts miniers sont plus concentrés en Ni et Mg que les sols bruts forestiers, on peut supposer que les poussières ( $F_{< 100 \mu\text{m}}$  et  $\text{PM}_{10}$ ) minières seront également plus concentrées que les poussières issues des zones forestières.

---

<sup>1</sup> Le test de U-Mann Whitney permet de comparer deux groupes d'échantillons de petite taille et/ou n'étant pas distribués suivant une loi normale. Ce test utilise l'ordre dans lequel apparaissent les données des deux groupes d'échantillons lorsqu'elles sont réunies et triées. Il teste l'hypothèse  $H_0$  selon laquelle la distribution des données est identiquement dans les deux groupes.

Table III.3. Composition chimique totale (% masse) des sols bruts

Echantillons			Fe	Mg	Al	Ni	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca
Prélèvement sur sols miniers	Massif du Koniambo	K1	57	0,53	2,3	0,94	2,1	0,88	0,05	0,0020	0,04	0,019	<0,02
		K2	61	0,33	2,5	0,84	2,3	0,26	0,03	0,0021	0,04	0,021	<0,02
		K3	11	18	0,35	1,9	0,24	0,23	0,05	0,0004	0,02	0,003	0,11
		K4	26	12	1,1	2,0	0,50	0,33	0,06	0,0020	0,03	0,011	0,03
		K5	10	18	0,42	2,2	0,24	0,18	0,06	0,0004	0,02	0,004	0,15
		K6	46	3,6	2,8	1,3	1,8	0,75	0,14	0,0021	0,05	0,013	<0,02
		K7	22	12	1,0	1,9	0,72	0,46	0,11	0,0013	0,03	0,005	0,09
		K8	34	6,7	1,6	1,2	1,1	0,55	0,10	0,0019	0,03	0,012	0,04
		K9	13	13	0,41	2,2	0,28	0,25	0,06	0,0005	0,02	0,003	0,11
		K10	37	2,5	1,3	1,3	1,1	0,58	0,14	0,0014	0,04	0,009	<0,02
	Poros	P1	53	3,1	1,7	1,3	1,8	0,44	0,06	0,0025	0,05	0,013	<0,02
		P2	51	2,2	1,7	1,3	2,6	0,72	0,07	0,0019	0,05	0,009	<0,02
		P3	13	19	0,37	1,8	0,38	0,23	0,06	0,0005	0,02	0,004	0,09
		P4	54	0,91	2,0	1,5	3,9	1,4	0,23	0,0022	0,07	0,005	<0,02
		P5	44	4,3	1,5	1,8	2,5	1,2	0,26	0,0018	0,07	0,005	<0,02
		P6	7,1	21	0,16	1,3	0,16	0,11	0,05	0,00018	0,01	0,003	0,07
		P7	48	2,9	1,6	1,9	2,9	1,3	0,26	0,0018	0,07	0,005	<0,02
		P8	38	5,1	1,5	1,5	3,4	1,1	0,27	0,0013	0,06	0,008	0,03
		P9	30	7,8	1,0	1,8	1,5	0,57	0,25	0,0013	0,05	0,006	0,04
		P10	44	4,1	1,2	1,7	3,5	1,3	0,41	0,0013	0,06	0,006	<0,02
		Moyenne géométrique	30	4,8	1,1	1,5	1,1	0,51	0,10	0,0012	0,04	0,007	-
Prélèvement sur sols forestiers	Massif du Koniambo	TLKA	47	0,70	2,1	0,83	1,61	0,93	0,09	0,0031	0,04	0,028	0,08
		TLKB	40	3,02	2,1	0,81	1,45	0,57	0,06	0,0022	0,03	0,024	0,15
		TLKC	41	1,76	2,0	0,72	1,44	0,54	0,07	0,0026	0,03	0,030	0,15
		TLKD	47	1,62	2,7	0,68	2,13	0,66	0,08	0,0034	0,04	0,026	0,07
	Poros	TLP 1	50	1,65	1,8	0,97	2,29	0,57	0,11	0,0026	0,05	0,025	<0,02
		TLP 2	50	1,34	1,6	0,85	2,55	0,75	0,09	0,0031	0,05	0,020	0,04
		TLP 3	47	3,24	2,0	1,02	2,14	0,56	0,11	0,0030	0,04	0,028	0,15
	Site témoin	BLA1	35	1,66	5,5	0,50	2,42	0,06	0,04	0,0025	0,04	0,023	0,27
		BLA2	41	0,57	4,9	0,45	3,46	0,14	0,04	0,0032	0,05	0,054	<0,02
		BLA3	25	0,32	7,0	0,17	2,18	0,08	0,01	0,0015	0,02	0,020	<0,02
		Moyenne géométrique	41	1,3	2,8	0,63	2,1	0,35	0,06	0,0026	0,04	0,027	-

## II. Biodisponibilité des éléments métalliques dans les $F_{<100 \mu\text{m}}$ obtenus à partir des sols ultramafiques

Ce chapitre est rédigé sous la forme d'un article en anglais précédé d'un résumé en français. La publication relative à ce chapitre est encore sous forme de draft et est intitulée:

“Kinetic behavior of Ni, Co and Mn in soils originating from a nickel mining context”

Camille Pasquet<sup>3</sup>, Fabrice Monna<sup>2</sup>, Peggy Gunkel-Grillon<sup>1</sup>, Christine Laporte-Magoni<sup>1</sup>, Rémi Losno<sup>3</sup>, Folkert Van Oort<sup>4</sup>, Carmela Chateau<sup>5</sup>

---

<sup>1</sup> PPME, Université de la Nouvelle-Calédonie, BP R4, 98851 Nouméa Cedex, Nouvelle-Calédonie, France ;  
<sup>2</sup> UMR 6298, ArTeHis, Université de Bourgogne – Franche Comté - CNRS-Culture, 6 bd Gabriel, Bat. Gabriel, F-21000 Dijon, France ; <sup>3</sup> Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris Cité, UMR CNRS 7154, Université Paris Diderot, 1 rue Jussieu, 75013 Paris, France ; <sup>4</sup> UMR 1402 Ecosys, INRA-AgroParisTech, pôle Ecotoxicologie, Centre de Versailles-Grignon, RD 10, 78026 Versailles Cedex, France ; <sup>5</sup> Université de Bourgogne-Franche Comté, UFR SVTE, 6 bd Gabriel, Bat. Gabriel, F-21000 Dijon, France

La population vivant proche des activités minières, les travailleurs, la faune et la flore sont exposés à des poussières riches en nickel, cobalt, manganèse, chrome, fer, etc. issues des minéraux des roches ultramafiques comme cela a été souligné au chapitre précédent. Pour estimer la biodisponibilité du Ni, Co et Mn dans les poussières émises par les extractions minières, l'extraction cinétique à l'EDTA de ces poussières a été choisie. Le fort pouvoir chélatant de l'EDTA permet d'extraire les métaux associés à différentes phases d'un sol (échangeables, complexés aux matières organiques ou adsorbés sur les oxy/hydroxydes). De plus, les extractions cinétiques permettent, après modélisation des résultats, de définir trois fractions, une fraction rapidement extraite (vraisemblablement biodisponible), une lentement extraite potentiellement biodisponible) et enfin une non biodisponible (Figure I.16). Nous avons choisi de travailler sur les poussières mobilisables par le vent donc de taille inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , soit la fraction  $F_{<100 \mu\text{m}}$  obtenue par tamisage des sols bruts. Nous nous sommes focalisés sur les éléments métalliques présents dans les substrats ultramafiques exploités (Ni, Co, Mn et Cr). Cependant, le chrome n'est pas explicité par la suite, les résultats des extractions cinétiques n'ayant pu être correctement modélisés. Les objectifs sont de :

- déterminer les fractions potentiellement biodisponibles des éléments métalliques (Ni, Co et Mn) dans les  $F_{<100 \mu\text{m}}$  ultramafique par extraction cinétique,
- évaluer l'impact de l'activité minière (décapage du couvert végétal) sur la l'extractabilité des éléments métalliques et donc de leur biodisponibilité.

Ce travail a permis de montrer que pour les  $F_{<100 \mu\text{m}}$  générées par les sols ultramafiques et susceptibles de devenir des poussières, la biodisponibilité potentielle du Ni, Co et Mn, peut être modélisée par une succession de deux cinétiques du 1<sup>er</sup> ordre puisque de très bonnes corrélations entre les données expérimentales et la régression a été obtenue ( $R^2 > 0,97$ ).

Dans ces  $F_{<100 \mu\text{m}}$  de sols ultramafiques (miniers et forestiers), les concentrations potentiellement biodisponibles (i.e. rapidement et lentement extraites) en Ni, Co et Mn varient respectivement de 2,3 à 830 mg/kg, 3,2 à 405 mg/kg et 22,9 à 2630 mg/kg. Ces concentrations sont importantes ce qui montre que les poussières d'origine ultramafiques représentent potentiellement un réservoir important de Ni, Co et Mn biodisponibles à plus ou moins long terme. La fraction lentement biodisponible en Ni, Co et Mn, variant respectivement de 1,14 à 600 mg/kg, 2,30 à 350 mg/kg et 18 à 2270 mg/kg, est souvent 2 à 80 fois plus concentrée que la fraction rapidement biodisponible, variant respectivement de 1,13 à 250 mg/kg, 0,9 à 70 mg/kg et 3,3 à 670 mg/kg.

En termes de pourcentage par rapport à la totalité du réservoir, la fraction non biodisponible reste toutefois toujours majoritaire car comprise entre 65 et 99 %. Cela s'explique par le fait que les sols à l'origine de ces poussières sont issus de formations géologiques fortement altérées, c'est-à-dire que les éléments les plus solubles ont été dissous et transportés en profondeur. En outre, ces sols n'ont pas été enrichis par des activités anthropiques. Il est en effet connu que les concentrations en métaux biodisponibles sont très élevées lorsque le métal n'est pas endogène, mais apporté par les activités humaines.

Les extractions cinétiques, à travers la détermination de valeurs de constantes cinétiques, permettent d'aborder le caractère temporel de la biodisponibilité. Il s'avère que quel que soit l'élément métallique étudié les constantes cinétiques de la fraction rapidement biodisponible des  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  minières et forestières varient toujours entre 0,01 et 0,20  $\text{min}^{-1}$ . Par contre, les constantes cinétiques de la fraction lentement biodisponible diffèrent entre les  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  d'origine minières (variant entre 0,0007  $\text{min}^{-1}$  et 0,0020  $\text{min}^{-1}$ ) et les  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  d'origine forestières (variant de 0,0030  $\text{min}^{-1}$  à 0,0090  $\text{min}^{-1}$ ). Cela signifie que les éléments métalliques de la fraction lentement biodisponible sont potentiellement biodisponibles plus rapidement en secteur forestier qu'en secteur minier.

Les extractions cinétiques permettent de définir des fractions potentiellement biodisponibles à plus ou moins long terme des éléments métalliques dans les  $F_{<100\ \mu\text{m}}$ . Cependant, la fraction biodisponible ne représente pas obligatoirement la fraction toxique dans l'environnement. Seule une étude écotoxicologique permet de déterminer les toxicités chroniques (long terme) ou aigus (court terme) des éléments métalliques dans les  $F_{<100\ \mu\text{m}}$ .

Les extractions cinétiques n'ont pas été réalisées sur la totalité des échantillons. Les échantillons ont été sélectionnés de manière à avoir une minéralogie et des granulométries différentes. Par soucis de clarté, les échantillons de sols prélevés K1, K3, K4, K6, K10, P1, P2, P3, P6, P9, BLA2, BLA3, TLP2, TLP3 et TLKD (Table III.3) ont été renommés, respectivement, K-M1, K-M2, K-M3, K-M4, KM-5, P-M1, P-M2, P-M3, P-M4, P-M5, BR-F1, BR-F2, P-F1, PF-2, K-F1 dans l'article scientifique suivant.

## II.1. Introduction

Two-thirds of the main New Caledonian Island, located in the South West Pacific Ocean, are covered by ultramafic weathered rocks. Those rocks include laterites enriched in nickel, chromium, cobalt and manganese [3], which were mined since 1864, after the discovery by Jules Garnier of nickel silicates. New Caledonia accounts nowadays for approximately 10 % of acknowledged worldwide nickel reserves [4]. Because of high Ni contents met from the surface, laterites and saprolites are extracted by opencast mining on approximately 30 sites that extend over almost the whole main island [5]. That constitutes a vital wealth for the territory, but also a risk for human health and surrounding ecosystems. Small metal-enriched particles are emitted into the atmosphere at each stage of mining operations, from extraction to ore transportation for further metallurgical treatment. In addition, deforestation subsequent to mining installation and soil destructuration by mechanical reworking is expected to considerably enhance aeolian erosion and particle resuspension [6], [7]. The smallest particles can be transported thousands of kilometers away from their sources, while the coarsest settle rapidly, in the immediate surroundings [8]. Dust may reduce the visibility, contaminate soils and waters, affecting so fauna and flora. The finest penetrate deeply in the respiratory system producing deleterious effects [9]–[11], especially if associated trace metals are readily bioavailable. On one hand, bare, unstructured mining soils are expected to be much more subjected to mechanical erosion by runoff than structured forest soils, protected by their vegetation. That is also true for leaching by atmospheric agents because unstructured bare soils offer a greater exchange surface to the liquid phase. On the other hand, proximal forest soils receive, by atmospheric inputs, dust generated by mining operations. To summarize, both mining and forest soils present a risk of metal translocation leading to the contamination of other environmental compartments, such as the atmosphere by Aeolian erosion, groundwater by downward migration through soil horizons, or surface water, and finally the lagoon downstream, by mechanical transportation. Although mining and surrounding forest soils are expected to have a same parent material and several shared properties, they were not subjected to the same conditions during the last decades, sometimes during the last century, so that metal dynamics and mobilization capabilities of metals may have been drastically modified. The measurement of total concentrations is the first step of the environmental risk assessment, but, the second, more informative for long-term management, is to predict how the pollutants are transferred from the solid phase to the liquid one that can also be viewed as a rough evaluation of

bioavailability. Sequential extractions involving several extractants, with increasing strength, have been developed from the 1970s to describe metal speciation, and hence to assess the potential bioavailability [12]. The technique suffers however from a poor selectivity of the extractants, and re-adsorption of the elements between extraction phases [13], [14]. Another more recent approach consists in examining the kinetic behaviour of metals contained in soils. That allows the identification of both a “labile” and rapidly mobilized fraction, and a “less labile” fraction, forming respectively the “readily” and “potentially” mobile metal fractions [13]. A third fraction representing the fraction of non-extractable metals can be deduced from these last two and the total metal concentration. Ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) has been widely used to perform such kinetic metal extractions or to evaluate total extractable metals [15]–[20]. This strong chelate is able to complex metals organically bound and associated with inorganic compounds such as Fe or Mn oxides or secondary clay minerals [21].

The objective is, here, to assess the Ni, Co and Mn behaviors in surface, bare, Ni mining soils, and in forest soils sampled in the vicinity of the working areas, and far from any known mining sites. This evaluation is undertaken on the <100  $\mu\text{m}$  soil fraction, which contains the most likely particles to be resuspended into the atmosphere by the effect of the wind, or by other anthropogenic disruptions. The metal behaviors in these two kinds of soils are estimated at the light of kinetic parameters, obtained by fitting the kinetic extraction curves to a two first-order reactions model. Differences observed are discussed in terms of soil use, and of modifications that soils have experienced since their divergence.

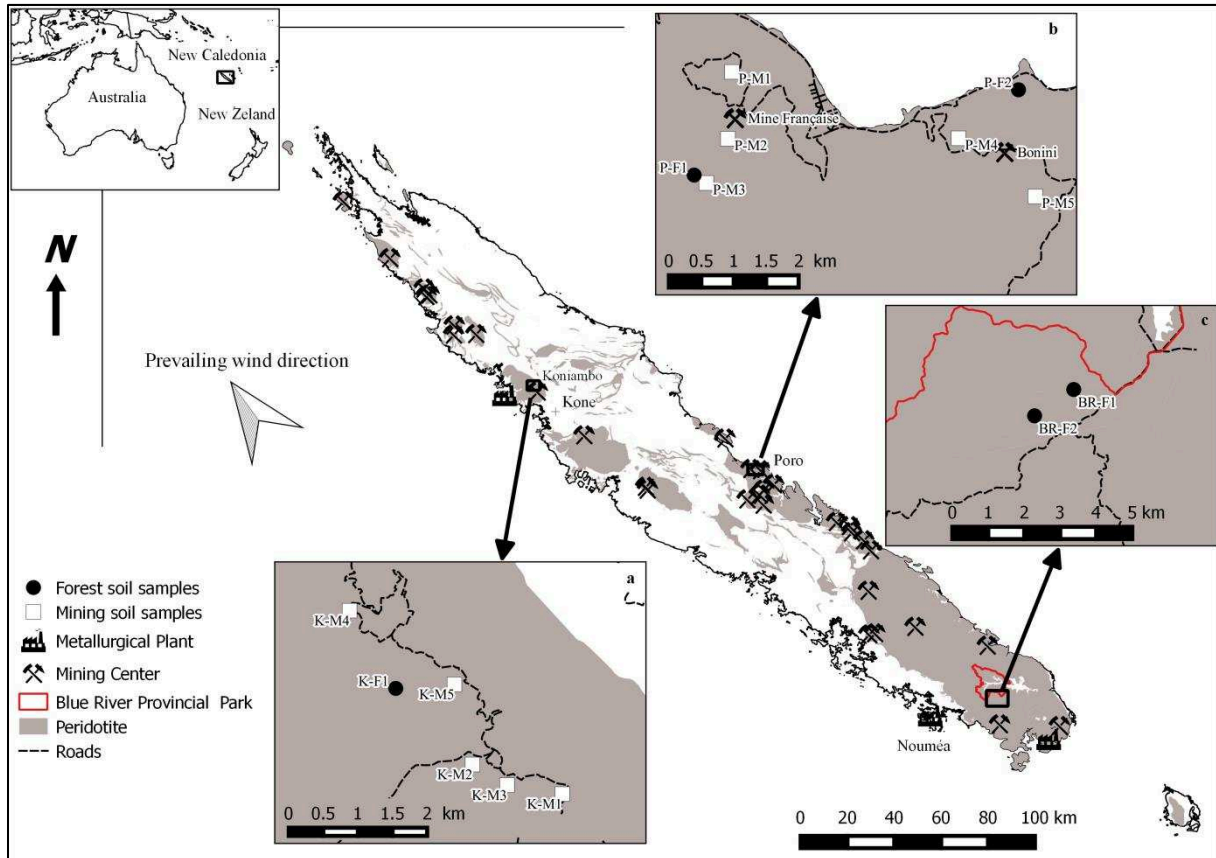
## **II.2. Materials and methods**

### **II.2.1. Study area**

The climate of New Caledonia is semitropical, with a warm rainy season and a cooler season. On the main island, the mean temperature is 25°C for an annual mean rainfall of 1700 mm. Large differences are nonetheless observed between the west and east coasts.

Three sites were selected for the present study (Figure III.3): two are mining, and the last is a reference area. The first mining site, located near Kone, started operating as early as 1880 (Figure III.3a). In 2005, after a long period of inactivity, the activity revived with the implantation of the Koniamo Nickel SAS (KNS) industrial complex, which includes mining and metallurgical operations. The second mining area, namely Poro, consists in two mines

(Figure III.3b): (i) Mine Française, one of the oldest mines still in activity, hosting nowadays a mine training centre, and (ii) the mine of Bonini, which reopened in 1999. The reference site is located close to the **Blue River Provincial Park** (Figure III.3c), a protected reserve, unaffected by mining activities, which extends almost over 10000 ha.



**Figure III.3.** Map of New Caledonia and sampling sites; a: Koniambo area, b: Poro area, and c: Reference site near the Blue River Provincial Park

## II.2.2. Sampling and sample preparation

A total of 15 georeferenced soil surface were collected from the three study sites mentioned above. Leaf and litter, if any, were removed first before sampling of soils. Each of them corresponds to a composite sample, of the first 10 cm sampled with a shovel. Five bare soils have been sampled at each of Poro and KNS mining sites: P-M1 to P-M5 and K-M1 to K-M5. They are Ferric Technosols according to WRB classification [22], and correspond to the B horizons of humid weathering profiles. They are either located near the exploration area (K-M1), on working faces in activity (K-M3) or abandoned (P-M3, P-M4, P-M5), in mining track (K-M2, KM-4), or in platform storages (K-M5, P-M1, P-M2). Three additional samples were collected in the close vicinity (less than 1 km) of both Poro and KNS mining sites, but in untouched forested area: two samples at Poro (P-F1 and P-F2) and one at KNS (K-F1).



Finally the two last samples were collected in a forested area close to the Blue River Park (BR-F1 and BR-F2). All these forest soils can be classified as Ferric Ferralsols. They correspond to the A horizon of humid weathering profiles, untouched by human activities.

The composite soil samples were dried until constant mass at 35°C in the laboratory. They were then sieved to 2 mm, and carefully quartered to produce the  $F_{<2\text{ mm}}$  fractions. A part of them was kept for further analyses, while the remaining was sieved again to 100 µm to obtain the “ $F_{<100\text{ }\mu\text{m}}$  fractions” used later for kinetic extractions.

### **II.2.3. Chemical and physical characterization**

Soil color was determined from the  $F_{<2\text{ mm}}$  fraction after drying, using a Munsell color chart. Soil pH was measured in water medium with a 1:5, v:v ratio. Particle-size distribution of the  $F_{<2\text{ mm}}$  and  $F_{<100\text{ }\mu\text{m}}$  soil fractions was performed with a Mastersizer S2000 laser Particle Size Analyzer (Malvern®, UK) allowing the measurement of particles ranging from 2 mm to 0.02 µm. The mineralogy of both fractions was determined by X-ray diffraction (INEL CPS 120° Curved Position Sensitive Detector,  $K_{\alpha\text{Co}}$ ). Total metal concentrations of Ca, Na, K, Al, Mg, Fe, Co, Ni and Mn in  $F_{<2\text{ mm}}$  and  $F_{<100\text{ }\mu\text{m}}$  soil fractions were measured by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-AES) after total dissolution by suprapure grade HF, HClO<sub>4</sub> and HCl by the INRA national soil analysis laboratory. This later also determined physico-chemical parameters of the  $F_{<100\text{ }\mu\text{m}}$  soil fractions, including C/N ratio (using a Thermo NA 2000 CHN analyzer), organic content (via loss-on-ignition at 550°C) and cation-exchange capacity (CEC) using cobaltihexamine extraction. This laboratory is COFRAC certified, and uses AFNOR and ISO methods (AFNOR, 2004; more details about quality control can be found at <http://www5.lille.inra.fr/las>).

#### **II.2.4. Kinetic extraction**

Kinetic extractions of Ni, Co and Mn were carried out using a batch mode, with ca 3 g (precisely weighed) of material belonging to the  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  soil fraction, and 30 mL of extracting solution ( $0.05\ \text{mol.L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$  at  $\text{pH} = 6.5$ ). The solutions were agitated with a 3D Polymax 1040 Heidolph mechanical stirrer, and samples were collected at increasing time  $t \in [5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 200, 250, 300, 500, 1440]$  min. They were filtered through a syringe  $0.45\ \mu\text{m}$ -diameter membrane filter made in cellulose acetate, after centrifugation at 6000 rpm. Filtered extracts were frozen until their analyses by an ICP-AES, Spectro Arcos, installed in a clean room of the LISA laboratory, University of Paris Diderot. The whole procedure was duplicated for each soil sample. The repeated measurement of the SLR-5 river water, a certified reference material, was used to control the stability and the accuracy of the ICP-AES measurements during the complete analytical session. The observed recovery ranged between 85 to 100 % for all elements.

#### **II.2.5. Data processing**

Statistical treatment was performed using the free R software [23] with the help of the `nlme` and `nlstools` packages [24], [25]. Graphics were generated using the `ggplot2` package [26]. Mapping was performed with Quantum GIS free software [27].

### **II.3. Result and discussion**

#### **II.3.1. Physicochemical characterisation of soils**

The mineralogy of the  $F_{<2\ \text{mm}}$  soil fraction is reasonably homogeneous whatever the studied soil, with always goethite, hematite and quartz dominating, along with the presence of some mineral consecutive to alteration phases, such as lizardite, antigorite or talc/willeimseite. Such a mineralogy is consistent with the literature on Caledonian soils [28]–[30]. Iron content the  $F_{<2\ \text{mm}}$  soil fraction is high, but variable, from 7 to 57 %, explaining the varying color of the soils, between yellow to brown (Table III.4). Probably due to the working operations, the  $F_{<2\ \text{mm}}$  soil fraction of mining soils contains more small particles  $<2\ \mu\text{m}$  than forest soils (U-Mann Whitney test,  $p < 0.02$ ). While Ni concentrations are higher in mining soils than in forest soils (U-Mann Whitney test,  $p < 0.02$ ), no significant difference could be observed for Co and Mn ( $p > 0.3$ ). It is noteworthy that the two forested soils (BR-F1 and

BR-F2) sampled out the mining zones near the Blue River Park, assumed to be the reference area, are the least concentrated in Ni, Co and Mn. They also present the lowest pH values ~4.7, while the other samples rather vary around neutral values, between 6.2 and 7.8. Their high Al concentrations could partly explain such soil acidity, as the formation of Al hydroxide in soil solution releases H<sup>+</sup> ions, which tend to decrease the pH value. Interestingly, except for a small but significant Ni enrichment in the F<sub><100 μm</sub> soil fraction, the sieving step at 100 μm did not modify notably neither mineralogy, nor elemental compositions since the F<sub><2 mm</sub> and F<sub><100 μm</sub> soil fractions are quite similar (see SM1 for qualitative evaluation of mineralogical spectra; multiple paired Wilcoxon signed rank test for chemical composition, after a Bonferroni correction operated to constrain the familywise error). The CEC measured in the F<sub><100 μm</sub> fraction is quite low, between 1.02 and 10.8 cmol+.kg<sup>-1</sup>, with Ca and Mg taking up the essential of charges. Such CEC values are typical of weathered ultramafic soils [31]. As expected, the OM contents in the F<sub><100 μm</sub> fraction of forest soils are much higher (ca. one order of magnitude) than those from mining areas (U-Mann Whitney test, p<10<sup>-3</sup>).

Table III.4. Main physicochemical characteristics of the F<2 mm soil fractions. K and Na are always below the detection limit: 0.02%

	K-M1	K-M2	K-M3	K-M4	K-M5	P-M1	P-M2	P-M3	P-M4	P-M5	BR-F1	BR-F2	P-F1	P-F2	K-F1
Coordinates (in WGS84)															
Lon	164.819	164.807	164.811	164.79	164.804	165.696	165.696	165.692	165.73	165.741	166.721	166.710	165.690	165.739	164.796
Lat	-20.991	-20.988	-20.99	-20.967	-20.977	-21.296	-21.305	-21.311	-21.305	-21.313	-22.178	-22.185	-21.310	-21.298	-20.977
Colour	Reddish brown	Brownish yellow	Yellowish brown	Reddish yellow	Reddish yellow	Strong brown	Yellowish red	Strong brown	Dark yellowish brown	Dark reddish brown	Strong brown	Strong brown	Brown	Dark brown	Dark yellowish brown
	5YR 4/4	10YR 6/6	10YR 5/6	7.5YR 6/6	7.5YR 6/6	7.5YR4/6	5YR4/6	7.5YR4/6	10YR4/4	5YR3/4	7.5YR4/6	7.5YR5/6	7.5YR4/3	7.5YR3/3	10YR3/6
Soil type	Mining sample Ferric Technosols										Forest sample Ferric Ferrasol				
Site	KNS					Poro					Uncontaminated		Poro		KNS
	Exploration area	Mining track	Working face	Mining track	Storage platform	Storage platform	Storage platform	Abandoned working face							
pH	6.15	7.30	6.85	6.30	6.85	6.49	6.24	7.36	7.80	6.95	4.72	4.75	6.29	6.35	6.48
Particle size distribution (in volume express in %)															
< 2 µm	9.92	5.28	6.48	10.77	8.29	7.03	9.32	0.78	6.85	7.07	4.13	3.68	2.95	3.84	4.63
50-2 µm	43.92	58.90	40.30	56.66	59.97	50.01	46.53	22.45	52.92	71.96	48.94	48.47	45.05	54.25	42.89
2 mm-50 µm	46.16	35.82	53.21	32.57	31.74	42.96	44.15	76.77	40.23	20.97	46.93	47.85	51.99	41.91	52.49
Total metal (in mg.kg <sup>-1</sup> except Fe, Mg, Al, Ca in % w/w)															
Ni	9370	19900	20200	13000	12800	13100	12600	18100	13200	17600	4487	1690	8516	9520	6815
Co	507	508	581	1350	1410	564	736	629	520	2530	357	122	867	1142	751
Mn	8810	2260	3310	7490	5780	4360	7210	2300	1130	5730	1417	842	5703	8803	6587
Fe	57.4	10.8	26.2	46.2	36.5	52.8	51.2	13	7	29.9	40.93	25.32	49.97	50.07	47.40
Mg	0.531	18.3	12.2	3.59	2.53	3.12	2.24	19.2	21.5	7.84	0.57	0.32	1.34	3.20	1.62
Al	2.3	0.348	1.12	2.79	1.32	1.75	1.72	0.365	0.163	1.02	4.98	7.01	1.57	1.98	2.73
Ca	<0.02	0.114	0.0281	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.0879	0.07	0.0351	<0.02	<0.02	0.04	0.15	0.07

Table III.5. Main physico-chemical characteristics of F<100 µm soil fraction. K and Na are always below the detection limit: 0.02%

	K-M1	K-M2	K-M3	K-M4	K-M5	P-M1	P-M2	P-M3	P-M4	P-M5	BR-F1	BR-F2	P-F1	P-F2	K-F1
Coordinates (in WGS84)															
Lon	164.819	164.807	164.811	164.79	164.804	165.696	165.696	165.692	165.73	165.741	166.721	166.710	165.690	165.739	164.796
Lat	-20.991	-20.988	-20.99	-20.967	-20.977	-21.296	-21.305	-21.311	-21.305	-21.313	-22.178	-22.185	-21.310	-21.298	-20.977
Soil type	Mining sample Ferric Technosols										Forest sample Ferric Ferrasol				
Site	KNS					Poro					Uncontaminated		Poro		KNS
C/N	32.4	-	26.7	34.7	36.1	45.1	-	32.8	26.5	19.5	23.5	20.8	19.9	22.8	19.8
OM (g.kg <sup>-1</sup> )	11.1	1.51	5.65	6.45	2.42	2.41	1.63	2.83	1.73	4.21	56.7	39.30	52.90	22.00	42.30
Exchange capacity															
CEC (cmol+.kg <sup>-1</sup> )	1.02	10.8	4.49	2.19	1.58	1.89	1.62	5.75	9.61	4.35	2.15	1.21	5.63	4.46	7.53
Ca exch	0.134	0.395	0.184	0.194	0.083	0.111	0.560	0.214	0.627	0.165	0.421	0.128	1.580	1.940	1.230
Mg exch	1.110	10.8	4.61	4.14	2.00	3.97	6.31	5.83	8.78	3.94	0.387	0.279	2.82	2.43	5.74
Na exch	0.0567	0.209	0.0798	0.62	0.0254	0.213	0.189	0.136	0.188	0.161	0.0878	0.0859	0.127	0.127	0.0727
K exch	<0.02	<0.02	<0.02	0.0327	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.0229	<0.02	0.0583	0.0384	0.0752	0.0851	0.11
Fe exch	0.169	0.0427	0.0953	0.161	0.191	0.094	0.0985	0.0718	0.0226	0.0761	0.0664	0.0558	0.0669	0.0812	0.0554
Mn exch	0.0822	<0.005	<0.005	0.0054	0.0114	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.218	0.0185	0.217	0.0265	0.0815
Al exch	0.0211	<0.02	<0.02	0.0289	0.0239	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.121	0.547	<0.02	<0.02	<0.02
Particle size distribution (in volume express in %)															
< 2 µm	6.10	4.21	4.24	5.55	7.55	1.50	8.85	2.54	1.93	2.92	2.59	3.12	2.58	2.56	3.51
50-2 µm	64.00	64.82	54.39	65.60	69.79	84.60	74.82	81.38	70.20	71.96	61.39	56.27	62.68	64.79	59.59
2 mm- 50 µm	29.90	30.96	41.36	28.85	22.66	13.89	3.82	16.07	27.87	25.12	36.00	40.61	34.74	32.64	36.89
Total metal (in mg.kg <sup>-1</sup> except Fe, Mg, Al, Ca in % w/w)															
Ni	9690	19400	22300	14200	14400	15200	15800	23600	17900	19300	4390	1190	10400	11800	9010
Co	583	582	661	1200	1390	539	838	1160	898	2540	357	59.3	1190	1560	884
Mn	8590	2440	3780	6510	5270	4330	6910	3530	2280	5330	1540	503	7570	11400	7420
Fe	55.9	13.1	29.2	44.3	37.6	54.4	55.5	21.2	10.3	34.4	36.4	18.8	42.3	50.4	37.2
Mg	0.588	16.0	10.9	3.77	1.80	2.57	1.50	13.6	18.7	5.25	0.64	0.162	1.72	2.09	2.98
Al	2.2	0.37	1.1	2.6	1.2	1.5	1.5	0.53	0.24	0.83	5.2	8.8	1.4	1.9	2.5
Ca	<0.02	0.115	0.0213	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.0581	0.0876	0.0304	<0.02	<0.02	0.0301	<0.02	0.0317

### II.3.2. Kinetic extraction

Whatever the element targeted and the soil studied, the amount of metal extracted from the  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  fraction follows, first, a rapid release with time, and then a slower increase, which tends towards a plateau value (see Figure III.4 for a typical example). This curve can be modeled by a sum of two first-order reactions (Eq. 1):

$$Q_i(t) = Q_{1,i}(1 - e^{-\lambda_1 t}) + Q_{2,i}(1 - e^{-\lambda_2 t}) + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 1})$$

where  $Q_i(t)$  corresponds to the amount of metal extracted per weight unit (in  $\text{mg kg}^{-1}$ ) at a time  $t$  (in min),  $Q_{1,i}$  to the labile pool, rapidly released, and  $Q_{2,i}$  to the less labile pool. Both  $Q_1$  and  $Q_2$  were associated with kinetic constants, respectively  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ , expressed in  $\text{min}^{-1}$ ;  $\varepsilon_i$  refers to the error term, and  $i$  to the duplicates ( $i = 1$  or  $2$ ).  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  were estimated using a non-linear mixed model [25], all the parameters are the fixed effects and both  $Q_{1,i}$  and  $Q_{2,i}$  are the random effects (Table III.6). In all cases, the  $R^2$  values were above 0.97, and most of the time better than 0.99 – Table III.6), so that the regression estimates were always significantly non null. The concentration of non-extractable metal by EDTA,  $Q_3$  (in  $\text{mg kg}^{-1}$ ), is obtained by subtracting the sum ( $Q_1 + Q_2$ ) to the total metal concentration of the targeted metal in the  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  fraction,  $Q_{\text{tot}}$ .

$$Q_3 = Q_{\text{tot}} - (Q_1 + Q_2) \quad (\text{Eq. 2})$$

According to Fangueiro et al. (2005) [32], the first pool,  $Q_1$ , is composed of the water soluble, exchangeable and weakly adsorbed fraction, while the second pool,  $Q_2$ , consists in metals more strongly bound in complexes. In our case,  $Q_2$  is always higher than  $Q_1$ :  $Q_2/Q_1=1.0-5.7$  for Ni, 1.1-40 for Co and 1.6-80 for Mn (Table III.6). The variation ranges of  $Q_2/Q_1$  ratios for Co and Mn might appear large by comparison to those observed for Ni, but they mainly hold on the presence of a few outliers;  $Q_1/Q_2$  ratios mostly vary between 3 and 9 for these later metals. The non-extracted pool,  $Q_3$ , always prevails on the sum of the extractable ones. The  $Q_3/(Q_1+Q_2)$  ratios range within 2-22 for Co, 2-30 for Mn; the highest values are observed for Ni, with  $Q_3/(Q_1+Q_2) = 18-525$ . These results clearly highlight the relative inability of Ni to be transferred from the solid phase to the liquid, even in the presence of a strong chelate such as EDTA ( $Q_1+Q_2$  represents less than 5 % of the total Ni in all cases). The extractability is weak for Co and Mn too, but greater than that of Ni, as  $Q_1+Q_2$  may reach up to 35 % of the total metal amount available. Angelone et al. (1991) [33] obtained somehow similar results after 1 h - EDTA extraction on ophiolitic soils, which extracted less than 5-10 % of the total Ni, more than 20 % of the total Mn, but only less than

1 % of the total Co. The low percentages observed here for (Q<sub>1</sub>+Q<sub>2</sub>) could be partly explained by the geological history of parents' soils. The tropical humid weathering occurring in New Caledonia since the last 11 Ma has undoubtedly led to intense chemical leaching, so that the easily labile elements may have already been leached from the surface to deeper horizons, or exported by runoff [1], [3]. Moreover, as nowadays the CEC of the F<sub><100 μm</sub> soil fraction is quite low, most of the metals are strongly bound to particles, and a few exchange with the solution can occur.

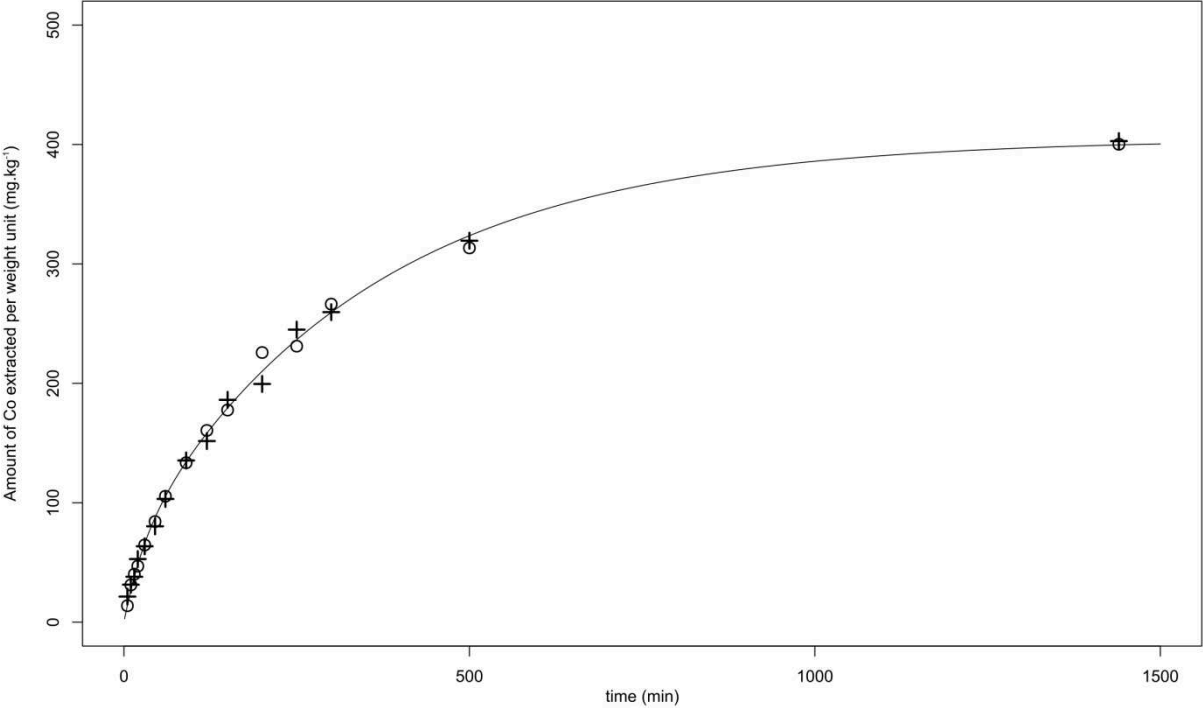


Figure III.4. Example of extraction curve. Amount of Co extracted per weight unit, expressed in mg of cobalt per kg of soil, by EDTA with time for the P-F1sample. Circles and crosses represent the two replicates, and the full line the nonlinear regression with a R<sup>2</sup> of 0.997

Table III.6. Parameter values obtained by the two-first-order reactions. Q1, Q2 and  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ : amount of metal extracted with EDTA per kg of soil and associated kinetic constants, along with their respective standard deviation, sd; R<sup>2</sup> values. Q<sub>tot</sub>: total metal concentration; Q3: amount of non-extracted metals.

		$\lambda_1$ (min <sup>-1</sup> )	sd	$\lambda_2$ (min <sup>-1</sup> )	sd	Q <sub>1</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	sd	Q <sub>2</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	sd	R <sup>2</sup>	Q <sub>3</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Q <sub>tot</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )
Ni												
K-M1	mining	0.047	0.005	0.0015	0.0002	10	0.7	25	1.1	0.992	9655	9690
K-M2		0.074	0.009	0.0021	0.0002	220	11	600	16.4	0.993	18580	19400
K-M3		0.156	0.020	0.0021	0.0001	250	8.4	570	15.5	0.992	21480	22300
K-M4		0.076	0.015	0.0018	0.0002	50	4.8	160	8.8	0.984	13990	14200
K-M5		0.232	0.050	0.0016	0.0001	30	1.4	110	4.0	0.989	14260	14400
P-M1		0.062	0.009	0.0017	0.0002	60	4.1	150	8.0	0.985	14990	15200
P-M2		0.169	0.023	0.0018	0.0001	40	1.5	100	3.1	0.991	15660	15800
P-M3		0.073	0.009	0.0017	0.0001	110	8.0	510	10.7	0.994	22980	23600
P-M4		0.091	0.014	0.0017	0.0001	90	6.2	510	11.2	0.994	17300	17900
P-M5		0.111	0.011	0.0016	0.0001	130	6.5	400	13.8	0.992	18770	19300
BR-F1	forest	0.196	0.027	0.0046	0.0005	20	0.8	20	1.0	0.975	4350	4390
BR-F2		0.407	0.059	0.0041	0.0005	1	0.02	1	0.06	0.986	1188	1190
P-F1		0.182	0.028	0.0031	0.0002	140	5.8	390	9.3	0.992	9870	10400
P-F2		0.144	0.022	0.0033	0.0002	70	3.7	230	4.5	0.993	11500	11800
K-F1		0.134	0.022	0.0044	0.0004	110	6.0	200	7.0	0.986	8700	9010
Co												
K-M1	mining	0.026	0.003	0.0029	0.0004	40	3.7	45	3.6	0.995	495	580
K-M2		0.041	0.009	0.0015	0.0001	5	0.4	30	1.0	0.995	545	580
K-M3		0.037	0.009	0.0020	0.0001	5	1.0	60	1.3	0.996	595	660
K-M4		0.014	0.004	0.0021	0.0003	25	7.8	100	6.5	0.997	1075	1200
K-M5		0.015	0.002	0.0016	0.0001	30	3.4	125	2.1	0.999	1235	1390
P-M1		0.020	0.004	0.0014	0.0002	5	0.7	20	0.7	0.996	515	540
P-M2		0.040	0.008	0.0017	0.0001	5	0.6	30	0.7	0.996	805	840
P-M3		0.046	0.015	0.0011	0.0001	2	0.8	80	1.5	0.996	1078	1160
P-M4		0.184	0.054	0.0009	0.0001	2	0.3	55	1.4	0.997	843	900
P-M5		0.190	0.086	0.0008	0.0001	5	0.5	210	6.1	0.999	2325	2540
BR-F1	forest	0.068	0.013	0.0077	0.0005	10	1.9	45	1.6	0.996	305	360
BR-F2		0.026	0.003	0.0031	0.0002	1	0.10	2	0.1	0.997	57	60
P-F1		0.034	0.006	0.0029	0.0001	60	7.8	350	7.0	0.997	780	1190
P-F2		0.029	0.005	0.0036	0.0002	70	11.2	270	9.6	0.996	1220	1560
K-F1		0.037	0.005	0.0038	0.0003	65	6.6	155	6.2	0.996	665	885
Mn												
K-M1	mining	0.027	0.003	0.0019	0.0003	525	41.7	830	38.2	0.994	7235	8590
K-M2		0.034	0.009	0.0014	0.0001	20	3.0	160	7.3	0.994	2260	2440
K-M3		0.025	0.006	0.0025	0.0002	50	9.7	255	14.5	0.993	3475	3780
K-M4		0.016	0.004	0.0018	0.0004	170	45.7	435	32.4	0.994	5905	6510
K-M5		0.021	0.003	0.0013	0.0001	140	13.2	540	14.3	0.998	4590	5270
P-M1		0.013	0.003	0.0011	0.0002	25	5.5	120	5.4	0.997	4185	4330
P-M2		0.041	0.008	0.0012	0.0001	25	3.0	230	7.0	0.996	6655	6910
P-M3		0.033	0.010	0.0014	0.0001	10	3.4	270	3.7	0.996	3250	3530
P-M4		0.130	0.070	0.0007	0.0001	3	1.1	265	9.4	0.997	2012	2280
P-M5		0.058	0.019	0.0012	0.0001	10	3.3	410	9.1	0.999	4910	5330
BR-F1	forest	0.119	0.020	0.0091	0.0006	120	10.8	300	9.9	0.994	1120	1540
BR-F2		0.141	0.031	0.0050	0.0003	5	0.4	20	0.4	0.992	475	500
P-F1		0.054	0.010	0.0047	0.0003	535	62.9	2090	58.0	0.996	4945	7570
P-F2		0.114	0.034	0.0067	0.0003	280	49.2	2270	38.8	0.996	8850	11400
K-F1		0.058	0.008	0.0057	0.0005	670	67.4	1290	61.0	0.993	5460	7420



The  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  values of Ni, Co and Mn vary within similar ranges: 0.013 to 0.4 min<sup>-1</sup> and  $7 \cdot 10^{-4}$  –  $9 \cdot 10^{-3}$ , respectively, with  $\lambda_2$  one or two orders of magnitude slower than  $\lambda_1$ . Such ranges are consistent with other studies where EDTA kinetic extraction was applied to sediments, or soils sampled in agricultural and mining contexts [18], [20], [34]. Multiple comparisons of  $(Q_1/Q_2)$ ,  $Q_3/(Q_1+Q_2)$ ,  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  values between mining and forest soils can be made to investigate deeper the dataset (using multiple U-Mann Whiney tests, and Bonferroni correction). Whatever the metal considered, no significant differences could be observed in terms of  $(Q_1/Q_2)$  or  $Q_3/(Q_1+Q_2)$  ratios although, for instance, mining sites were notably enriched in Ni by respect to forest ones. To the opposite, forest soils could always be statistically discriminated from mining ones, either by higher  $\lambda_2$  values for Ni and Co, or by higher  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  values for Mn. It means a faster release of metals from forest soils. It should be noticed from Figure III.5, which summarizes these results, that the acidic forest sites from the Blue River Park plot within the domain formed by the other forest soils, sampled close to the mines.

Both  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  describe the intrinsic capability of chemical elements to be more or less easily released, in combination with extrinsic parameters, related to soil properties. One would rather expect that metals contained in mining soils are more prone to be extracted quickly by EDTA, in part because of their finer grain-size allows more exchanges with solution, but the opposite is observed. Other explanations might be invoked. The  $F_{<100 \mu m}$  fraction of forest soils is richer in organic matter. A consequence, presents a greater microbial activity than mining soils. The organic matter decomposition [35] and bacterial reduction of the Mn and Fe oxides can release trace metals. As a matter of fact, Quantin et al. (2001) [36] have demonstrated that Fe and Mn-oxides present in crystallized goethite were the source of mobilizable Mn, Co and Ni after bacterial reduction processes. They can then precipitate, or be adsorbed on other minerals, forming amorphous or poorly ordered minerals, quickly extracted by EDTA.

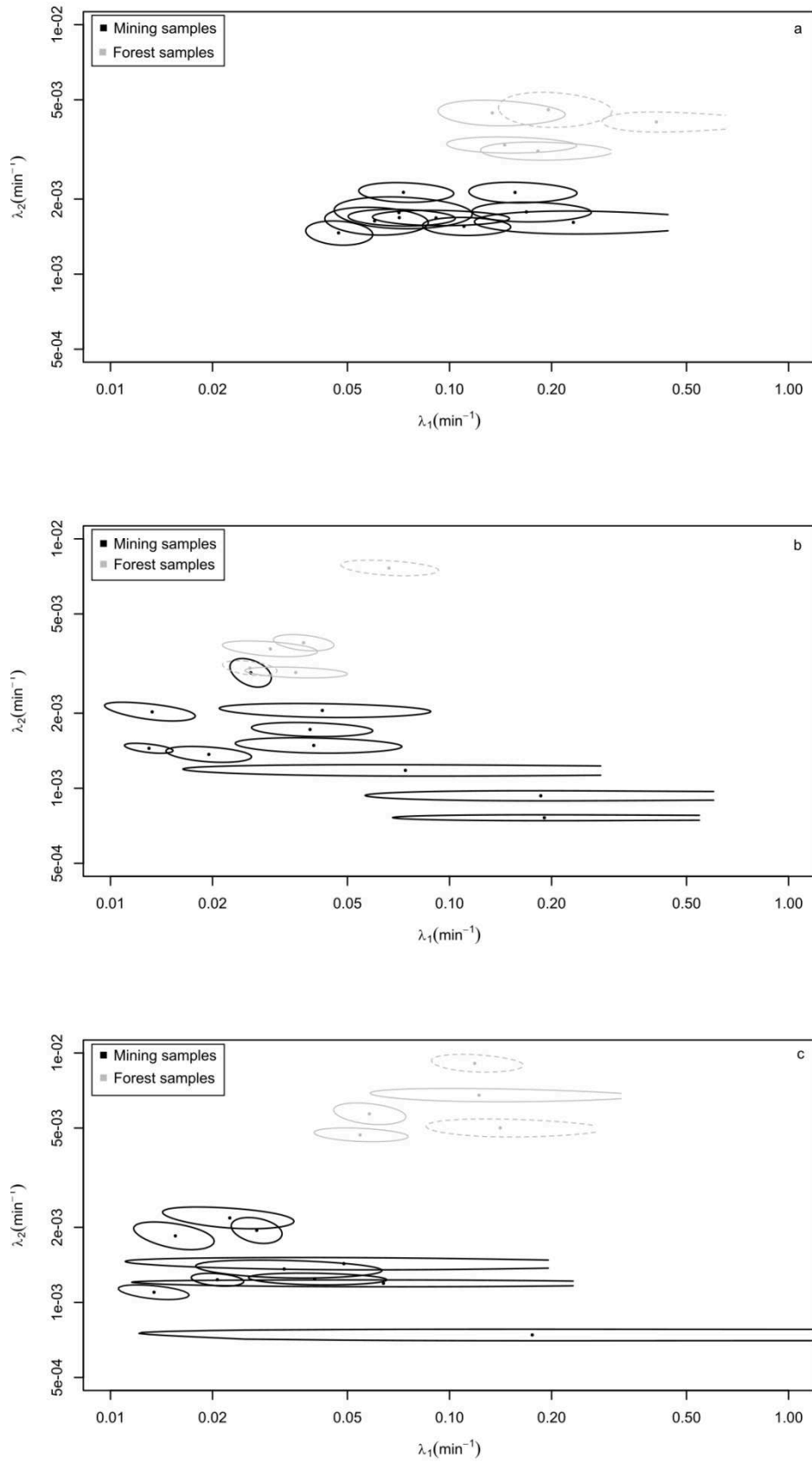


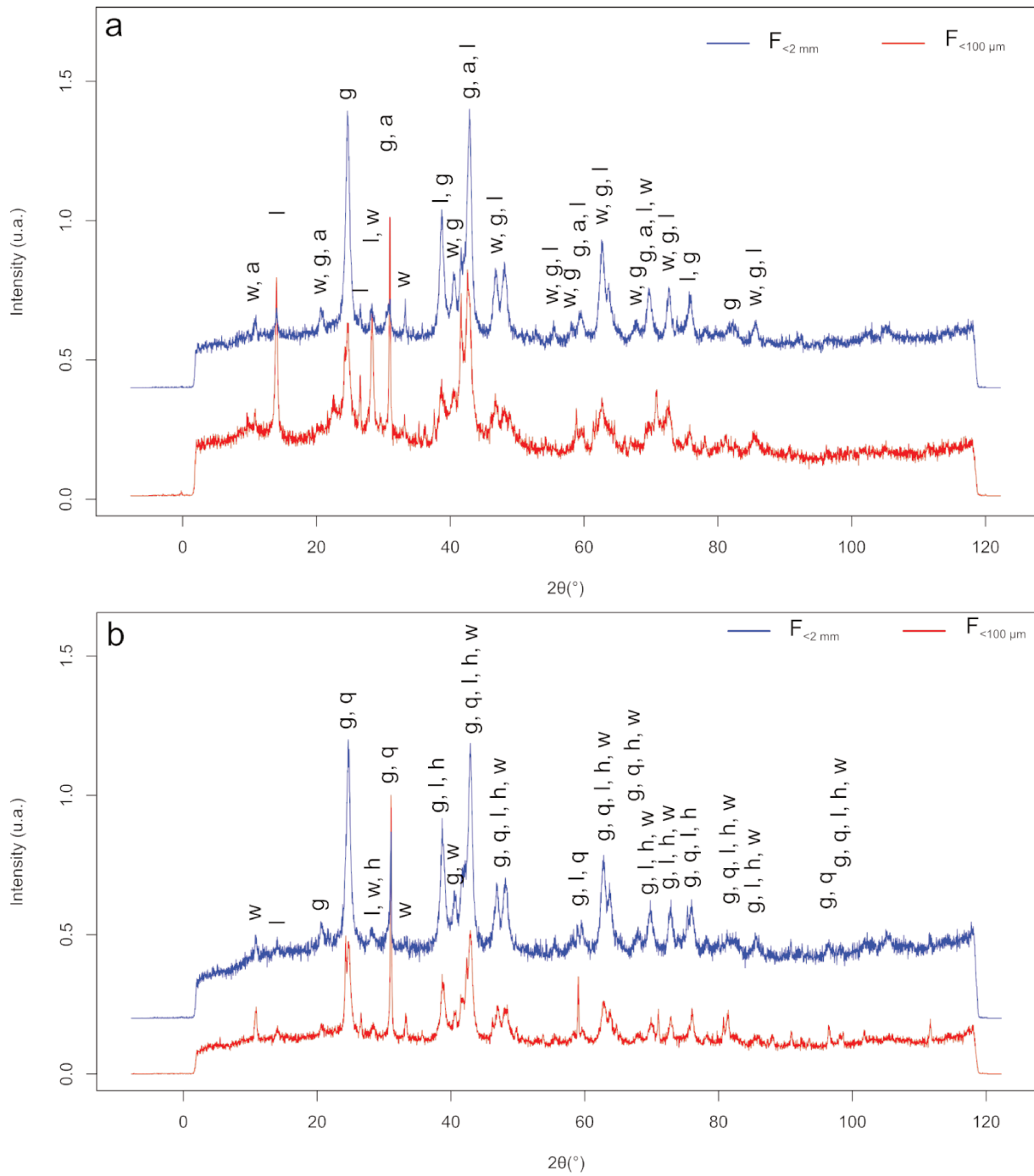
Figure III.5:  $\lambda_1$  versus  $\lambda_2$  for Ni (a), Co (b), and Mn (c), in mining (black) and forest (gray) samples; the 95% confidence region ellipses are also provided for each pair  $(\lambda_1, \lambda_2)$ ; the reference samples from near the Blue River Park are distinguishable among forest soils by their ellipses drawn with dotted lines

In the literature, concentrations in Ni, Co and Mn ranging respectively from 10 to 300 mg.kg<sup>-1</sup>, 25 to 100 mg.kg<sup>-1</sup> or up to 400 mg.kg<sup>-1</sup> have been reported as toxic for most of plants [37]. In this study, high amount of extractable Ni, Co and Mn have been measured ranging from 2.3 to 830 mg.kg<sup>-1</sup>, 3.2 to 405 mg.kg<sup>-1</sup> and 22.9 to 2,630 mg.kg<sup>-1</sup> respectively for Ni, Co and Mn. Therefore, such amounts are non-negligible and could be a threat for the environment. Moreover, in environmental systems, chemical reactions are not necessarily at equilibrium. It is known that chemical kinetics can limit the rates of a large number of natural processes. Slow physico-chemical reactions play key roles in weathering processes (e.g., dissolution, nucleation), environmental degradation of organics, colloidal fate (e.g., aggregation) and chemical fluxes at oxic-anoxic boundaries. It is thus essential for understanding the bioavailability of vital and detrimental compounds to access to kinetics parameters.

#### **II.4. Conclusion**

For mining and forest  $F_{<100\ \mu\text{m}}$ , a two first-order reactions model was successfully used to model the kinetic extractions of metals. The same kinetic pattern was encountered regardless of the metals studied. The “labile” and “less labile” fraction, which estimate the bioavailable fraction, represents only a small fraction of the total metal content in  $F_{<100\ \mu\text{m}}$ . No evidence of a higher metals extractability fraction in mining  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  samples compared to forest  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  was highlighted. On the other hand, forest  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  samples present always a higher  $\lambda_2$  values than mining  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  samples, highlighting a more rapid kinetic extraction of the metal in forest soil. Thus mining  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  could represent a longer reserve in trace metal. Therefore, a possible explanation could come from the highest content of organic matter in the forest  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  which can represent a highest microbial activity and thus favour the formation of more amorphous mineral. These study demonstrates that (i) both kinetics parameters and extractable amount are essential in the estimation of bioavailable fraction, (ii) kinetics extraction are a reliable tools to distinguish quite similar samples, varying from their organic matter content and mineralization and (iii) this result could lead to different trace metals bioavailability.

Supplementary Information



SM 1. Example of DRX spectra of a) mining sample (P3) and b) forest sample (F3) with mineralogical phases identified

a: antigorite, g: goethite, h: hematite, l: lizardite, q: quartz, w: willemseite

### III. Mise au point d'un système de séparation des PM<sub>10</sub>

Les résultats de ce chapitre sont présentés sous la forme d'un article scientifique en anglais précédé d'un résumé en français. Cet article a été accepté pour publication dans *Environmental Science and Pollution Research* en septembre 2016 et est intitulé :

“Alternative dry separation of PM<sub>10</sub> from soils for characterization by kinetic extraction: example of New Caledonian mining soils”

Camille Pasquet<sup>1</sup>, Peggy Gunkel-Grillon<sup>1</sup>, Christine Laporte-Magoni<sup>1</sup>, Arnaud Serres<sup>1</sup>, Thomas Quiniou<sup>1</sup>, François Rocca<sup>1</sup>, Fabrice Monna<sup>2</sup>, Remi Losno<sup>3</sup>, Folkert van Oort<sup>4</sup>, Carmela Chateau<sup>5</sup>

Pasquet, C.; Gunkel-Grillon, P.; Laporte-Magoni, C.; Serres, A.; Quiniou, T.; Rocca, F.; Monna, F.; Losno, R.; van Oort, F.; Chateau, C. Alternative dry separation of PM10 from soils for characterization by kinetic extraction: example of New Caledonian mining soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. doi : 10.1007/s11356-016-7617-x

---

<sup>1</sup> PPME, Université de la Nouvelle-Calédonie, BP R4, 98851 Nouméa Cedex, Nouvelle-Calédonie, France ; <sup>2</sup> UMR 6298, ArTeHis, Université de Bourgogne – Franche Comté - CNRS-Culture, 6 bd Gabriel, Bat. Gabriel, F-21000 Dijon, France ; <sup>3</sup> Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris Cité, UMR CNRS 7154, Université Paris Diderot, 1 rue Jussieu, 75013 Paris, France ; <sup>4</sup> UMR 1402 Ecosys, INRA-AgroParisTech, pôle Ecotoxicologie, Centre de Versailles-Grignon, RD 10, 78026 Versailles Cedex, France ; <sup>5</sup> Université de Bourgogne-Franche Comté, UFR SVTE, 6 bd Gabriel, Bat. Gabriel, F-21000 Dijon, France

Le chapitre précédent a permis de souligner qu'une quantité importante, en terme de mg/kg, en Ni, Co et Mn est potentiellement biodisponible dans les particules de taille inférieure à 100  $\mu\text{m}$  ( $F_{<100 \mu\text{m}}$ ) et potentiellement mobilisables par l'action du vent. Afin d'estimer la biodisponibilité des éléments métalliques dans les particules inhalables,  $\text{PM}_{10}$ , le tamisage des sols employé pour obtenir la fraction granulométrique  $F_{<100 \mu\text{m}}$  est handicapant. En effet, le tamisage de fines particules, inférieur à 50  $\mu\text{m}$  devient difficile par voie sèche, les pores des tamis s'obstruant rapidement, il est alors nécessaire de réaliser un tamisage humide. Le tamisage humide n'est pas une méthode satisfaisante dans la mesure où il y a alors un risque de lessivage des métaux, et donc un risque de sous-estimation de la biodisponibilité des éléments métalliques. De plus, les extractions cinétiques nécessitent une quantité d'échantillon importante, au minimum une centaine de milligrammes. De nombreuses techniques existent pour collecter des particules inhalables ( $\text{PM}_{10}$ ) : utilisation de pompes à air classique avec filtres ou la séparation par voie humide, par exemple. Néanmoins, ces techniques ne satisfont pas les prérequis concernant la quantité de matière à obtenir, l'absence de contamination durant l'opération, ou au contraire les éventuelles pertes de métaux par lessivage. Une technique de séparation granulométrique à sec à partir de la fraction granulométrique à 100  $\mu\text{m}$  a donc été spécialement développée au laboratoire pour les besoins de cette thèse.

La technique de séparation présentée dans ce chapitre est basée sur le déplacement de particules dans un tube et soumis à un flux d'air. Pour cela, nous avons dans un premier temps modélisé, grâce à la mécanique des fluides, le transport de particules à partir de leurs propriétés physiques (densité et taille des particules). La résolution des équations du modèle dynamique a permis de mettre en évidence une relation simple entre la géométrie du tube et le diamètre de sortie des particules. La modélisation de cette relation, nous a permis de déterminer la géométrie adéquate (longueur et diamètre) du tube de séparation. Il apparaît qu'à pression constante, plus la longueur du tube est grande et le diamètre du tube est petit, plus le diamètre des particules en sortie est faible. Après vérification expérimentale, la géométrie d'un tube d'une longueur de 6 m et de 40 mm de diamètre est nécessaire à la séparation de particules de sols ferrallitiques pour obtenir des  $\text{PM}_{10}$  à partir des sols échantillonnés dans le cadre de cette thèse.

Des extractions cinétiques à l'EDTA du Ni, Co et Mn ont été réalisées sur les  $\text{PM}_{10}$  obtenues avec le nouveau dispositif à partir des fractions  $F_{<100 \mu\text{m}}$  issues des prélèvements de sols ferrallitiques. Elles montrent, comme c'était le cas pour la fraction  $F_{<100 \mu\text{m}}$ , qu'un faible

pourcentage d'éléments métalliques est potentiellement biodisponible : entre 1,8 % et 12 % pour le Ni et entre 15 % et 20 % pour le Co et Mn. Cependant, ici aussi, les fractions en éléments métalliques libérés sont élevées, entre 100 et 2 300 mg/kg. Ces concentrations ne sont pas négligeables et peuvent représenter un risque pour l'environnement et la santé. Le temps de demi-réaction de la fraction la plus rapidement extraite est court, compris entre 5 et 30 min. Or les séparations par voie humide durent entre 30 min et 1 h, le risque de perte d'éléments rapidement extraits et donc potentiellement biodisponibles par un tel dispositif est trop important pour être réellement envisageable. Le développement d'un dispositif de séparation sec pour l'obtention de PM<sub>10</sub> est donc à privilégier pour une meilleure évaluation des risques environnementaux et sanitaires liés aux éléments métalliques, puisqu'il élimine tout risque de lixiviation et donc de sous-estimation des concentrations en éléments métalliques biodisponibles, surtout si les matériaux sont riches en éléments métalliques très fortement solubles comme le chrome hexavalent.

Les PM<sub>10</sub> correspondant à la fraction inhalable, on peut donc envisager qu'une fois les particules internalisées dans le système respiratoire des éléments métalliques soient potentiellement biodisponibles. De fait, plus le temps de séjour de ces particules dans le système respiratoire est long, plus les concentrations biodisponibles sont importantes et les risques potentiels pour la santé augmentent.

Par soucis de clarté dans l'article les échantillons de sols prélevés K4, K10, P3 et P6 ont été renommé, respectivement, KNS-A, KNS-B, Poro-A et Poro-B.

### III.1. Introduction

Mining processes emit small airborne particles enriched in trace metals [6], [38], which may adversely affect air quality. The total suspended particle fraction is defined as particles smaller than 100  $\mu\text{m}$ . The smallest particles can easily penetrate the human respiratory system, causing respiratory dysfunction (e.g. asthma or bronchitis), cardiovascular diseases, cancer, kidney damage, etc. [39], [40]. As a consequence, the chemical characterization of  $\text{PM}_{10}$  (particulate matter in which 50 % of the particles are below 10  $\mu\text{m}$  in diameter [41]) is of great interest for health and ecotoxicological risk evaluation [42]–[44].

In New Caledonia, where mining is a major economic activity, but also a potential health hazard, it is important to quantify trace metal bioavailability of  $\text{PM}_{10}$  emitted by mining soils. Potentially deleterious effects can be assessed by studying the kinetic extraction behaviour of trace metals, hypothesized to mimic their bioavailability in the environment [13], [45], [46]. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) can be used as a strong non-specific chelating agent [13], [16], [18], [47], [48], to extract metals associated with carbonates, organic matter, oxides, or clay minerals [46], [49]. Kinetic extraction behaviors are modeled by the sum of first-order reactions, typically two [15], [16], [18], [32], [45]. The first pool corresponds to the easily extractable metals, while the second corresponds to the less readily extractable metals, assumed to be only potentially available [15], [32]. The remaining fraction is the EDTA non-extractable metal pool. Although powerful and informative, this kinetic extraction approach requires a consistent amount of material (about 150 mg), which cannot easily be sampled outdoors with conventional air pumps, size cut-off inlets (cascade or impactors) and filters [44], [50], [51]. Such conventional samplers only collect few milligrams of atmospheric particles. Wet separation techniques of  $\text{PM}_{10}$  fractions, including wet sieving [52], [53], wet sedimentation [54]–[56] and elutriation [57] in the laboratory, are unfortunately not better options. Although these techniques can isolate a much larger amount of fine particulate matter, a non-negligible fraction of elements may be leached by wet separation, resulting in a distorted chemical characterization of the particles isolated [58]. As summarized by Gill et al. (2006) [59], several dry separation techniques have also been designed for the laboratory. They are based on gas dispersion and fluidized bed technology [60], [61], gravitation [62] or mechanical dispersion/agitation [63], [64]. However, almost all of them use filters, which can quickly become saturated, thus reducing their collection capability. Filters are also prone to being affected by external pollution, which is problematic given the low amount of material collected [65], [66]. Ideally, particle separation should



therefore be performed in dry conditions, without filters. To our knowledge, only Goossens (2012) [67] has proposed such a technique, including a first step with a dust separator to remove the coarser particles, and a second step with an inclined elutriator and a vacuum cleaner to collect the finest particles. However, using a bag to protect the device from particles and to collect the fine sediment can affect PM<sub>10</sub> chemical characterization, through sample loss and/or external pollution.

The point here is to develop a new system allowing the collection of sufficient amounts of fine particles, by limiting the leaching of metal as much as possible either because of wet separation, or external pollution due to filters. We thus propose a simple, new technique for separating fine particulate matter from bulk soils, in adequate amounts for further kinetic extraction. The aim is to mimic the effect of wind on soils, based on particle displacement along a tube, under a gas flow, where coarse particles are supposed to settle more rapidly than finer ones. The use of a simple 2D dynamic model, combined to fluid mechanics, is constructed to attempt in order to determine the tube geometry and operating conditions necessary to produce the targeted size fraction. The pertinence of the proposed model is then checked, using metal-enriched mining soils from New Caledonia, where Ni concentrations typically exceed 2 %. Such high values are of environmental concern, and the information provided by kinetic extraction of metals (Ni, Co, Mn) on the PM<sub>10</sub> fraction can be used for environmental risk assessment.

## **III.2. Materials and methods**

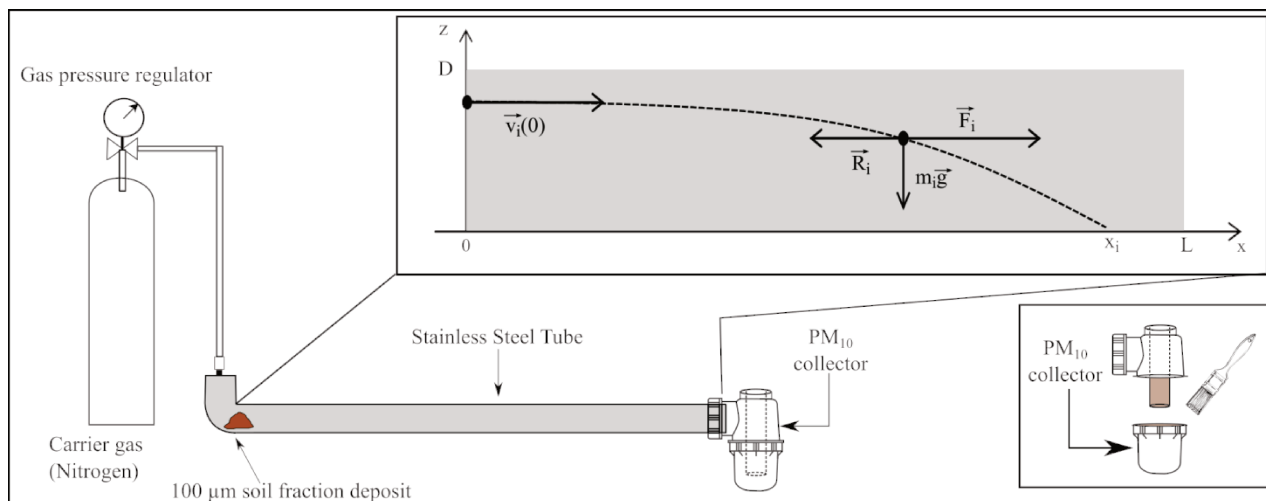
### **III.2.1. Soil sampling and preparation**

Four surface soil samples (~ 0-10 cm) were collected in the vicinity of two New Caledonian active mines: Poro-A and Poro-B, close to the Poro mine, on the southeast coast, and KNS-A and KNS-B, close to the KNS mine, in the southwest (Table III.7).

**Table III.7. Main physico-chemical characteristics of bulk Ferric Technosoils sieved at 2 mm. Total metal content  $Q_{tot}$ , and span\* for  $F_{<2\text{ mm}}$  and  $F_{<100\text{ }\mu\text{m}}$  samples. nd for non detected a Munsell soil colour chart, \*span is used to assess the width of the size distribution and calculated from (D90-D10)/D50**

Soil samples	Poro-A				Poro-B				KNS-A				KNS-B			
Coordinates (in WGS84)	165.692; -21.311				165.73; -21.305				164.811; -20,990				164.804; -20,977			
Long; Lat																
Color <sup>a</sup>	Strong brown (7.5YR 4/6)				Dark yellowish brown (10YR 4/4)				Yellowish brown (10YR 5/6)				Reddish yellow (7.5YR 6/6)			
pH	5.66				7.80				6.85				6.85			
C/N	30.3				nd				28.9				39.3			
OM (g.kg <sup>-1</sup> )	1.44				0.77				4.79				2.85			
CaCO <sub>3</sub> (g.kg <sup>-1</sup> )	3				4				2				<1			
CEC (cmol+.kg <sup>-1</sup> )	4.2				6.48				3.89				2.11			
$F_{<2\text{ mm}}$ D50 in $\mu\text{m}$ (span*)	365 (2.7)				198 (3.7)				64 (7.5)				29 (5.6)			
$Q_{tot}$ in $F_{<2\text{ mm}}$ (mg.kg <sup>-1</sup> ) except Fe in % w/w	Ni	Co	Mn	Fe	Ni	Co	Mn	Fe	Ni	Co	Mn	Fe	Ni	Co	Mn	Fe
	18,100	629	2,300	13	13,200	520	1,130	7	20,200	581	3,310	26.2	12,800	1,410	5,780	36.5
$F_{<100\text{ }\mu\text{m}}$ D50 in $\mu\text{m}$ (span*)	25 (2.5)				37 (2.0)				47 (2.2)				25 (3.2)			
$Q_{tot}$ in $F_{<100\text{ }\mu\text{m}}$ (mg.kg <sup>-1</sup> ) except Fe in % w/w	Ni	Co	Mn	Fe	Ni	Co	Mn	Fe	Ni	Co	Mn	Fe	Ni	Co	Mn	Fe
	23,600	1,160	3,530	21.2	17,900	898	2,280	10.3	22,300	661	3,780	29.2	14,400	1,390	5,270	37.6

These soils have been frequently reworked by open-cast mining processes. They correspond to the B horizons of humid weathering profiles, and can be classified as Ferric Technosoils [22]. The samples were then dried at 35°C, sieved at 2 mm, and quartered, to produce the  $F_{<2\text{ mm}}$  fraction. Their color was determined using a Munsell soil color chart after drying. This  $F_{<2\text{ mm}}$  soil fraction was then sieved again at 100  $\mu\text{m}$  to produce a finer fraction,  $F_{<100\text{ }\mu\text{m}}$ . About 2.5 g of  $F_{<100\text{ }\mu\text{m}}$  was placed at the entrance of the stainless steel separation tube, under a 1 bar nitrogen flow ( $\sim 10^5$  Pa), for a 60 s run, to collect an even smaller soil fraction, in a U-bend collector, at the end of the tube (Fig. III.6).



**Fig. III.6. Bottom left: the device for fine particulate matter separation. Bottom right: focus on the PM<sub>10</sub> collector receptor during sample collection Top right: the dynamic model for particulate matter displacement in the tube; L for tube length, D for tube diameter,  $v_i$  the initial speed,  $R_i$  the air resistance to particle displacement,  $m_i g$  the particulate weight and  $F_i$  the force induced by the gas flow**

At that point, it is worth mentioning that negligible contamination from stainless steel is expected considering the extremely high concentrations in Ni, Mn and Co of our treated samples. For less enriched soils, the potential contamination from stainless steel tube abrasion should be checked. The plastic U-bend collector is encased and screwed into the tube; from which any leak is prevented by the use of a seal. The turbulent flow at the entrance of the tube lifts the particles, and the laminar flow then transports them along the tube. The tube geometry necessary to produce the targeted PM<sub>10</sub> fraction will be discussed in detail later. Typically, 3 to 5 mg of PM<sub>10</sub> was obtained by a pre-cleaned brush after one 60 s run, similar to values obtained using a filter unit. After each 60 s run, the tube was emptied and reloaded with new samples, until a sufficient amount of PM<sub>10</sub> was collected. In order to prevent any health risk for technical operators, the use of a protective mask is recommended.

### III.2.2. Physical and chemical characterization of soil fractions

Particle-size distribution was measured with a Mastersizer S2000 laser Particle Size Analyzer (Malvern®, UK), particle and water refractive indices of 2.9 and 1.33, stirred at 2100 rpm without ultrasound, for five measurement cycles of 20 s, using a general calculation model for irregular particles. The median diameter (D50) was used to characterize the central tendency of the size distribution. Dispersion of particle size (span) was evaluated by dividing the difference between the 90<sup>th</sup> and 10<sup>th</sup> percentiles by the D50 value. A mean specific mass of  $\rho = 2800 \text{ kg.m}^{-3}$  was measured by pycnometer. Mineralogical characterization was determined by X-ray diffraction (INEL CPS 120° Curved Position Sensitive Detector,  $K_{\alpha\text{Co}}$ ).

Organic matter content (by loss-on-ignition at 550 °C), CaCO<sub>3</sub> content (by Bernard calcimeter), pH (in water medium with a 1:5, v:v ratio), C/N (by Thermo NA-2000 CHN analyser), and CEC (using cobaltihexamine extraction), were determined on the F<sub><2 mm</sub> at the INRA national soil analysis laboratory, COFRAC certified, using standard AFNOR and ISO methods (AFNOR, 2004 [68]; more details about quality control can be found at <http://www5.lille.inra.fr/las>). Total Fe, Co, Ni, Mn concentrations were measured after total digestion by HNO<sub>3</sub>, HCl, and HF of suprapure grade (ISO 14869–1) in the F<sub><2 mm</sub> and F<sub><100 μm</sub> fractions by the INRA national soil analysis laboratory, and, in the PM<sub>10</sub> fraction, by ICP-AES at the Institut de Physique du Globe, Paris. A dozen blanks and certified reference materials (CRMs): PACS1, JSD1, JSD2 and BCSS1, were processed together with each batch of samples. Blank values were negligible for all elements measured. Data from CRMs differed by less than +/- 15 % from certified values.

### III.2.3. Kinetic extractions

Kinetic extractions of Ni, Co and Mn were performed at pH = 6.5 on the PM<sub>10</sub> fraction with 0.05 mol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-EDTA used as extractant. About 150 mg of PM<sub>10</sub> material, precisely weighed, was mixed with 10 mL of extractant, and stirred with a 3D Polymax 1040 Heidolph. 200 μl of samples were collected at increasing times: t ∈ [5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 200, 250, 300, 500, 1440] min, after 1 min centrifugation at 4200 rpm. The solutions were adjusted to 5 mL with MilliQ water, without filtration. The Ni, Co and Mn concentrations were measured at the Institut de Physique du Globe de Paris by ICP-AES, following the operating conditions mentioned above.

The kinetic extraction curves of Ni, Co, and Mn using EDTA were fitted using a two first-order reaction model:

$$Q(t) = Q_1 \cdot (1 - e^{-\lambda_1 t}) + Q_2 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t}) + \varepsilon_t \quad (eq.1)$$

where Q(t) is the amount of metal extracted per weight unit at time t, Q<sub>1</sub> is the readily extractable metal pool (labile pool) associated with the constant λ<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>), Q<sub>2</sub> is the less labile pool associated with λ<sub>2</sub> (min<sup>-1</sup>), while ε<sub>t</sub> is the error [32].

### III.2.4. Data processing

Non-linear regressions were performed using the `nls` package [24] for the free R software [23]. Graphics were generated using the `ggplot2` package [26].

### III.3. The 2D dynamic model

For modeling, particles composing the  $F_{<100 \mu\text{m}}$  fraction are assumed to be isolated, hard spheres of specific mass  $\rho$ . Any particle  $i$  is characterized by its diameter  $\phi_i$  and its mass  $m_i$  (given a specific mass of  $\rho = 2800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , a particle with a typical diameter  $\phi_i = 50 \mu\text{m}$  possesses a mass of  $m_i = 1.83 \cdot 10^{-10} \text{ kg}$ ). Its initial position at the entrance of the tube of length  $L$  and diameter  $D$  is  $(x_i(0) = 0, z_i(0) = z_{0,i} \text{ with } 0 < z_{0,i} < D)$ , while its speed is  $\vec{v}_i(0) = v_{0,i} \vec{e}_x$  (Fig. III.6). Along the trajectory, particles are subject to their weight,  $m_i \vec{g}$ , a force corresponding to the gas flow,  $\vec{F}_i = F_i \cdot \vec{e}_x$ , and to the resistance to particle displacement proportional to its speed,  $\vec{R}_i = -\alpha_i \cdot \vec{v}_i$ , with  $\alpha_i = 3\pi\eta\phi_i$ , and  $\eta$  the gas resistance. Introducing the new variable  $\tau_i = \frac{m_i}{\alpha_i}$ , the trajectory of the particle  $i$  is obtained according to the laws of motion:

$$\begin{cases} x_i(t) = \tau_i \left( v_{0,i} - \frac{F_i}{\alpha_i} \right) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] + \frac{F_i}{\alpha_i} t & (\text{eq. 2}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} z_i(t) = -g\tau_i^2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] - g\tau_i t + z_{0,i} & (\text{eq. 3}) \end{cases}$$

For the  $\text{N}_2$  gas flow, at pressure  $P = 10^5 \text{ Pa}$ , and  $\eta = 1.76 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , the result is  $\tau_i = 0.0221 \text{ s}$ . Considering the behavior of fluids in cylindrical geometries, the speed of the gas at the exit of the pressure regulator is around a few meters per second, which is also considered to be the initial speed of the particle  $v_{0,i}$ . In addition, a pressure drop,  $\Delta P$ , of about 10-100 Pa appears at the exit of the regulator, imposing on the particle the force  $F_i = \pi \left( \frac{\phi_i}{2} \right)^2 \Delta P$ . Then, for a particle of diameter  $\phi_i = 50 \mu\text{m}$  and for  $\Delta P = 50 \text{ Pa}$ , the ratio  $\frac{F_i}{\alpha_i} = 11.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . From these results, the motion equations described by eq. 2-3 can be simplified. As  $\tau_i$  is small and the duration of the experiment is 60 s, the term  $\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$  can be neglected. As  $v_{0,i}$  and  $\frac{F_i}{\alpha_i}$  are within the same order of magnitude (a few meters per second), the term  $\tau_i \left( v_{0,i} - \frac{F_i}{\alpha_i} \right)$  is negligible. Using these approximations, eq.2 and eq.3 become:

$$\begin{cases} x_i(t) \approx \frac{F_i}{\alpha_i} t & (eq. 4) \\ z_i(t) \approx -g\tau_i t + z_{0,i} & (eq. 5) \end{cases}$$

When a particle  $i$  exits from the tube at time  $t_{ex}$ , its position verifies  $x_i(t_{ex}) > L$  and  $z_i(t_{ex}) = 0$ , so that the starting position of this particle must satisfy:  $z_{0,i} > \frac{m_i g}{F_i} L$ . Using an equiprobable distribution of initial positions, the probability for a particle  $i$  of size  $\phi_i$  to exit the tube is given by the function,  $S(\phi_i)$ , defined by:

$$S(\phi_i) = \frac{D - z_{0,i}}{D} = 1 - \frac{2}{3} \frac{g}{\Delta P} \cdot \frac{L}{D} \phi_i \quad (eq. 6)$$

Finally, the exit fraction  $X(\phi_i)$  is obtained, considering an initial size distribution  $E(\phi_i)$  at the entrance of the tube:

$$X(\phi_i) = S(\phi_i) \cdot E(\phi_i) \quad (eq. 7)$$

### III.4. Results and discussion

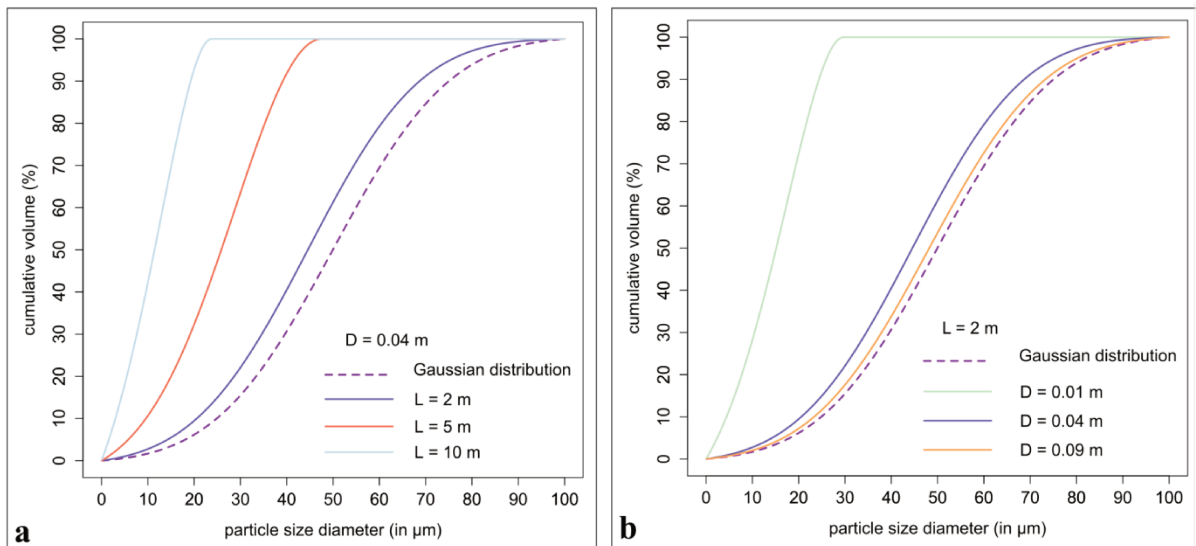
#### III.4.1. Soil physico-chemical characteristics

The four soils are moderately acid to slightly alkaline ( $5.7 \leq \text{pH} \leq 7.8$ ). They are yellowish-brown due to the presence of high amounts of iron oxides and exhibit low OM values related to mining activities [69], as vegetation and topsoil were removed during mining process. They present low CEC values, typical for weathered ultramafic soils [31], such as Ferric Technosols (Table III.7). The weathering of ultramafic rocks leads to the relative accumulation of metallic oxides, such as iron or manganese oxides, until 50 to 80 % of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Ferritic soil [30], [70]. In the present study, soils are rich in iron oxides, with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  amount between 15 and 50 %. Metallic oxides generally have a zero point charge (ZPC) between pH 4-4.5 but the pH may rise up to 6-6.5 in oxide rich soils. As CEC by cobaltihexamine is performed at a pH close to the in situ soil conditions, the measured oxide charges are consequently low. The soils are predominantly composed of goethite ( $\text{FeOOH}$ ) and to a lesser extent lizardite ( $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), quartz ( $\text{SiO}_2$ ) and antigorite ( $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). Due to their mineralogy, the four  $F_{<2 \text{ mm}}$  fractions present very high contents of Fe (7-37 %), Ni (1.3-2 %), Co (520-1410  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) and Mn (1130-5780  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) (Table III.7), consistent with data from other mining soils in New Caledonia [3], [71]. The fractions sieved at 100  $\mu\text{m}$  ( $F_{<100 \mu\text{m}}$ ) exhibit similar metal contents, often slightly higher, as expected (e.g. Semlali et al. 2001 [72]). The particle-size distribution of the  $F_{<2 \text{ mm}}$  soil sample

is variable, with  $D_{50} = 29\text{-}365 \mu\text{m}$  (Table III.7), see supplementary information for particle size distribution curves.

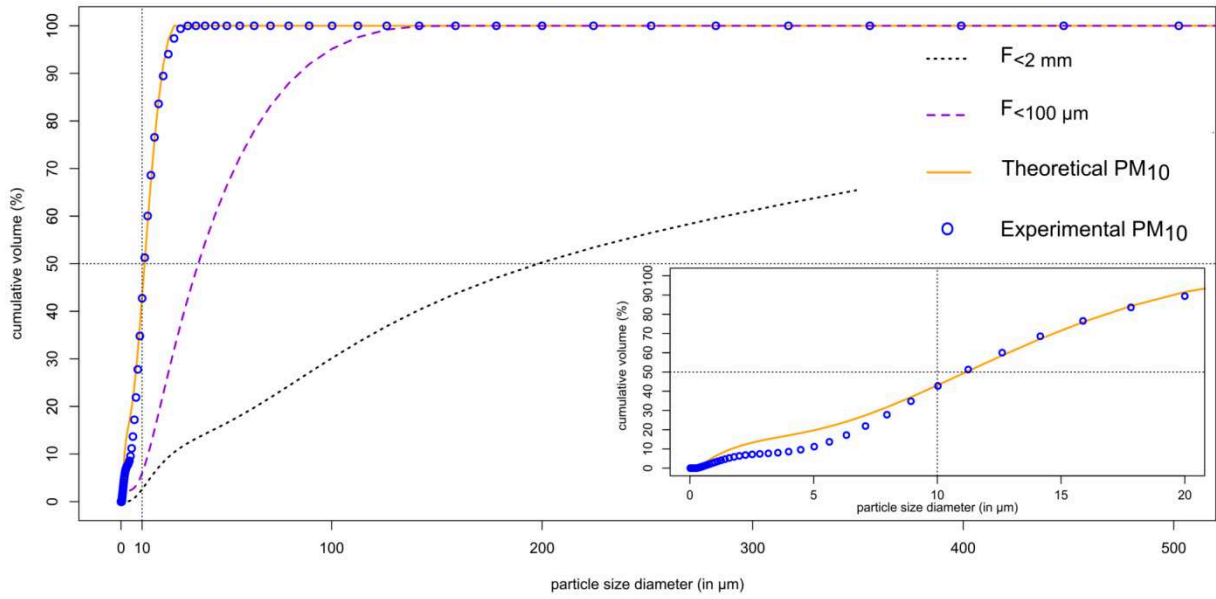
### III.4.2. Choice of tube geometry

The 2D dynamic model, as defined by eq. 6, was implemented in a calculator, in order to estimate the influence of the tube geometry (length  $L$  and diameter  $D$ ) on the median size of the exit fraction. To test the model, a Gaussian distribution (mean  $c = 50 \mu\text{m}$ , standard deviation  $\sigma = 2.10^{-5}$ ) was chosen for the size distribution,  $E(\phi_i)$ , of the material to be processed. The results obtained by varying the values of the tube length  $L$  and its diameter  $D$  on the exit fraction are shown in Fig. III.7.



**Fig. III.7. Influence of tube length  $L$  and tube diameter  $D$  on particle size distribution after separation in the tube by (a) varying  $L$  and keeping  $D$  constant ( $D = 0.04 \text{ m}$ ), and (b) by varying  $D$  and keeping  $L$  constant ( $L = 2 \text{ m}$ ). The dashed curve corresponds to modeled Gaussian distribution (mean =  $50 \mu\text{m}$  and standard deviation  $\sigma = 2.10^{-5} \mu\text{m}$ ); other curves represent modeled particle size distribution of the material exiting the tube. Cumulative distributions are expressed in terms of particle volume, equivalent to cumulative mass**

As the tube length increases, from  $2 \text{ m}$  to  $10 \text{ m}$  (with constant diameter  $D = 0.04 \text{ m}$ ), the median diameter of collected particles decreases, from  $44.5 \mu\text{m}$  to  $11.5 \mu\text{m}$  (Fig. III.7 a). Furthermore, as the diameter decreases, from  $0.9 \text{ m}$  to  $0.1 \text{ m}$  (with constant length  $L = 2 \text{ m}$ ), the median diameter of collected particles decreases, from  $48.2 \mu\text{m}$  to  $15 \mu\text{m}$  (Fig. III.7 b). These findings indicate that a long, narrow tube is required to isolate the desired  $\text{PM}_{10}$  fraction. If this model is applied to the case study soils, where the size distribution is not modeled, but measured, the optimal tube geometry is  $L = 6 \text{ m}$  and  $D = 0.04 \text{ m}$ , to obtain the targeted  $\text{PM}_{10}$  fraction.



**Fig. III.8.** Granulometric distributions of the Poro-B bulk soil ( $F_{<2\text{ mm}}$ ), the fraction sieved at  $100\ \mu\text{m}$  ( $F_{<100\ \mu\text{m}}$ ), the experimental  $\text{PM}_{10}$  fraction separated in the tube, and theoretical expectations for particles at the exit with  $L = 6\ \text{m}$  and  $D = 0.04\ \text{m}$ . Bottom right, a close up of experimental  $\text{PM}_{10}$  and theoretical expectations, with the X-axis reduced to  $0\text{-}20\ \mu\text{m}$

Fig. III.8 shows the size distribution for the Poro-B sample: (i) for  $F_{<2\text{ mm}}$ , (ii) for  $F_{<100\ \mu\text{m}}$ , (iii) for the experimental  $\text{PM}_{10}$  fraction (with optimal tube geometry) and (iv) the theoretical  $\text{PM}_{10}$  fraction, according to the dynamic model (eq. 7). The median diameter drops from about  $200\ \mu\text{m}$  for the  $F_{<2\text{ mm}}$  fraction, to about  $35\ \mu\text{m}$  for the  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  fraction, and to  $11\ \mu\text{m}$  for experimental  $\text{PM}_{10}$ , which is in good agreement with the theoretical predictions. Similar results for experimental  $\text{PM}_{10}$ , close to the targeted value of  $D_{50} \sim 10\ \mu\text{m}$ , were obtained for all four samples (Table III.8).



**Table III.8. Granulometric size distribution and kinetic extraction parameters for separated PM10. Q<sub>tot</sub> is the total metal content in PM10, Q<sub>1</sub> is the labile pool associated to the constant  $\lambda_1$  and the half-life t<sub>1(1/2)</sub> Q<sub>2</sub> is the less labile pool associated to the constant  $\lambda_2$  and the half-life t<sub>2(1/2)</sub>. \*span is used to assess the width of the size distribution and calculated from (D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub>**

Soil samples	Poro-A			Poro-B			KNS-A			KNS-B		
D50 in $\mu\text{m}$ (span*)	11 (1.6)			11 (1.4)			10 (1.4)			10 (1.7)		
Metal content	Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn
Q <sub>tot</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	29066	1077	4470	18969	755	2222	22187	615	3760	12347	790	3720
Q <sub>1</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	360.0	17.8	99.6	709.0	22.1	60.5	458.0	30.7	182.3	59.2	50.2	219.9
sd	16.8	1.7	10.1	60.9	1.3	5.0	14.1	1.7	5.1	2.6	6.5	28.2
Q <sub>2</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	878.1	137.3	541.8	1597.0	111.5	374.3	412.3	73.5	384.7	164.6	134.7	578.9
sd	61.5	6.1	55.9	283.5	12.1	36.5	22.2	4.2	43.2	10.0	6.9	43.5
Q <sub>1</sub> /Q <sub>tot</sub> (%)	1.2	1.7	2.2	3.7	2.9	2.7	2.1	5.0	4.8	0.5	6.4	5.9
(Q <sub>1</sub> +Q <sub>2</sub> )/Q <sub>tot</sub> (%)	4.3	14.4	14.3	12.2	17.7	19.6	3.9	16.9	15.1	1.8	23.4	21.5
$\lambda_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.0755	0.0446	0.0244	0.0308	0.0358	0.0222	0.1465	0.0375	0.0410	0.1613	0.0239	0.0385
sd	0.0091	0.0082	0.0035	0.0046	0.0040	0.0027	0.0120	0.0038	0.0023	0.0327	0.0044	0.0089
$\lambda_2$ (min <sup>-1</sup> )	0.0012	0.0010	0.0007	0.0009	0.0007	0.0007	0.0047	0.0012	0.0007	0.0013	0.0014	0.0015
sd	0.0002	0.0001	0.0002	0.0003	0.0001	0.0001	0.0007	0.0002	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004
t <sub>1(1/2)</sub> (min)	9	16	28	23	19	31	5	18	17	4	29	18
t <sub>2(1/2)</sub> (min)	578	693	990	770	990	990	147	578	990	533	495	462

Some slight differences are observed for the smallest diameters, which could have several possible causes (Fig. III.8). The dynamic equations, which assume no interaction between hard spheres characterized by the same specific mass and an equiprobable distribution of initial positions, may be oversimplified. The dynamic model for particle separation is established for a gas medium, but particle size analysis was performed in water. Particles may aggregate and thus become too big to exit the tube. In water, however, most aggregates are likely to break down, particularly with the case-study soils, where organic matter does not play an aggregating role, and where mineral reactivity is low, as indicated by the very small CEC values [73]. Finally, a non-negligible part of the smallest particles may be lost, because the end of the tube is open, which could explain the deficit observed in the smallest particles collected, in comparison with the theoretical model.

The separation efficiency (SE) of the tube settings can also be estimated by calculating the ratio of the volume size distribution of the fraction collected at the exit of the tube  $\phi(\text{PM}_{10})$ , and that of the fraction placed at the entrance  $\phi(F_{< 100\mu\text{m}})$ , as described by Goossens (2012):

$$SE = \frac{\phi(\text{PM}_{10})}{\phi(F_{< 100\mu\text{m}})} \quad (\text{eq. 8})$$

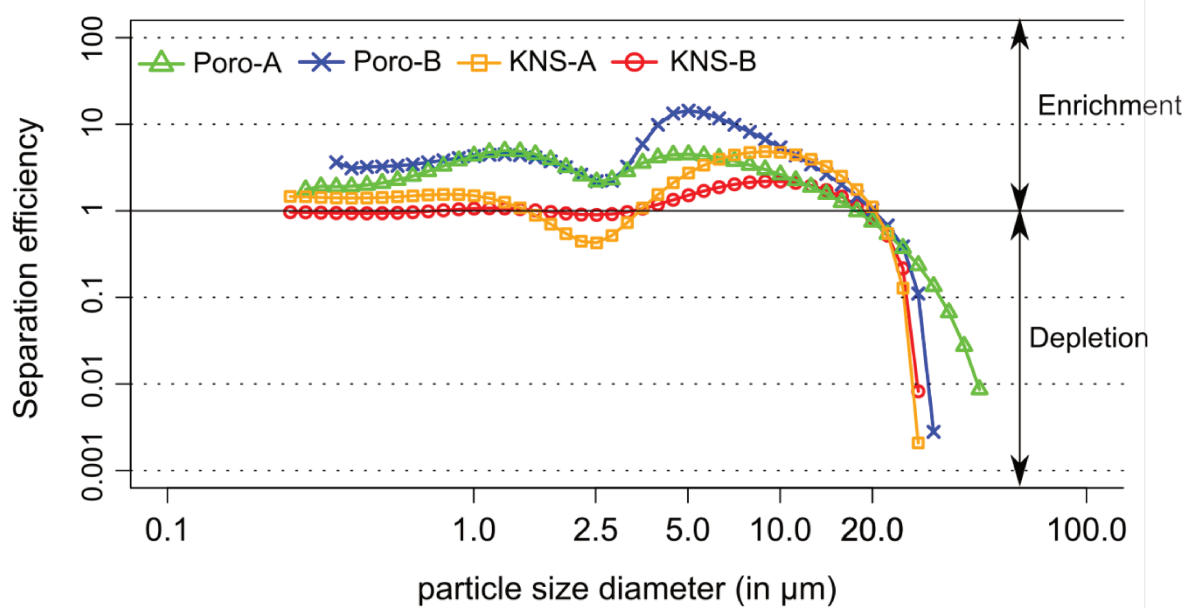


Fig. III.9. Separation efficiency of the tube ( $L = 6$  m and  $D = 0.04$  m) as a function of particle size diameter

Except for KNS-A, SE values equal to or above 1 were observed for particles up to  $20\ \mu\text{m}$  and then decreasing rapidly for coarser particles (Fig. III.9). The maximum separation efficiency values varied between  $\sim 2$  and 15, and were observed for particles between 5 and  $10\ \mu\text{m}$ , depending on the sample. The separation efficiency curves have similar shape of those obtained by Goossens (2012). Indeed, not only a poor separation efficiency for particles size between 0.1 and  $5\ \mu\text{m}$ , but also a maximum for particles between 5 and  $10\ \mu\text{m}$ , followed by a rapidly drop of the separation efficiency for coarser particles (above around  $50\ \mu\text{m}$  for Goossens (2012) and above  $15\text{-}20\ \mu\text{m}$  in this study) could be observed. In a general manner, our new device performs a narrower separation than the one presented in Goossens (2012).

The span of the  $\text{PM}_{10}$  fraction was always small: 1.4-1.7 (Table III.8), indicating a narrow size distribution after separation. The tube geometry was therefore appropriate to isolate the smallest particles, and to produce homogeneous samples.

#### III.4.3. Kinetic extraction of the $\text{PM}_{10}$ fraction

The total contents in Ni, Co and Mn in the  $\text{PM}_{10}$  fraction ( $Q_{\text{tot}}$  in Table III.8) were similar to those of the  $F_{<100\ \mu\text{m}}$  fraction (Table III.7), and enriched in comparison with  $F_{<2\ \text{mm}}$ . The two first-order reactions used to fit kinetic extractions, as depicted in Fig. III.10, were statistically validated, whatever the soil or metal: the regression estimates were significantly non null ( $p < 0.05$ ), with  $R^2$  values better than 0.98.

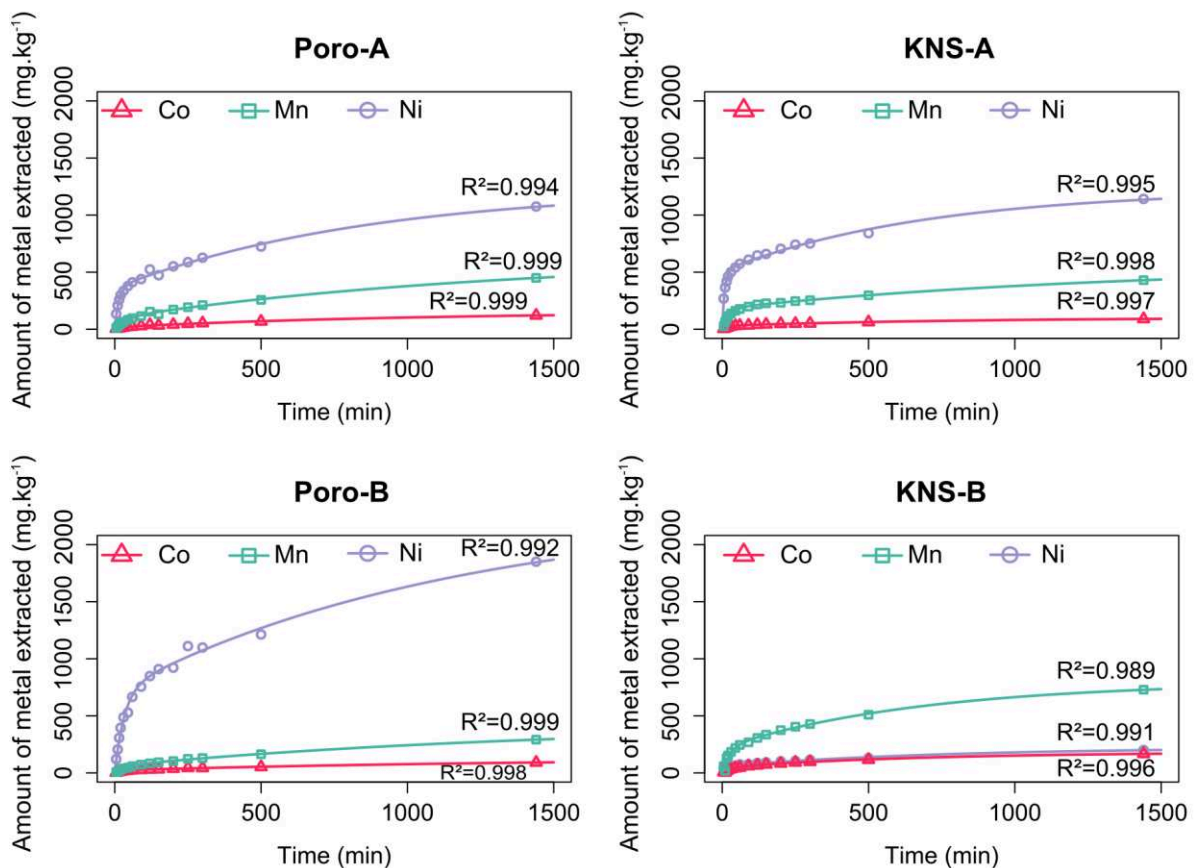


Fig. III.10. Ni, Co and Mn kinetic extractions with EDTA, performed on separated PM<sub>10</sub>

The  $\lambda_1$  values (0.02-0.16 min<sup>-1</sup>) were one or two orders of magnitude greater than the corresponding  $\lambda_2$  (0.0007-0.0047 min<sup>-1</sup>). These first results obtained on weathered ultramafic soil are compatible with those from previous studies performed under similar chemical conditions, but on different types of materials: historical mining soils [18] and sediments [20], [34]. Expressed as half-lives, 50% of the first (labile) pool was extracted within the first 4-31 min. This time is low compared to the average time for fine particle isolation by wet techniques, which is typically 10-960 min [52]–[57]. Even though wet separation techniques do not operate with a strong extractant, such as EDTA, there is some risk of metal losses by leaching, leading to an underestimation of the bioavailable fraction, which is why dry separation techniques should be preferred.

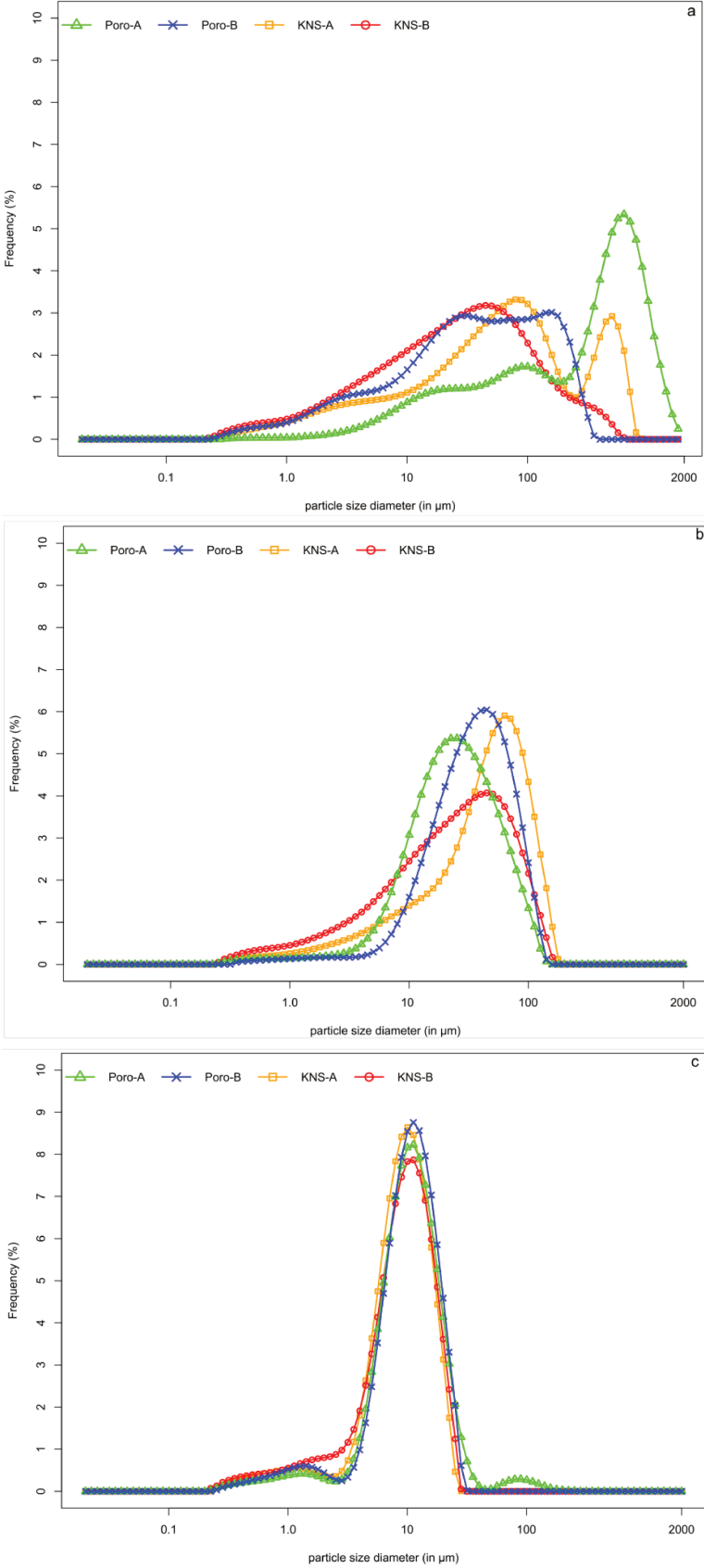
The total amounts of the labile and less labile pools ( $Q_1 + Q_2$ ) are small, compared to the total Ni, Co and Mn contents of the PM<sub>10</sub> fractions (always < 20 %, Table III.8), with  $Q_2$  generally greater than  $Q_1$ . This therefore means that more than 80 % of Ni, Co and Mn is not bioavailable, but strongly bound to particles. This result is in agreement with geological history, since bulk parent soils in New Caledonia were subjected to weathering for at least the past 11 Ma [3], [74]. A large amount of bioavailable metals must therefore have already been

leached. Although it would be tempting to consider that the labile fraction is so small that it does not represent a threat for the environment ( $Q_1$  just represents 0.5-6.4 % of  $Q_{tot}$ ), it should be pointed out that these low percentages apply to extremely high  $Q_{tot}$  values. Such amounts are therefore far from negligible, and should be monitored to prevent harm to the environment.

### **III.5. Conclusion**

This study proposes a new way to separate fine particulate matter from bulk soil samples, using a tube with a gas flow. Separation of particles in the tube was modeled, according to size, weight, and fluid transport. A tube geometry of 6 m long and 0.04 m in diameter, tested on mining Ferric Technosoils, appears to be efficient to isolate  $PM_{10}$ . Experimental size distribution matches the theoretical model well, even if some of the smallest particles were lost during the process. The EDTA kinetic extractions on the  $PM_{10}$  collected fraction can easily be performed, because a sufficient amount of material can be collected by repeating 60 s runs, each isolating 3-5 mg. Dry separation techniques are preferable because they eliminate the risk of leaching the most labile metal fractions, which could otherwise lead to an underestimation of metal bioavailability.

Supplementary Information



SI 1. Particle size distribution of a)  $F_{<2\text{ mm}}$  fraction b)  $F_{<100\text{ }\mu\text{m}}$  fraction and c) PM10 fraction

#### **IV. Développement d'une méthode de suivi de la dispersion des éléments métalliques en utilisant le bioindicateur lichen et l'analyse en données compositionnelles**

Ce chapitre est rédigé sous la forme d'un article en anglais. La publication a été soumise en septembre 2016 à Springer Plus et est acceptée sous réserve de modifications mineures. La publication relative à ce chapitre est intitulée :

“Impact of nickel mining in New Caledonia assessed by compositional data analysis of lichens”

Camille Pasquet<sup>1</sup>, Pauline Le Monier<sup>2</sup>, Fabrice Monna<sup>2</sup>, Christophe Durllet<sup>3</sup>, Benjamin Brigaud<sup>4</sup>, Rémi Losno<sup>5</sup>, Carmela Chateau<sup>6</sup>, Christine Laporte-Magoni<sup>1</sup>, Peggy Gunkel-Grillon<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Pôle Pluridisciplinaire de la Matière et de l'Environnement, Université de la Nouvelle-Calédonie BP R4, 98851 Noumea Cedex, Nouvelle-Calédonie, France ; <sup>2</sup>UMR 6298, ArTeHis, Université de Bourgogne-Franche Comté-CNRS-Culture, 6 bd Gabriel, Bat. Gabriel, F-21000 Dijon, France ; <sup>3</sup>UMR 6282 Biogéosciences, Université de Bourgogne-Franche Comté, 6 bd Gabriel, Bat. Gabriel, F-21000 Dijon, France ; <sup>4</sup>UMR-CNRS 8148, Géosciences Paris-Sud, Université Paris-Sud, Bât. 504, 91405 Orsay Cedex, France ; <sup>5</sup>Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), Sorbonne Paris Cité, UMR CNRS 7154, Université Paris Diderot, 1 rue Jussieu 75013 Paris, France ; <sup>6</sup>Université de Bourgogne-Franche Comté, UFR SVTE, 6 bd Gabriel, Bat. Gabriel, F-21000 Dijon, France

L'Association Calédonienne de Surveillance de la Qualité de l'Air a récemment étudié les concentrations en Ni dans l'atmosphère aux abords de l'activité métallurgique de Nouméa en 2012 et 2013 [75]. Cette étude a montré que les concentrations moyennes équivalentes aux valeurs telles qu'elles auraient été obtenues avec un préleveur de référence, en Ni varient entre 19 et 56 ng/m<sup>3</sup> en 2012, et de 35 à 46 ng/m<sup>3</sup> en 2013, dépassant la valeur cible de 20 ng/m<sup>3</sup>. Il est donc intéressant maintenant de déterminer le potentiel de dispersion de particules émises autour de leurs sources probables (usine de traitement et mine à ciel ouvert). Afin d'étudier la dispersion de polluants ainsi que la qualité de l'air, des bioindicateurs tels que les mousses et les lichens ont souvent été employés [76]–[82]. En effet, les lichens ont la capacité d'absorber et d'accumuler les métaux par déposition humide ou sèche. De par l'absence de cuticule, ils ne peuvent réguler leur accumulation de métaux, et l'absence de système racinaire impose une dépendance au dépôt atmosphérique pour se nourrir. Ces caractéristiques les rendent donc particulièrement intéressants pour le suivi spatial et temporel de contaminants atmosphériques. Cependant, les concentrations mesurées d'un lichen à l'autre peuvent varier en fonction de facteurs individuels (taille, âge, morphologie, etc.) ou externes (lieu d'exposition par exemple) [83]–[86]. Afin de pallier ces variabilités, la normalisation par un élément non-anthropique tel que le titane, l'aluminium, etc. est généralement utilisée. Bien que commode la plupart du temps, cette méthode peut générer des biais sévères dans le cas d'analyses statistiques multivariées basées sur les corrélations. En effet, Pearson (1896) [87] montre que si l'on prend 3 variables non corrélées entre elles (A, B et C) ; si elles sont exprimées comme des rapports (A/C et B/C), ces variables seront corrélées, induisant des biais dans l'analyse des résultats. Une méthode pour réduire ce problème consiste à utiliser une nouvelle approche mathématique : l'analyse de données compositionnelles.

En statistique, un jeu de données est dit compositionnel lorsqu'il représente une proportion d'un tout, tel que des pourcentages, des concentrations, etc. Aitchison (1986) [88] définit les données compositionnelles comme des vecteurs de D composantes positives et dont la somme des composants est soumis à une contrainte  $\kappa$  constante, avec  $\kappa = 1$  (proportion) ou 100 % (pourcentage), 10<sup>6</sup> (partie par million ou µg/kg) :

$$\mathbf{x} = [x_1, \dots, x_D] = \kappa$$

Les données compositionnelles sont multivariées et fournissent une information relative puisque les données ne peuvent être interprétées indépendamment les unes des autres. En effet, toute augmentation d'une composante est accompagnée d'une réduction d'au moins

une autre composante, afin de garantir la contrainte de somme constante. On ne peut donc plus exploiter les valeurs absolues des données compositionnelles, mais bien leurs valeurs relatives.

Les données compositionnelles appartiennent à un espace géométrique représentant une portion de l'espace réel, nommé simplexe :

$$S^D = \left\{ \mathbf{x} = (x_i)_{i=1,\dots,D}; x_i \geq 0; \sum_{i=1}^D x_i = 1 \right\}$$

Le passage du simplexe à l'espace euclidien  $\mathbb{R}$ , peut être réalisé par des transformations logarithmiques des rapports entre composantes [88]. Cette transformation permet ainsi de sortir de l'espace géométrique fermé et de représenter les données dans l'espace euclidien  $\mathbb{R}$ , permettant de réaliser des statistiques multivariées. Trois transformations ont été définies par Aitchison (1986) et Egozcue et al. (2003) [88], [89] :

- la transformation alr (additive log-ratio)  $alr(\mathbf{x}) = \left( \ln \frac{x_i}{x_D} \right)$ . Cependant, elle utilise comme dénominateur une composante de manière arbitraire, les distances entre les points seront donc dépendantes du dénominateur choisi.
- la transformation clr (centered log-ratio)  $clr(\mathbf{x}) = \left( \ln \frac{x_i}{g(\mathbf{x})} \right)_{i=1,\dots,D}$ . Elle est employée pour pallier au problème de distance dépendante en utilisant comme dénominateur la moyenne géométrique  $g(\mathbf{x}) = (x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_D)^{1/D}$ . Cependant la matrice de covariance de la transformation est singulière. Cette singularité est un handicap dans certaines procédures statistiques, comme l'analyse en composante principale (ACP) qui permet une identification des variables influentes.
- la transformation ilr (isometric log-ratio) qui permet de s'affranchir de la singularité de la covariance. Elle utilise des bases orthonormées.

$$ilr(\mathbf{x}) = \mathbf{z} = [z_1, \dots, z_{D-1}] \in \mathbb{R}^{D-1}; z_i = \left( \sqrt{\frac{i}{i+1}} \ln \sqrt{\frac{\prod_{j=1}^i x_j}{x_{i+1}}} \right)_{i=1,\dots,D-1}$$

L'interprétation graphique du biplot de l'ACP, représentant sur le même graphique les individus et les variables, est différente dans le cadre de données compositionnelles [90].



L'angle formé entre les pointes de deux flèches (variables) indique la corrélation du ratio entre les deux variables (plus l'angle formé entre les pointes est proche de 0° ou 180°, plus les variables sont corrélées) tandis que la distance entre les pointes de deux flèches indique la variabilité entre les deux variables (plus les pointes sont proches, plus la variabilité entre les ratios est faible). Grâce à ces règles, l'interprétation du graphique permet de déterminer des groupes de variables fortement corrélés et de former des groupes d'individus suivant leur proximité sur le graphique.

Les lichens sont couramment employés pour étudier la dispersion des éléments métalliques mais ils n'ont cependant jamais été utilisés sur des terrains où les concentrations en Ni, Co et Cr sont aussi élevées (respectivement entre 2000 et 25000 mg/kg, entre 100 et 4100 mg/kg et entre 2000 et 40 000 mg/kg et Mn entre 600 et 15 000 mg/kg, Table III.5). Les objectifs de ce chapitre sont donc :

- évaluer la capacité des lichens à accumuler de fortes concentrations en nickel présent dans les particules atmosphériques issues de l'activité minière,
- proposer un indice de dispersion des éléments métalliques à partir de l'analyse de données compositionnelles,
- proposer une méthodologie de suivi de la dispersion des éléments métalliques par voies atmosphérique lié à l'activité minière d'exploitation du nickel.

Afin de répondre à ces objectifs, trois sites d'études, l'un proche d'une exploitation minière ancienne localisé à Poro, un deuxième site situé à Nouméa aux alentours de l'usine métallurgique de Doniambo et enfin un transect de Bourail à Poro ont été sélectionnés (Figure II.7).

Les concentrations en éléments métalliques mesurées dans les lichens, exprimées en µg/g, sont des données compositionnelles. Il en résulte que les concentrations ne seront plus traitées en valeurs absolues mais en prenant en compte les rapports entre les concentrations (aspect relatif des données).

L'analyse en composante principale (ACP) des données compositionnelles a permis de distinguer trois groupes d'individus bien distincts de lichens. Ces trois groupes correspondent aux trois sites d'étude. La distinction est réalisée suivant les valeurs de la première composante (PC1), gouverné par les ratios des principaux éléments métalliques émis dans l'atmosphère (Ni, Co, Cr, Fe) sur Ti. Les valeurs de PC1 sont élevées pour les échantillons de Poro, faible pour le transect et entre les deux se retrouvent les échantillons de Nouméa. PC1

peut être utilisé comme un indice synthétique de la contamination par les éléments Ni, Co et Cr aux alentours des activités minières.

Pour conclure, cette nouvelle approche permet d'une part de s'affranchir en partie des variations internes et externes comme la morphologie, l'âge ou encore l'espèce. D'autre part, elle donne une vue d'ensemble sur la dispersion des éléments métalliques, aidant ainsi à la sélection de zone de protections des écosystèmes à surveiller en continu.

## IV.1. Introduction

Nickel exploitation began in the archipelago of New Caledonia (South Pacific Ocean), soon after the discovery by Jules Garnier in 1864 of nickel silicates, called garnierite. Ever since, the economic life of the island has beaten to the rhythm of nickel demand. Nickel mining is now becoming the largest employer in New Caledonia (more than 7,500 employees in 2015). When exploitation first began, high-grade veins of garnierite (6-7 % Ni), identifiable by their green colour, were extracted. Miners were soon interested by other lateritic horizons that developed on ultramafic weathered rocks. These nickel-enriched soils are located near the surface, so opencast mining was preferred. For such an approach, vegetation and top soil are first removed, and ore is extracted and transported by trucks on unpaved roads or by belt conveyors to loading zones or to ore treatment plants. All these operations are expected to release into the atmosphere huge amounts of dust enriched in trace metals [6], [91], known to affect human health: it can lead to respiratory dysfunction, cardiovascular disease and cancer [92]–[94]. Nickel mining and ore treatments are known to have deleterious effects on the quality of the New Caledonian environment by degrading natural ecosystems [69], [95], [96], forests [97], and the lagoon [98], [99]. Furthermore, the smallest dust particles can be spread over very long distances, far from emission sources. The impact of mining on the surroundings and the geographical dispersion of metals are often estimated using atmospheric filtration units covering the territory of interest. The filters are frequently changed because meteorological conditions (humidity, wind strength and direction variability, etc.) drastically affect the quality and quantity of dust material collected. This procedure is commonly used as a reference method, but remains costly and time consuming. Yet, at least for preliminary screening, some alternatives do exist. They are based on the biomonitoring capabilities of some organisms or organic material, such as tree rings, peat deposit, mosses or epiphytic lichens [76]–[82]. Epiphytic lichens are symbiotic organisms, composed of fungi and algae. They have the ability to absorb and accumulate metals, through wet and dry deposition, without symptoms, at least up to a certain level (see the seminal work from Nylander, 1866 [100], and for reviews of recent studies [101], [102]). Their nutrient uptake therefore relies exclusively on air constituents, since they have neither roots nor cuticles. Concerning absorption of metals, three main mechanisms have been invoked: intercellular absorption by an exchange process, intercellular accumulation, and entrapment of metal-rich particles [102], [103]. The respective role of these processes is, however, not fully understood, all the more since metal contents in thalli seem to experience periods both of accumulation and release,

related to several environmental factors. In any case, it has been demonstrated that lichens are good biomonitors of trace elements, as their thalli concentrations are correlated with those in their surrounding environment [104]. The sampling of these organisms is inexpensive and easy (when thalli are abundant), in any case free from heavy logistics. Furthermore, it can be problematic to compare concentrations from different individuals, even within the same species, because biomonitors may be affected by several internal factors, such as body morphology, age, and exposure [83]–[86]. That is why, instead of examining absolute concentration levels, some authors have proposed normalizing concentrations of potentially anthropogenic elements by a single chosen reference element, exclusively of crustal origin, such as titanium, aluminium or a lanthanide (i.e. all metal concentrations are divided, for instance, by those of Ti, the normalizing element used in the following [80], [105]). This can be viewed as the first step towards the so-called enrichment factor (EF) calculation, which aims at detecting, in combination with other tools, which elements are enriched in relation to local soils or earth crust [76], [106]–[108]. The only difference is that there is no final normalization by local reference values or, more simply, by those of the upper continental crust (e.g. Wedepohl, 1995 [109]).

Although convenient, and most of the time efficient [110], [111], the normalization of concentrations of potentially anthropogenic elements by a single chosen reference element (e.g. Metals/Ti or Metals/Al), or possibly by the sum of reference elements (e.g. Metals/(Ti+Al)), presents an unavoidable drawback: the use of new ratio-based variables with the same element(s) as denominator is mathematically inadequate for all statistics based on correlations (see [87], [112], for a complete discussion, and [113] for a debatable use of multivariate statistics on such ratio data). The use of [metal/Ti] or [metal/(Ti+Al)] ratios are still mathematically correct when correlations are not computed (only sites are compared), but the geochemical signals carried by all other pairwise ratios (e.g. Ni/Cr, Co/Zn, etc.) are not really taken into account, although they may contain subtle information about the origin of the metals.

The compositional data are by nature closed because the sum of all components, including those not measured, is constrained (to 1, or to 100 %). The covariance structure of such a dataset is necessarily biased [114], so that most multivariate techniques become doubtful without a proper transformation. Undeniable progress has, however, been made since the 1980s to open the dataset and to remove problems related to spurious inter-element correlations [115], [116]. The data are, with these new techniques, treated as a whole, allowing each inter-elemental ratio to be examined [90].

In the present study, elemental concentrations in Co, Cr, Ni, Fe, Cu, Zn and Ti were analysed in more than 30 epiphytic lichens collected in New Caledonia, at various distances from modern mining activities, and from an ore treatment plant in Noumea, from within the city, and from areas free from any known historical mining. Ti is supposedly of crustal origin and used as reference, Cu and Zn have potentially an industrial/domestic origin, while Ni, Co, Cr and, to a lesser extent, Fe are especially targeted, because they are expected to be emitted by mining and metallurgical activity. The objective of this study is therefore to evaluate the potential of lichens as biomonitors of air quality in the context of Ni mining and ore treatment. Compositional data analyses were used to compute a synthetic index summarising the local degree of contamination related to mining and metallurgy.

## **IV.2. Materials and methods**

### **IV.2.1. Site area**

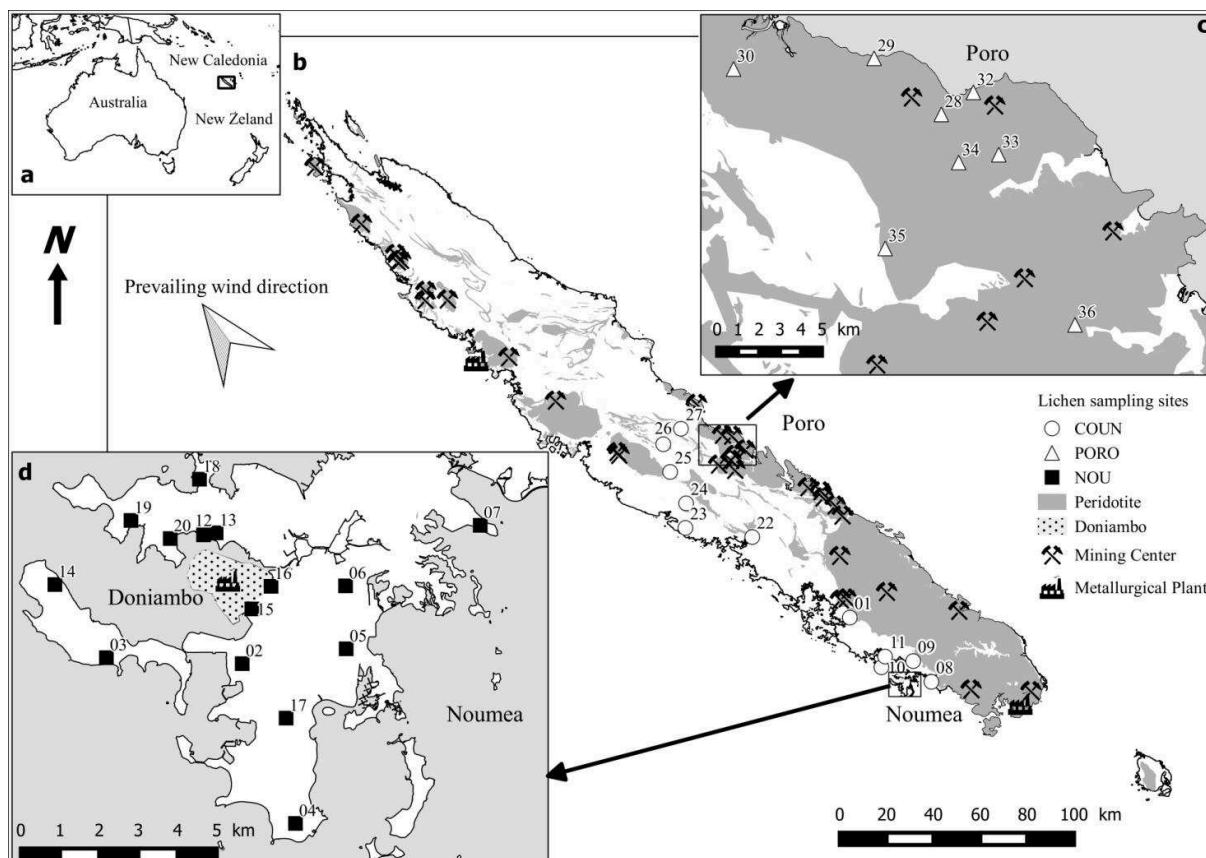
New Caledonia is an archipelago located in the South Pacific Ocean, 1300 km east of Australia (Figure III.11 a). The climate is semitropical, characterized by a warm rainy season and a cooler season. Annual mean rainfall on the main island, “Grande Terre”, is 1700 mm for a mean temperature of 25°C, with considerable differences between the east and west coasts. The prevailing wind blows from the south-east all year long. Grande Terre is more than 400 km long and 50 km wide (Figure III.11 b). Two-thirds of this area is composed of weathered ultramafic rocks, mainly peridotites, forming lateritic and saprolitic horizons [117]. These horizons are enriched in transition metals, such as nickel, chromium, cobalt and manganese [3]. These metals are extracted from about thirty large, active open-pit mines. New Caledonia accounted in 2011 for about 2 % of the worldwide production of Co and 8 % of Ni (Wacaster, 2012). Chromium was also mined from 1880 to 1962, producing during this period even more metal than Ni. After a decade of decline, the Cr production experienced a revival in 1976, with the reopening of Cr mines which targeted chromite. As key insights, the New Caledonian laterites represent massive reserves of iron. Some of them were mined between the 1930s and the late 1960s.

Two sites directly related to nickel mining and smelting were more particularly targeted in this study. The first is the Poro mine, situated on the east coast, one of the oldest still active extraction sites (Figure III.11 c). The second is the metallurgical ore factory of Doniambo, located in Noumea (Figure III.11 d). It was established in 1910 on an isolated,

7 ha site, far away from the town of Noumea in its past configuration. Today, this site covers 250 ha. It is surrounded by many industrial areas, the Noumea harbour and, more problematically, several residential zones set up following the considerable extension of the regional capital, Noumea, which now counts 100 000 inhabitants. About 3.5 million tons of ores per year, extracted from several mines all over Grande Terre, and transported by tankers, are treated in this pyrometallurgical plant. The proximity of the Doniambo plant to the capital generates environmental atmospheric issues for residents, in terms of (i) SO<sub>2</sub> levels, a pollutant emitted from the fuel power plant powering the energy-consuming pyrometallurgical operations, and (ii) nickel-enriched PM<sub>10</sub> (particulate matter with a diameter below 10 µm) released from the plant. The situation is such that atmospheric pollution levels are given with the TV weather forecast.

#### **IV.2.2. Sampling**

Thirty-four epiphytic lichen thalli belonging to the Parmeliaceae family were collected in New Caledonia in March 2012 from around the Poro mine (PORO, n=8), and the Noumea peninsula (NOU, n=15). Several additional lichens were also collected from the countryside between these two sites (COUN, n=11), far from any known historical mining sites or potentially polluting human activities (Figure III.11 b-d). Lichens were collected exclusively from tree trunks, always at least 1.5 m above ground level, by means of pre-cleaned plastic knives. Sometimes, lichens were moistened with Milli-Q water to facilitate their removal from the trunks. Any tree bark fragments collected with thalli were systematically eliminated. The samples were immediately stored in hermetically closed plastic bags.



**Figure III.11.** a) Location of New Caledonia in Pacific Ocean, b) map of New Caledonia, c) close up on the Poro mine region, situated in the East Coast, and d) close up on Noumea. Sampling sites are provided with identification numbers

#### IV.2.3. Chemical procedure

In the laboratory, lichens were dried at 80°C overnight, and crushed in a pre-cleaned agate mortar to obtain a fine, homogeneous powder. The sample preparation follows that of Monna et al. (2012) [80]. Briefly, about 100 mg of powdered lichen, (precisely weighed) was placed in a PTFE beaker (Savilex) with 2 mL each of suprapure HCl, HNO<sub>3</sub> and HF heated at 105°C, until complete digestion. Blanks and biological certified reference materials (CRMs): peach leaves (NIST-1547) and lichens (BCR-482) were processed with each batch of unknown samples. Solutions, adequately diluted with Milli-Q water, were analysed for Co, Cr, Ni, Fe, Cu, Zn and Ti, using an Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) ARCOS Spectro, installed in an ISO-5 clean room at the University of Paris Diderot. Limits of detection (LOD) were evaluated using three times the standard deviation of five analytical blanks. Measurements for most elements did not differ by more than 15% from certified values (Table III.9).

Table III.9: Quality control of the analyses. LOD (limit of detection) is provided considering the dilution factor, so that LOD can be compared to the raw sample concentrations; BCR 482 is a lichen standard provided by the Institute for Reference Materials and Measurements; NIST 1547 is a peach leaves standard provided by the National Institute of Standards and Technology; -: no data available; a: provided but not certified; b: value from Monna et al., 2012 [80]

	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Zn	Ti
LOD ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.2	0.2	0.2	2	0.2	0.1	0.6
	BCR 482 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )						
Measured	0.5	3.3	6.2	701	2.3	87	78
Certified	0.32 <sup>a</sup>	4.12	7.0	804 <sup>a</sup>	2.5	100	-
	NIST 1547 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )						
Measured	<LOD	1.0	2.6	185	0.8	17.4	23
Certified	0.07 <sup>a</sup>	1.0 <sup>a</sup>	3.7	218	0.69	17.9	23 <sup>b</sup>

The replicability of lichen measurements was tested with five samples processed twice, independently (Table III.10). Variations between replicates can be higher than the deviations observed for CRMs, probably because natural material, even finely crushed, remains more heterogeneous than CRMs. However, these deviations are unimportant in comparison with the concentration ranges observed at the scale of the entire study (Table III.10).

#### IV.2.4. Data treatments

Basically, the elemental composition of a sample is defined by a (raw) vector, composed of  $D$  parts, corresponding to the subset of the  $D$  concentrations measured  $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_D]$  ( $D=7$  in our case, for Ni, Cr, Co, Fe, Zn, Cu and Ti). A centred log-ratio transformation,  $\text{clr}(\cdot)$ , was applied to these raw concentrations to circumvent problems related to the closed nature of such data [88], [116]:

$$\text{clr}(\mathbf{x}) = \left[ \ln \frac{x_1}{g_m(\mathbf{x})}, \ln \frac{x_2}{g_m(\mathbf{x})}, \dots, \ln \frac{x_D}{g_m(\mathbf{x})} \right],$$

where  $g_m(\mathbf{x})$  corresponds to the geometric mean of the parts of the compositional vector,  $g_m(\mathbf{x}) = (x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_D)^{1/D}$ . Such a transformation is known to remove the closure constraint, making it usable in Principal Component Analysis (PCA), which is computed to summarise the structure of the data in a lower dimensional space. From this new set of coordinates, the biplot was built, first by singular value decomposition, and then by calculating the biplot coordinates. In this representation, both variables and samples are



projected on the same 2D plot. Among the different constructions possible, that favouring the covariance structure of variables over the position of individuals was preferred (Figure III.12, see [118], [119] for more details). It should be noticed that the compositions are now recognized as providing information only on the relative magnitude of their components [120]. This means that interpretations made from the compositional biplot are, by nature, drawn from ratios between all components, and not from individual components taken separately, as with the classical biplot. Computing a multivariate analysis of variance (MANOVA) on clr-transformed data is not possible, because the rows of this matrix sum up to 0, so that the covariance matrix is singular. An alternative consists in using isometric log-ratio transformed data as input matrix, as proposed by Egozcue et al. (2003) [89]:

$$ilr(\mathbf{x}) = \mathbf{z} = [z_1, \dots, z_{D-1}] \in \mathbb{R}^{D-1}; z_i = \sqrt{\frac{i}{i+1}} \ln \sqrt{\frac{\prod_{j=1}^i x_j}{x_{i+1}}} \text{ for } i=1, \dots, D-1$$

Once it has been demonstrated that there is a difference between at least one pair of group population means, multiple comparisons can be performed using Hotelling T<sup>2</sup> tests, along with Bonferroni corrections, as usual.

Data preparation, transformations, statistical procedure and plot drawings used the free R software [121], with the FactoMineR [122], compositions [123], hotteling [124] and ggplot2 packages [26]. Mapping used the Quantum GIS free software [27].

**Table III.10: Body metal concentrations in lichens (in  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , except iron content in %w/w). The geometric mean is also calculated for each group (the nth root of the product of n values). #: independent replicates.**

Sample ID	Groups	Co	Cu	Cr	Fe	Ni	Zn	Ti
1		2.1	8.2	26	0.19	43	75	128
8		2.0	2.2	18	0.24	26	59	181
9		2.0	3.5	19	0.17	83	30	100
10		21	19	120	2.12	443	92	2045
11		11	21	61	3.29	75	52	3974
#11		10	16	58	3.23	65	45	3669
22	COUN	3.4	0.82	20	0.53	32	76	471
23	(countryside)	2.1	2.9	23	0.19	28	77	163
#23		1.4	8.5	21	0.15	23	68	137
24		6.6	21.4	30	0.75	60	20	478
25		3.2	0.63	29	0.23	54	89	172
26		5.0	6.4	58	0.37	51	23	347
27		0.85	0.63	13	0.10	20	20	73
Geom Mean		3.5	3.9	30	0.39	52	47	311
2		26	38	133	0.75	822	87	299
3		2.8	5.6	14	0.22	64	28	195
4		0.84	0.63	4.8	0.04	24	33	32
5		3.9	3.8	24	0.17	130	103	123
6		1.8	4.8	13	0.08	64	29	33
7		2.4	0.63	18	0.11	66	67	60
12		15	21	51	0.80	238	77	761
13		53	9.2	346	2.02	1981	934	939
14	NOU	12	2.4	60	0.45	429	69	188
15	(Noumea)	100	15	319	2.15	4140	153	506
16		130	37	1046	4.67	4536	259	1138
#16		124	23	966	4.35	4246	243	1033
17		15	13	86	0.92	427	110	711
18		12	8.4	76	0.49	432	63	226
19		50	111	400	2.16	1645	238	908
#19		42	91	318	1.85	1462	230	696
20		33	9.2	157	0.94	1344	99	201
Geom Mean		13	7.7	72	0.52	400	95	247
28		176	2.4	1612	6.68	3536	147	64
29		14	0.47	111	0.53	204	33	10
30		24	5	254	1.37	391	36	164
32		323	15	1503	6.15	5216	76	69
#32	PORO	294	14	1262	6.48	4725	67	61
33	(Poro)	11	6	666	1.84	325	30	43
34		0.31	0.70	12	0.04	12	3	3
35		11	0.76	118	0.48	191	49	28
36		64	13	565	2.02	949	44	28
Geom Mean		21	3.7	272	1.12	418	35	30

### **IV.3. Results and discussion**

#### **IV.3.1. Elemental concentrations in lichens**

Concentrations in lichens, together with the geometric means of the three groups (NOU, PORO and COUN), are reported in Table III.10. They vary widely, covering 2 or 3 orders of magnitude. Such huge variability is rather unusual in environmental studies dealing with lichens, where differences of one or two orders of magnitude are more common [105], [125]. As expected, the highest Co, Cr and Ni concentrations (above 100, 1000 and 3000  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively) are observed in two of the Poro samples (PORO #28 and #32), and close to the Doniambo plant (NOU #16) (Table III.10). Maximum Zn and Cu contents are recorded at Noumea (NOU #13 and #19). For comparison, the Co, Cr, and Ni concentrations reported for lichens collected close to an open-pit olivine mine in Greenland [126] were about one or two orders of magnitude lower than those observed at Poro, but comparable with our COUN samples. Although, at first sight, the overall picture drawn from absolute concentrations seems to be reliable, a non-negligible part of the variations observed in the Co, Cr and Ni concentrations might also be due to body morphology, age, and exposure of individuals, as suggested by the huge variations in Ti contents, an element assumed of crustal origin. Rather than normalizing all metals to a single crustal element (e.g. Ti), and hence comparing the sites, a compositional data analysis approach was preferred here.

#### **IV.3.2. Compositional data analysis**

The first two axes of the covariance biplot computed after a clr-transformation of the dataset explain 82.5 % of the total variability (57.8 % and 24.7 % respectively), a value reasonably high for  $D=7$  parts (Figure III.12). This representation must, however, be interpreted differently from the traditional biplot originally proposed by Gabriel (1971) [127], because all the components are somehow intermixed during the clr-transformation. Its key reading is the link between two variable arrow heads, which approximates the standard deviation of their corresponding log-ratios (see [90], [118] for more details about compositional biplots). The mining elements (Ni, Co, Cr), and to a lesser extent Fe, plot relatively close to each other (i.e. their links are short). They therefore present relatively constant log-ratios, while the largest links observed between [Ni, Co, Cr] and Ti, on the one hand, and between Zn and Cu, on the other hand, indicate the most relative variations across the lichens. Interestingly, the orthogonality between these links underlines the absence of correlation between their corresponding log-ratios (e.g. Zn/Cu is not correlated with Ni/Ti).

The influence of the principal components (PCs) on each pairwise ratio can also be displayed by a barplot, where bars represent ratio loadings on PCs. Bar heights above (or below) the horizontal line  $y=1$  denote a positive (or negative) multiplicative influence on the PCs concerned (Figure III.13, see [119] for mathematical construction). Thus, a loading equal to 1 in the clr-transformed space acts somewhat similarly to a zero loading for common PCA. In our case, PC1 makes the largest (positive) multiplicative contribution to Co/Ti, Cr/Ti, Ni/Ti, and to some extent Fe/Ti, while PC2 mostly acts on Zn/Cu.

The three previously defined groups of lichens can be distinguished mainly by PC1 (Figure III.12). The PORO samples plot on the right of the diagram (positive side of PC1), while COUN samples plot on the left (negative side of PC1). The NOU samples lie between the two other groups. Although this structure is clearly visible, it worth noting that multivariate analysis of variance (MANOVA) can also be applied in less trivial cases. The MANOVA indicates that at least one group appears to be significantly different from the others ( $p < 10^{-6}$ ). Multiple pairwise Hotelling  $T^2$  tests indicate that each group is significantly different from the others ( $p < 10^{-4}$ ), even after Bonferroni correction [128].

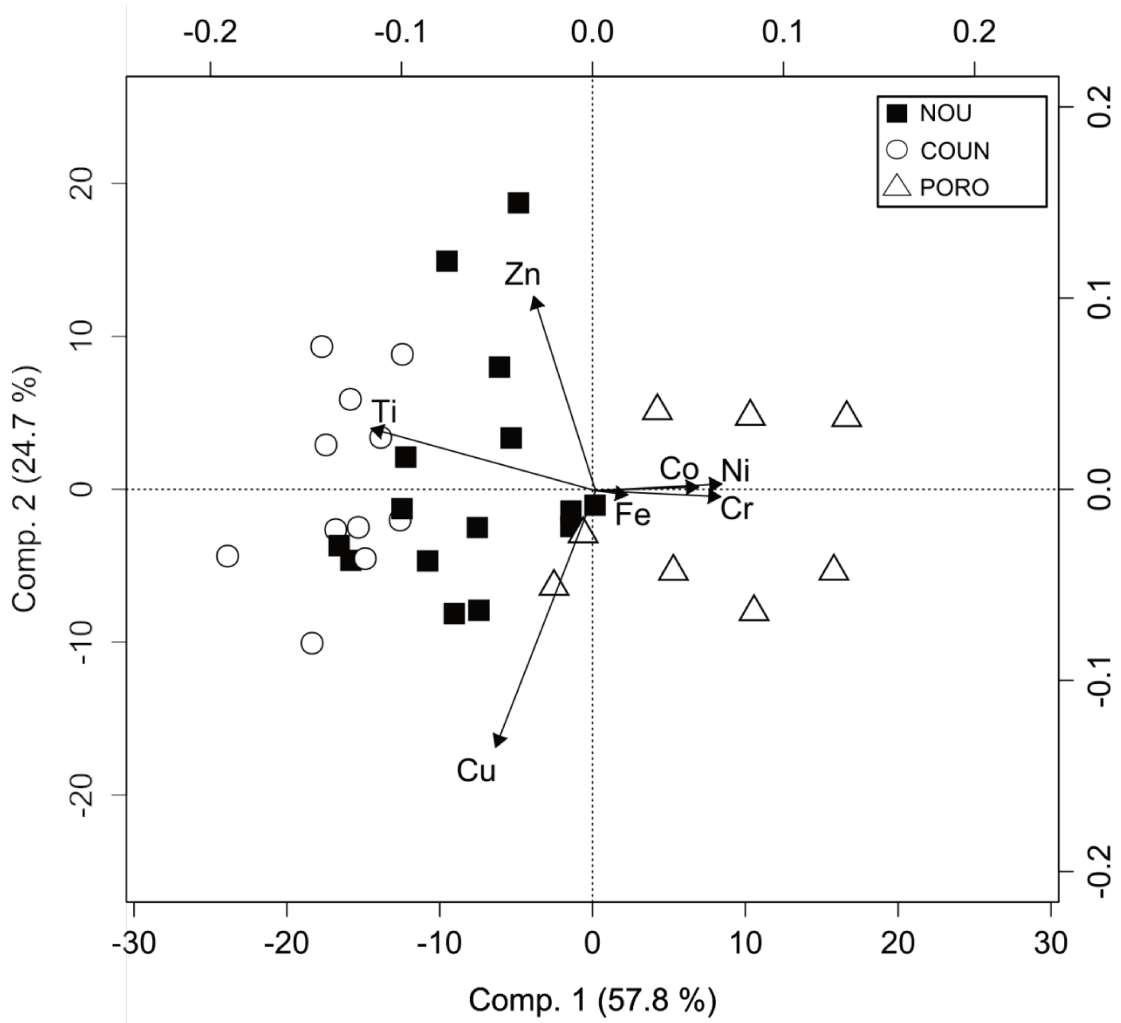


Figure III.12. Compositional biplot for lichens projected on the first two principal components

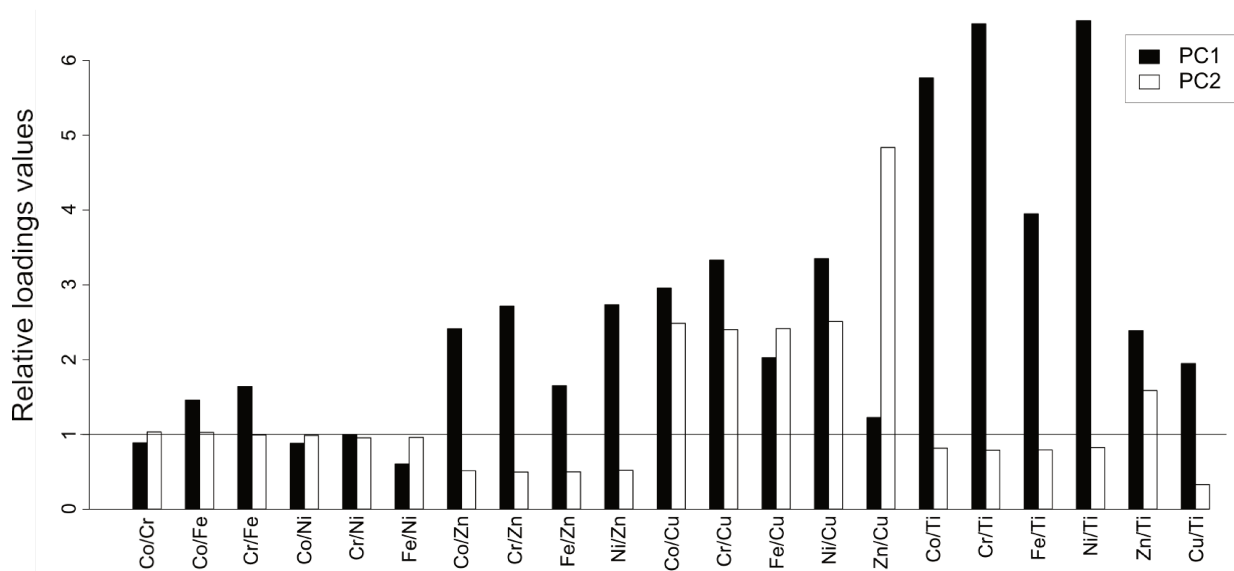


Figure III.13. Barplots of loadings of compositional principal component analysis

### IV.3.3. Impact levels and geographical dispersion

Several multi-element indices have previously been constructed to evaluate the overall quality of a given environment with regard to metal contents [129]–[132]. These methods often used threshold and probable effect levels (TELs and PELs), which represent the concentrations above which adverse biological effects are expected to occur, either rarely or frequently. Other methods use mean concentrations of accumulated elements in lichens [78], [132] or ranks based on percentiles [131], [133], [134]. They can be enriched with environmental information, leading to the establishment of specific ecoregions [135]. Factors like altitude, soil texture, precipitation, or global radiation make it more difficult to compare territories that are very different from in geography. Another common practice consists in treating chemical compositions as a whole. First, a Factor Analysis or a Principal Component Analysis is computed on normalised variables, then a varimax rotation can be operated, producing varifactors [136], [137]. This last step seeks to produce strong correlations between the new factor loadings and certain variables of interest, and low correlations with the others, thus leading to a clearer interpretation of the resulting factors [138]. The final objective is, if possible, to isolate a factor coinciding with the main pollutants, so that the score of a sample on this axis can be used as an integrated index of the contamination level [139], [140]. The problem with such a procedure is that, except for some studies (e.g. Filzmoser et al., 2009 [141]), the multivariate analysis is almost never computed using appropriate transformations, specifically designed for compositional data. Meyer et al. (2015) [142] recently proposed a method based on the scores of the compositional biplot, computed after a simple clr-transformation of the original variables. In our case, PC1 has a strong positive multiplicative contribution to the log-ratios of metals originating from mining activities (Ni, Cr, Co)/Ti. As a consequence, the varimax rotation is unnecessary. Examining PC1 is somewhat similar to the traditional approach, which consists in considering the metal/Ti ratios separately (rather than the raw concentrations) in order to reduce blurring effects due to lichen exposure, age or species [113], [143]. The main difference is that, in our case, all metals of interest are processed together, and integrated into the PC1 sample scores. These values can then be directly used as a synthetic contamination index, at least for a group of elements: Cr, Ni and Co, in other words the elements of interest, emitted into the atmosphere by mining and metallurgical activity. Figure III.14, which depicts the individual scores, exhibits a clear spatial structure. The atmosphere around the Poro mine and in the city of Noumea is unambiguously enriched in Ni, Cr, and Co compared to areas free or far from mines. This

enrichment is greater at Poro than in Noumea. Although the sampling network was neither dense nor regular, it seems reasonable to estimate that a distance at least 5 km from pollution sources is necessary to return to 'clean' conditions. This estimate is similar to those reported in two studies based on lichens: Cloquet et al. (2006) [144] for Metz, a French city, and Søndergaard (2013) [126] for a mining context in Greenland. No clear influence of prevailing winds was noticed in our context, probably because of the sparse sampling scheme, in contrast with a study at Agadir, where strong, persistent sea winds scatter the pollutants up to about 25 km eastwards [80]. At this stage, it should be noted that our synthetic indicator was designed to facilitate the understanding of a complex process, here the impact of Ni mining and metallurgy on the atmosphere. Although it succeeds in this task, making clearer the overall picture of the aerial dispersion around the main sources, it is not able to take into account the small differences in terms of chemical compositions that might exist between the principal sources.

The PC2 sample scores, which mainly depict the log ratio of Zn/Cu, are not very informative here, because the three groups of samples (NOU, COUN and PORO) do not exhibit any significant difference concerning this variable, neither in terms of mean, nor in terms of variance (Figure III.12).

Although the results are fully coherent in their present form, the addition (or suppression) of elements may drastically modify the outputs of the multivariate analysis. The environmental question must therefore always be kept in mind, so that only those elements supposed to be of interest are processed; the sought-after signals might otherwise be obscured. The transformations required to process the compositional data properly mean that the original concentration values are no longer directly present. This loss of contact can be a serious problem in certain studies, such as those undertaken for ecotoxicological evaluation, where the knowledge of pollutant levels is of paramount importance. The compositional biplot conveys only relative information because of the compositional structure of the data, so that loadings cannot be interpreted separately, but only as pairs or groups of variables. Such grouping may make the overall picture less easy to understand. It is therefore strongly recommended to use compositional data analyses as a complement to the traditional approach (which consists in closely examining raw concentration levels in lichens, possibly also using concentration normalization), when mapping a synthetic contamination index, or for in-depth studies of the associations between variables, or between individuals.

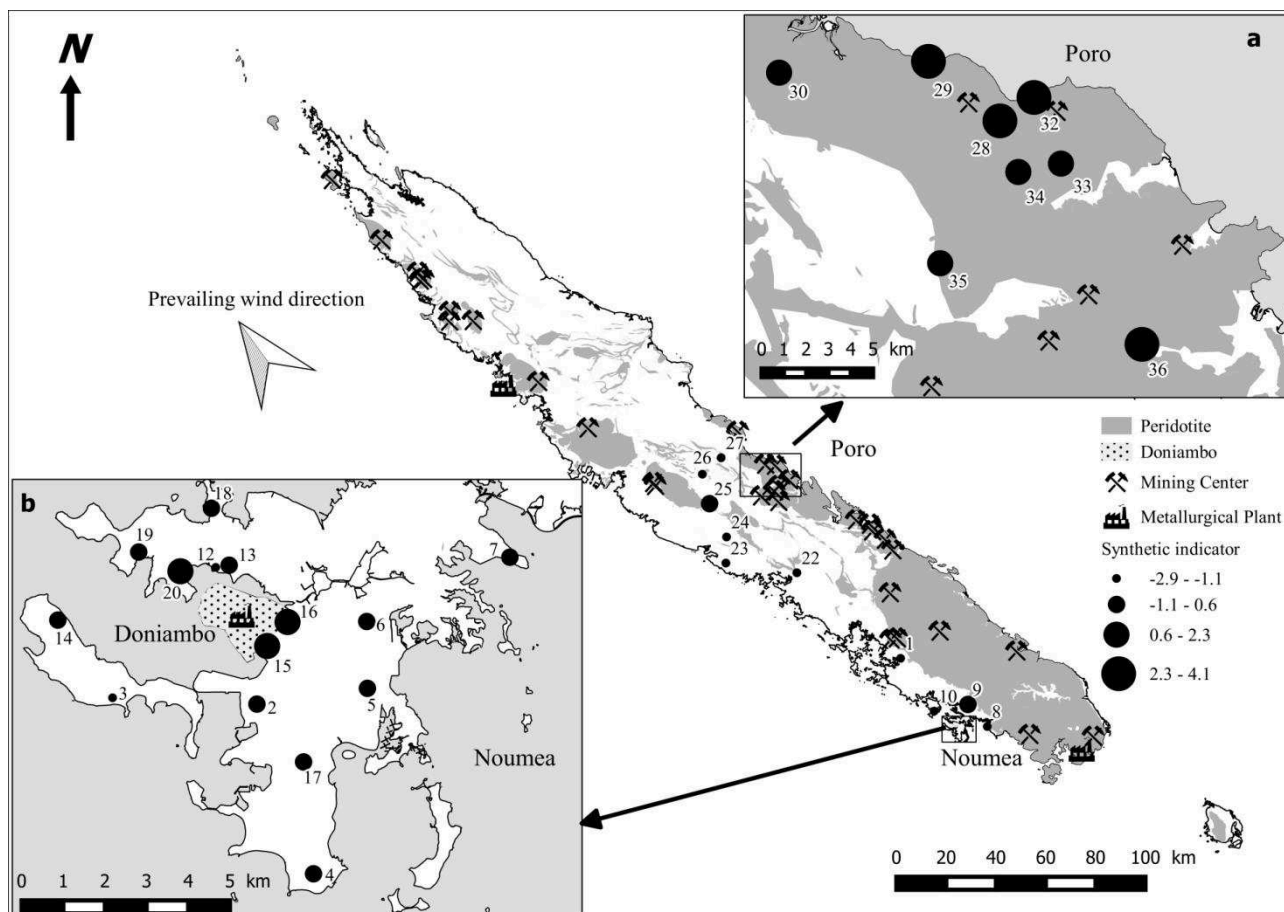


Figure III.14. Synthetic indicator of lichen pollution, a) in Poro and b) in Noumea

#### IV.4. Conclusion

Our results demonstrate that epiphytic lichens, at least those belonging to the Parmeliaceae family, can be used as biomonitors for air quality assessment in a Ni mining context. As expected, raw Ni, Co, Cr concentrations in lichen bodies are high, even extremely high, close to the mine and to the ore treatment plant. Concentrations decrease as distance from these infrastructures increases. In our case, the sample scores for the first principal component, computed after appropriate transformation, can be used as an overall environmental indicator. The PC1 includes all the main elements emitted into the atmosphere during Ni extraction and treatment. This approach may provide valuable information for the management and protection of ecosystems, highlighting those areas most contaminated by mining activity, and identifying the best sites for the installation of costly filtration units, for continued air quality monitoring. However, as the synthetic index drawn from PC1 drastically simplifies the problem by providing a broad picture, it may also preclude the differentiation of sources, when their compositional differences are subtle. Applying compositional data



analyses in combination with close examination of raw data from lichens is therefore recommended, because contact with their absolute values is lost during the statistical analysis. Although the results of this study indicate that lichens can be used beneficially for assessing atmospheric dispersion of Ni in the surroundings of mining and metallurgical activities, further study in an area where air quality or atmospheric deposition data are also available would be useful to evaluate more precisely the performances of the approach described here.

## V. Références

- [1] G. Dublet, F. Juillot, G. Morin, E. Fritsch, D. Fandeur, G. Ona-Nguema, and G. E. Brown, “Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 95, pp. 119–133, Oct. 2012.
- [2] J.-J. Trescases, “Premières observations sur l’altération des péridotites de Nouvelle Calédonie,” *Cah. ORSTOM, Sect. Géologie*, vol. I, no. 1, pp. 27–57, 1969.
- [3] J.-J. Trescases, “Weathering and geochemical behaviour of the elements of ultramafic rocks in New Caledonia,” *Bur. Miner. Resour. Geol. Geophys. Canberra*, vol. 141, pp. 149–161, 1973.
- [4] U.S. Geological Survey, “Nickel,” in *Mineral commodity summaries*, 2016, p. 202.
- [5] J. Bonvallot, J.-C. Gay, and E. Habert, *Atlas de la Nouvelle-Calédonie*. 2013.
- [6] M. Chakraborty, M. Ahmad, R. Singh, D. Pal, C. Bandopadhyay, and S. Chaulya, “Determination of the emission rate from various opencast mining operations,” *Environ. Model. Softw.*, vol. 17, no. 5, pp. 467–480, 2002.
- [7] R. Chartier and M. Lansiaart, “Document d’orientation sur les risques sanitaires liés aux carrières – réflexions sur les composantes « Source de dangers » et « Transfert » de l’étude d’impact. Rapport final. BRGM/RP-53246-FR.” FR, p. 96, 2004.
- [8] W. C. Hinds, *Aerosol Technology Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles Second Edition*. 1999.
- [9] S. Kong, B. Lu, Y. Ji, X. Zhao, L. Chen, Z. Li, B. Han, and Z. Bai, “Levels, risk assessment and sources of PM10 fraction heavy metals in four types dust from a coal-based city,” *Microchem. J.*, vol. 98, no. 2, pp. 280–290, Jul. 2011.
- [10] J. M. Prospero, R. J. Charlson, V. Mohnen, R. Jaenicke, A. C. Delany, J. Moyers, W. Zoller, and K. Rahn, “The atmospheric aerosol system: An overview,” *Rev. Geophys. Sp. Phys.*, vol. 21, no. 7, pp. 1607–1629, 1983.
- [11] I. Pumure, S. D. Sithole, and S. G. T. Kahwai, “Characterisation of particulate matter emissions from the Zimbabwe and smelting company (Zimsco) kwekwe division (Zimbabwe) : a ferrochrome smelter,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 87, no. 2, pp. 111–121, 2003.
- [12] A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson, “Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals,” *Anal. Chem.*, vol. 51, no. 7, pp. 844–851, 1979.

- [13] A. Bermond, J.-P. Ghestem, and I. Yousfi, "Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils," *Analyst*, vol. 123, no. May, pp. 785–789, 1998.
- [14] C. Gleyzes, S. Tellier, and M. Astruc, "Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 21, no. 6–7, pp. 451–467, 2002.
- [15] A. Bermond, G. Varrault, V. Sappin-Didier, and M. Mench, "A kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: preliminary results," *Plant Soil*, vol. 275, no. 1–2, pp. 21–29, Aug. 2005.
- [16] J. Labanowski, F. Monna, A. Bermond, P. Cambier, C. Fernandez, I. Lamy, and F. van Oort, "Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate," *Environ. Pollut.*, vol. 152, no. 3, pp. 693–701, Apr. 2008.
- [17] AFNOR, "NF X 31-120. Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination du cuivre, du manganèse, du zinc et du fer -Extraction par l'acétate d'ammonium en présence d'EDTA (indice de classement X 31-120)." pp. 1–7, 2003.
- [18] E. Camizuli, F. Monna, A. Bermond, N. Manouchehri, S. Besançon, R. Losno, F. van Oort, J. Labanowski, A. Pereira, C. Chateau, and P. Alibert, "Impact of historical mining assessed in soils by kinetic extraction and lead isotopic ratios," *Sci. Total Environ.*, vol. 472, pp. 425–436, 2014.
- [19] H. Hamdoun, L. Leleyter, E. Van-Veen, J. Coggan, B. Basset, M. Lemoine, and F. Baraud, "Comparison of three procedures (single, sequential and kinetic extractions) for mobility assessment of Cu, Pb and Zn in harbour sediments," *Comptes Rendus - Geosci.*, vol. 347, no. 2, pp. 94–102, 2015.
- [20] P. Chakraborty, S. Chakraborty, D. Ramteke, and K. Chennuri, "Kinetic speciation and bioavailability of copper and nickel in mangrove sediments," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 88, no. 1–2, pp. 224–230, 2014.
- [21] A. Sahuquillo, A. Rigol, and G. Rauret, "Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 22, no. 3, pp. 152–159, 2003.
- [22] IUSS Working Group WRB, *World reference base for soil resources 2014*, vol. 106. 2014.
- [23] R Development Core Team, "R: A Language and Environment for Statistical Computing." 2012.
- [24] F. Baty, C. Ritz, S. Charles, M. Brutsche, J.-P. Flandrois, and M.-L. Delignette-Muller,

- “A Toolbox for Nonlinear Regression in R : The Package nlstools,” *J. Stat. Softw.*, vol. 66, no. 5, pp. 1–21, 2015.
- [25] J. Pinheiro, D. Bates, S. DebRoy, and D. Sarkar, “nlme: Linear and Nonlinear Mixed Effects Models,” *R Packag. version*, vol. 3, pp. 1–339, 2007.
- [26] H. Wickham, *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Springer-Verlag New York, 2009.
- [27] QGIS Development Team, “QGIS Geographic Information System.” Open Source Geospatial Foundation, 2010.
- [28] T. Becquer, J. Pétard, C. Duwig, E. Bourdon, R. Moreau, and A. J. Herbillon, “Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia,” *Geoderma*, vol. 103, no. 3–4, pp. 291–306, 2001.
- [29] J.-H. Guillon, “Les massifs peridotitiques de Nouvelle-Calédonie Type d’appareil ultrabasique stratiforme de chaine récente,” *Mémoires ORSTOM*, vol. 76, p. 120, 1975.
- [30] P. Quantin, T. Becquer, E. Bourdon, A. Bouleau, H. Guenin, and G. Millot, “Composition minéralogique et disponibilité des éléments Mn, Ni, Cr, Co et Zn de sols ‘ferritiques’ dérivés de péridotites en Nouvelle-Calédonie,” in *Journées Nationales de l’Etude des Sols : Sols et Transferts des Polluants dans les Paysages : Rennes 96, 5.*, Rennes (FRA), 1996/04/22-25, 1996, pp. 221–222.
- [31] W. Chesworth, Ed., *Encyclopedia of soil science*. 2008.
- [32] D. Fangueiro, A. Bermond, E. Santos, H. Carapuça, and A. C. Duarte, “Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information,” *Talanta*, vol. 66, no. 4, pp. 844–57, May 2005.
- [33] M. Angelone, O. Vaselli, C. Bini, N. Coradossi, and M. G. Pancani, “Total and EDTA-extractable element contents in ophiolitic soils from Tuscany (Italy),” *J. plant Nutr. soil Sci.*, vol. 154, no. 3, pp. 217–223, 1991.
- [34] J. Yu and D. Klarup, “Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganese from contaminated sediment using Disodium Ethylenediaminetetraacetate,” *Water, Air Soil Pollut.*, vol. 75, no. 3–4, pp. 205–225, 1994.
- [35] J. A. Van Veen and P. J. Kuikman, “Soil structural aspects of decomposition of organic matter by micro-organisms,” *Biogeochemistry*, vol. 11, no. 3, pp. 213–233, 1990.
- [36] C. Quantin, T. Becquer, J. H. Rouiller, and J. Berthelin, “Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol,” *Biogeochemistry*, vol. 53, no. 3, pp. 323–340, 2001.

- [37] D. C. Adriano, *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1986.
- [38] S. Sinha and S. P. Banerjee, "Characterization of haul road dust in an Indian opencast iron ore mine," *Atmos. Environ.*, vol. 31, no. 17, pp. 2809–2814, 1997.
- [39] M. Kampa and E. Castanas, "Human health effects of air pollution," *Environ. Pollut.*, vol. 151, no. 2, pp. 362–367, 2008.
- [40] L. Järup, "Hazards of heavy metal contamination," *Br. Med. Bull.*, vol. 68, pp. 167–182, 2003.
- [41] N. A. Janssen, G. Hoek, B. Brunekreef, H. Harssema, I. Mensink, and A. Zuidhof, "Personal sampling of particles in adults: relation among personal, indoor, and outdoor air concentrations," *Am. J. Epidemiol.*, vol. 147, no. 6, pp. 537–47, 1998.
- [42] M. Ragosta, R. Caggiano, M. D. Emilio, S. Sabia, S. Trippetta, and M. Macchiato, "PM10 and heavy metal measurements in an industrial area of southern Italy," *Atmos. Res.*, vol. 81, pp. 304–319, 2006.
- [43] A. M. Sánchez de la Campa, J. D. De la Rosa, X. Querol, A. Alastuey, and E. Mantilla, "Geochemistry and origin of PM10 in the Huelva region, Southwestern Spain," *Environ. Res.*, vol. 103, no. 3, pp. 305–316, 2007.
- [44] R. M. Harrison, A. R. Deacon, M. R. Jones, and R. S. Appleby, "Sources and processes affection concentrations of PM10 and PM2.5 particulate matter in Birmingham (U.K.)," *Atmos. Environ.*, vol. 31, no. 24, pp. 4103–4117, 1997.
- [45] D. W. Gutzman and C. H. Langford, "Kinetic study of the speciation of copper(II) bound to a hydrous ferric oxide," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, pp. 1388–1393, 1993.
- [46] I. M. C. Lo and X. Y. Yang, "EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 109, no. 1–4, pp. 219–236, 1999.
- [47] R. W. Peters, "Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils," *J. Hazard. Mater.*, vol. 66, no. 1–2, pp. 151–210, Apr. 1999.
- [48] M. Jalali and S. S. Tabar, "Kinetic Extractions of Nickel and Lead from Some Contaminated Calcareous Soils," *Soil Sediment Contam. An Int. J.*, vol. 22, no. 1, pp. 56–71, 2013.
- [49] N. Manouchehri, S. Besançon, and A. Bermond, "Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies," *Anal. Chim. Acta*, vol. 559, no. 1, pp. 105–112, Feb. 2006.
- [50] M. Tasić, B. Đurić-stanojević, and S. Rajšić, "Physico-Chemical Characterization of

- PM10 and PM2.5 in the Belgrade Urban Area,” *Acta Chim. Slov.*, vol. 53, pp. 401–405, 2006.
- [51] M. L. Geagea, P. Stille, F. Gauthier-Lafaye, and M. Millet, “Tracing of industrial aerosol sources in an urban environment using Pb, Sr, and Nd isotopes,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 3, pp. 692–8, Feb. 2008.
- [52] K. Ljung, A. Torin, M. Smirk, F. Maley, A. Cook, and P. Weinstein, “Extracting dust from soil: a simple solution to a tricky task,” *Sci. Total Environ.*, vol. 407, no. 1, pp. 589–93, 2008.
- [53] X. Luo, S. Yu, and X. Li, “Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health,” *Environ. Pollut.*, vol. 159, no. 5, pp. 1317–1326, 2011.
- [54] F. Madrid, M. Biasioli, and F. Ajmone-Marsan, “Availability and Bioaccessibility of Metals in Fine Particles of Some Urban Soils,” *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 55, pp. 21–32, 2008.
- [55] F. Ajmone-Marsan, M. Biasioli, T. Kralj, H. Grčman, C. M. Davidson, A. S. Hursthouse, L. Madrid, and S. Rodrigues, “Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities,” *Environ. Pollut.*, vol. 152, no. 1, pp. 73–81, 2008.
- [56] N. Boisa, J. Entwistle, and J. R. Dean, “A new simple, low-cost approach for generation of the PM10 fraction from soil and related materials: Application to human health risk assessment,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 852, pp. 97–104, 2014.
- [57] J. S. Webber, D. J. Blake, T. J. Ward, and J. C. Pfau, “Separation and Characterization of Respirable Amphibole Fibers from Libby, Montana,” *Inhal. Toxicol.*, vol. 20, no. 8, pp. 733–740, 2008.
- [58] L. Morselli, P. Olivieri, B. Brusori, and F. Passarini, “Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy,” *Environ. Pollut.*, vol. 124, no. 3, pp. 457–469, 2003.
- [59] T. E. Gill, T. M. Zobeck, and J. E. Stout, “Technologies for laboratory generation of dust from geological materials,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 132, pp. 1–13, 2006.
- [60] J. C. Chow, J. G. Watson, J. E. Houck, L. C. Pritchett, C. F. Rogers, C. A. Frazier, R. T. Egami, and B. M. Ball, “A laboratory resuspension chamber to measure fugitive dust size distributions and chemical compositions,” *Atmos. Environ.*, vol. 28, no. 21, pp. 3463–3481, 1994.
- [61] O. F. Carvacho, L. L. Ashbaugh, M. Brown, and R. G. Flocchini, “Measurement of PM2.5 emission potential from soil using the UC Davis resuspension test chamber,” in

- ICAR5, 2002, pp. 88–91.
- [62] A. Singer, T. M. Zobeck, L. Poberezsky, and E. Argaman, “The PM10 and PM2.5 dust generation potential of soils/sediments in the Southern Aral Sea Basin, Uzbekistan,” *J. Arid Environ.*, vol. 54, no. 4, pp. 705–728, 2003.
- [63] S. Lafon, S. C. Alfaro, S. Chevaillier, and J. Louis, “A new generator for mineral dust aerosol production from soil samples in the laboratory: GAMEL,” *Aeolian Res.*, vol. 15, pp. 319–334, 2014.
- [64] T. E. Gill, T. M. Zobeck, J. E. Stout, and J. M. Gregory, “Fugitive dust generation in the laboratory,” *Proc. Wind Eros. Int. Symp. USDA-ARS Wind Eros. Res. Unit, Kansas State Univ., Manhattan, KS*, pp. 1–9, 1999.
- [65] T. P. Jones, B. J. Williamson, K. A. Bérubé, and R. J. Richards, “Microscopy and chemistry of particles collected on TEOM filters: Swansea, south Wales, 1998-1999,” *Atmos. Environ.*, vol. 35, no. 21, pp. 3573–3583, 2001.
- [66] L. L. Greenwell, T. P. Jones, and R. J. Richards, “The collection of PM10 for toxicological investigation: comparisons between different collecting devices,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 79, pp. 251–273, 2002.
- [67] D. Goossens, “A method for dry extracting large volumes of fine particulate matter from bulk soil samples,” *Air Qual. Atmos. Heal.*, vol. 5, no. 4, pp. 425–431, Apr. 2012.
- [68] AFNOR, *Evaluation de la qualité des sols Volume I : Méthodes d’analyse chimique*. Saint Denis La Plaine, France: AFNOR, 2004.
- [69] G. Losfeld, L. L’Huillier, B. Fogliani, T. Jaffré, and C. Grison, “Mining in New Caledonia: environmental stakes and restoration opportunities,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. January 2016, pp. 5592–5607, 2015.
- [70] M. Latham, P. Quantin, and G. Aubert, *Etude des sols de la Nouvelle-Calédonie : nouvel essai sur la classification, la caractérisation, la pédogenèse et les aptitudes des sols de Nouvelle-Calédonie : carte pédologique de la Nouvelle-Calédonie à 1/1 000 000 : carte d’aptitudes culturale et for.* 1978.
- [71] C. Quantin, T. Becquer, and J. Berthelin, “Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols,” *Comptes Rendus Geosci.*, vol. 334, no. 4, pp. 273–278, Jan. 2002.
- [72] R. M. Semlali, F. van Oort, L. Denaix, and M. Loubet, “Estimating distributions of endogenous and exogenous Pb in soils by using Pb isotopic ratios,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 21, pp. 4180–4188, 2001.
- [73] P. M. Huang, Y. Li, and M. E. Sumner, Eds., *Handbook of soil sciences: Properties*

and processes, Second. CRC Press, 2012.

- [74] D. Cluzel, P. Maurizot, J. Collot, and B. Sevin, “An outline of the Geology of New Caledonia; from Permian – Mesozoic Southeast Gondwanaland active margin to Cenozoic obduction and supergene evolution,” *Episodes*, vol. 35, no. 1, pp. 72–86, 2012.
- [75] Association Calédonienne de Surveillance de la Qualité de l’Air, “Mesure des métaux lourds dans l’air ambiant à Nouméa 2012-2013.” pp. 1–96, 2015.
- [76] A. Aslan, H. Gurbuz, K. Yazici, A. Cicek, M. Turan, and S. Ercisli, “Evaluation of lichens as bio-indicators of metal pollution,” *J. Elem.*, pp. 353–370, Sep. 2012.
- [77] B. Balabanova, T. Stafilov, R. Šajin, and K. Bačeva, “Comparison of response of moss, lichens and attic dust to geology and atmospheric pollution from copper mine,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 2, pp. 517–528, Apr. 2013.
- [78] L. K. Boamponsem, J. I. Adam, S. B. Dampare, B. J. B. Nyarko, and D. K. Essumang, “Assessment of atmospheric heavy metal deposition in the Tarkwa gold mining area of Ghana using epiphytic lichens,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 9, pp. 1492–1501, 2010.
- [79] P. Richter, P. Griño, I. Ahumada, and A. Giordano, “Total element concentration and chemical fractionation in airborne particulate matter from Santiago, Chile,” *Atmos. Environ.*, vol. 41, pp. 6729–6738, 2007.
- [80] F. Monna, L. Bouchaou, C. Rambeau, and R. Losno, “Lichens Used as Monitors of Atmospheric Pollution Around Agadir ( Southwestern Morocco )— A Case Study Predating Lead-Free Gasoline,” *Water, Air Soil Pollut.*, vol. 223, pp. 1263–1274, 2012.
- [81] B. Spiro, D. J. Weiss, O. W. Purvis, I. Mikhailova, B. J. Williamson, B. Coles, and V. Udachin, “Lead isotopes in lichen transplants around a Cu smelter in Russia determined by MC-ICP-MS reveal transient records of multiple sources.,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 24, pp. 6522–8, Dec. 2004.
- [82] M. Mihaljevič, M. Zuna, V. Ettler, V. Chrastný, O. Šebek, L. Strnad, and T. Kyncl, “A comparison of tree rings and peat deposit geochemical archives in the vicinity of a lead smelter,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 188, no. 1–4, pp. 311–321, 2008.
- [83] J. Carignan, A. Simonetti, and C. Gariépy, “Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens,” *Atmos. Environ.*, vol. 36, no. 23, pp. 3759–3766, Aug. 2002.
- [84] F. Doucet and J. Carignan, “Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens: an investigation related to two



- altitudinal sections in Eastern France,” *Atmos. Environ.*, vol. 35, pp. 3681–3690, 2001.
- [85] K. Kinalioglu, T. Bayrak Ozbucak, H. G. Kutbay, R. Huseyinova, A. Bilgin, and A. Demirayak, “Biomonitoring of trace elements with lichens in Samsun City, Turkey,” *Ekoloji*, vol. 19, no. 75, pp. 64–70, 2010.
- [86] A. Senhou, A. Chouak, R. Cherkaoui, Z. Moutia, M. Lferde, A. Elyahyaoui, T. El Khoukhi, M. Bounakhla, K. Embarche, A. Gaudry, S. Ayrault, and M. Moskura, “Sensitivity of biomonitors and local variations of element concentrations in air pollution biomonitoring,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 254, no. 2, pp. 343–349, 2002.
- [87] K. Pearson, “Mathematical Contributions to the Theory of Evolution. - On a Form of Spurious Correlation Which May Arise When Indices Are Used in the Measurement of Organs,” *Proc. R. Soc. London*, vol. 60, pp. 489–498, 1896.
- [88] J. Aitchison, *The Statistical Analysis of Compositional Data*. London (UK): Chapman and Hall Ltd, 1986.
- [89] J. J. Egozcue, V. Pawlowsky-Glahn, G. Mateu-Figueras, and C. Barceló-Vidal, “Isometric Logratio Transformations for Compositional Data Analysis,” *Math. Geol.*, vol. 35, no. 3, pp. 279–300, 2003.
- [90] K. G. Van den Boogaart and R. Tolosana-Delgado, *Analyzing Compositional Data with R, Use R!* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [91] J. I. Huertas, M. E. Huertas, S. Izquierdo, and E. D. González, “Air quality impact assessment of multiple open pit coal mines in northern Colombia,” *J. Environ. Manage.*, vol. 93, no. 1, pp. 121–9, Jan. 2012.
- [92] A. Andersen, S. R. Berge, A. Engeland, and T. Norseth, “Exposure to nickel compounds and smoking in relation to incidence of lung and nasal cancer among nickel refinery workers,” *Occup. Environ. Med.*, vol. 53, no. 10, pp. 708–13, 1996.
- [93] G. Menvielle, D. Luce, J. Févotte, I. Bugel, C. Salomon, P. Goldberg, M.-A. Billon-Galland, and M. Goldberg, “Occupational exposures and lung Cancer in New Caledonia,” *Occup. Environ. Med.*, vol. 60, pp. 584–589, 2003.
- [94] R. M. Harrison and J. Yin, “Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?,” *Sci. Total Environ.*, vol. 249, no. 1–3, pp. 85–101, Apr. 2000.
- [95] D. Bramwell, “Biogeography and conservation of the flora of New Caledonia,” in *The Biology of Island Floras*, D. Bramwell and J. Caujapé-Castells, Eds. Cambridge University Press, 2011, pp. 226–238.

- [96] C. J. Kettle, P. M. Hollingsworth, T. Jaffré, B. Moran, and R. A. Ennos, “Identifying the early genetic consequences of habitat degradation in a highly threatened tropical conifer, *Araucaria nemorosa* Laubenfels,” *Mol. Ecol.*, vol. 16, no. 17, pp. 3581–3591, 2007.
- [97] T. Jaffré, M. Latham, and M. Schmid, “Aspects de l’influence de l’extraction du minerais de nickel sur la végétation et les sols en Nouvelle-Calédonie,” *Cah. ORSTOM Série Biol.*, vol. XII, no. 4, pp. 307–321, 1977.
- [98] L. Hédouin, O. Pringault, M. Metian, P. Bustamante, and M. Warnau, “Nickel bioaccumulation in bivalves from the New Caledonia lagoon: seawater and food exposure,” *Chemosphere*, vol. 66, no. 8, pp. 1449–57, Jan. 2007.
- [99] P. Gunkel-Grillon, C. Laporte-Magoni, M. Lemestre, and N. Bazire, “Toxic chromium release from nickel mining sediments in surface waters, New Caledonia,” *Environ. Chem. Lett.*, no. Vi, Jul. 2014.
- [100] M. W. Nylander, “Les Lichens du Jardin du Luxembourg,” *Bull. la Société Bot. Fr.*, vol. 13, no. 7, pp. 364–371, Jul. 1866.
- [101] M. E. Conti and G. Cecchetti, “Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment--a review,” *Environ. Pollut.*, vol. 114, no. 3, pp. 471–92, Jan. 2001.
- [102] K. Szczepaniak and M. Biziuk, “Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution,” *Environ. Res.*, vol. 93, no. 3, pp. 221–230, 2003.
- [103] D. H. Richardson, M. Shoreb, R. Hartreeb, and R. Richardson, “The use of X-ray fluorescence spectrometry for the analysis of plants, especially lichens, employed in biological monitoring,” *Sci. Total Environment*, vol. 176, pp. 97–105, 1995.
- [104] M. E. Conti, “Lichens as bioindicators of air pollution,” in *Biological Monitoring: Theory and Applications Bioindicators and Biomarkers for Environmental Quality and Human Exposure Assessment*, M. E. Conti, Ed. WIT Transactions on State of the Art in Science and Engineering, 2008.
- [105] S. Goix, E. Resongles, D. Point, P. Oliva, J. L. Duprey, E. de la Galvez, L. Ugarte, C. Huayta, J. Prunier, C. Zouiten, and J. Gardon, “Transplantation of epiphytic bioaccumulators (*Tillandsia capillaris*) for high spatial resolution biomonitoring of trace elements and point sources deconvolution in a complex mining/smelting urban context,” *Atmos. Environ.*, vol. 80, pp. 330–341, 2013.
- [106] Y. Agnan, N. Sejalon-Delmas, and A. Probst, “Comparing early twentieth century and

- present-day atmospheric pollution in SW France: A story of lichens,” *Environ. Pollut.*, vol. 172, pp. 139–148, 2013.
- [107] M. Aničić, M. Tasić, M. V Frontasyeva, M. Tomašević, S. Rajšić, Z. Mijić, and A. Popović, “Active moss biomonitoring of trace elements with *Sphagnum girgensohnii* moss bags in relation to atmospheric bulk deposition in Belgrade, Serbia,” *Environ. Pollut.*, vol. 157, no. 2, pp. 673–679, 2009.
- [108] C. Cloquet, N. Estrade, and J. Carignan, “Ten years of elemental atmospheric metal fallout and Pb isotopic composition monitoring using lichens in northeastern France,” *Comptes Rendus Geosci.*, vol. 347, no. 5–6, pp. 257–266, 2015.
- [109] K. H. Wedepohl, “The composition of the continental crust,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, no. 7, pp. 1217–1232, 1995.
- [110] B. J. B. Nyarko, D. Adomako, Y. Serfor-Armah, S. B. Dampare, D. Adotey, and E. H. K. Akaho, “Biomonitoring of atmospheric trace element deposition around an industrial town in Ghana,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 75, pp. 954–958, 2006.
- [111] L. Bergamaschi, E. Rizzio, M. G. Valcuvia, G. Verza, A. Profumo, and M. Gallorini, “Determination of trace elements and evaluation of their enrichment factors in Himalayan lichens,” *Environ. Pollut.*, vol. 120, no. 1, pp. 137–144, 2002.
- [112] J.-H. Kim, “Spurious correlation between ratios with a common divisor,” *Stat. Probab. Lett.*, vol. 44, pp. 383–386, 1999.
- [113] F. Monna, M. Poujol, R. Losno, J. Dominik, H. J. Annegarn, and H. Coetzee, “Origin of atmospheric lead in Johannesburg , South Africa,” *Atmos. Environ.*, vol. 40, pp. 6554–6566, 2006.
- [114] P. Filzmoser, K. Hron, and C. Reimann, “Principal components analysis for compositional data with outliers,” *Environmetrics*, vol. 20, no. 6, pp. 621–632, 2009.
- [115] C. H. Van der Weijden, “Pitfalls of normalization of marine geochemical data using a common divisor,” *Mar. Geol.*, vol. 184, pp. 167–187, 2002.
- [116] J. Aitchison, “The Statistical Analysis of Compositional Data,” *J. R. Stat. Soc. Ser. B (Statistical Methodol.)*, vol. 44, no. 2, pp. 139–177, 1982.
- [117] V. Chevillotte, D. Chardon, A. Beauvais, P. Maurizot, and F. Colin, “Long-term tropical morphogenesis of New Caledonia (Southwest Pacific): Importance of positive epeirogeny and climate change,” *Geomorphology*, vol. 81, no. 3–4, pp. 361–375, 2006.
- [118] J. Aitchison and M. Greenacre, “Biplots of compositional data,” *J. R. Stat. Soc. Ser. C (Applied Stat.)*, vol. 51, no. 4, pp. 375–392, Oct. 2002.
- [119] J. Daunis-I-Estadella, S. Thió-Henestrosa, and G. Mateu-Figueras, “Two more things

- about compositional biplots: Quality of projection and inclusion of supplementary elements,” in Proceedings of the 4th International Workshop on Compositional Data Analysis, 2011, pp. 1–14.
- [120] M. K. Faith, “Centered Log-Ratio (clr) Transformation and Robust Principal Component Analysis of Long-Term NDVI Data Reveal Vegetation Activity Linked to Climate Processes,” *Climate*, vol. 3, no. 1, pp. 135–149, 2015.
- [121] R Core Team, *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, vol. 1. 2008.
- [122] S. Lê, J. Josse, and F. Husson, “FactoMineR: An R package for multivariate analysis,” *J. Stat. Softw.*, vol. 25, no. 1, pp. 1–18, 2008.
- [123] K. G. Van den Boogaart and R. Tolosana-Delgado, “‘compositions’: A unified R package to analyze compositional data,” *Comput. Geosci.*, vol. 34, no. 4, pp. 320–338, Apr. 2008.
- [124] J. M. Curran, “Hotelling’s T-squared test and variants. Package ‘Hotteling.’” 2013.
- [125] O. Zvěřina, K. Lásková, R. Červenka, J. Kuta, P. Coufalík, and J. Komárek, “Analysis of mercury and other heavy metals accumulated in lichen *Usnea antarctica* from James Ross Island, Antarctica,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 186, no. 12, pp. 9089–9100, 2014.
- [126] J. Søndergaard, “Dispersion and bioaccumulation of elements from an open-pit olivine mine in Southwest Greenland assessed using lichens, seaweeds, mussels and fish,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 185, no. 8, pp. 7025–35, Aug. 2013.
- [127] K. R. Gabriel, “The biplot graphic display of matrices with application to principal components analysis,” *Biometrika*, vol. 58, no. 3, pp. 453–467, 1971.
- [128] S. Holm, “A Simple Sequentially Rejective Multiple Test Procedure,” *Scand. J. Stat.*, vol. 6, no. 2, pp. 65–70, 1979.
- [129] C. Marvin, L. Grapentine, and S. Painter, “Application of a sediment quality index to the lower Laurentian Great Lakes,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 91, pp. 1–16, 2004.
- [130] T.-B. Chen, Y.-M. Zheng, M. Lei, Z.-C. Huang, H.-T. Wu, H. Chen, K.-K. Fan, K. Yu, X. Wu, and Q.-Z. Tian, “Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China,” *Chemosphere*, vol. 60, no. 4, pp. 542–551, 2005.
- [131] M. Holy, S. Leblond, R. Pesch, and W. Schröder, “Assessing spatial patterns of metal bioaccumulation in French mosses by means of an exposure index,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 16, no. 5, pp. 499–507, 2009.
- [132] P. L. Nimis, G. Lazzarin, A. Lazzarin, and N. Skert, “Biomonitoring of trace elements

- with lichens in Veneto (NE Italy).,” *Sci. Total Environ.*, vol. 255, no. 1–3, pp. 97–111, Jun. 2000.
- [133] W. Schröder and R. Pesch, “Long-term monitoring of the metal accumulation in forests measured by use of the moss technique,” *Eur. J. For. Res.*, vol. 129, no. 3, pp. 475–488, 2010.
- [134] A. Fliedner, H. Rüdell, B. Knopf, K. Weinfurtner, M. Paulus, M. Ricking, and J. Koschorreck, “Spatial and temporal trends of metals and arsenic in German freshwater compartments,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 8, pp. 5521–5536, 2014.
- [135] W. Schröder and R. Pesch, “Synthesizing bioaccumulation data from the German metals in mosses surveys and relating them to ecoregions,” *Sci. Total Environ.*, vol. 374, no. 2–3, pp. 311–327, 2007.
- [136] W. Zhuang and X. Gao, “Integrated assessment of heavy metal pollution in the surface sediments of the Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island, China: Comparison among typical marine sediment quality indices,” *PLoS One*, vol. 9, no. 4, p. e94145, 2014.
- [137] M. Varol, “Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 195, no. January, pp. 355–364, 2011.
- [138] C. Reimann, P. Filzmoser, and R. G. Garrett, “Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities,” *Appl. Geochemistry*, vol. 17, no. 3, pp. 185–206, 2002.
- [139] D. Cicchella, L. Giaccio, A. Lima, S. Albanese, A. Cosenza, D. Civitillo, and B. De Vivo, “Assessment of the topsoil heavy metals pollution in the Sarno River basin, south Italy,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 71, no. 12, pp. 5129–5143, 2014.
- [140] B. Balabanova, T. Stafilov, R. Sajn, and K. Bačeva, “Spatial distribution and characterization of some toxic metals and lithogenic elements in topsoil and subsoil from copper mine environs,” *Int. J. Environ. Prot.*, vol. 3, no. 9, pp. 1–9, 2013.
- [141] P. Filzmoser, K. Hron, C. Reimann, and R. G. Garrett, “Robust factor analysis for compositional data,” *Comput. Geosci.*, vol. 35, no. 9, pp. 1854–1861, 2009.
- [142] C. Meyer, M. Diaz-de-Quijano, F. Monna, M. Franchi, M.-L. Toussaint, D. Gilbert, and N. Bernard, “Characterisation and distribution of deposited trace elements transported over long and intermediate distances in north-eastern France using Sphagnum peatlands as a sentinel ecosystem,” *Atmos. Environ.*, vol. 101, pp. 286–293, 2015.

- [143] G. Dongarrà, D. Ottomello, G. Sabatino, and M. Triscari, "Use of lichens in detecting environmental risk and in geochemical prospecting," *Environ. Geol.*, vol. 26, no. 3, pp. 139–146, Oct. 1995.
- [144] C. Cloquet, J. Carignan, and G. Libourel, "Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens," *Atmos. Environ.*, vol. 40, pp. 574–587, 2006.

## **Partie IV. Conclusion et perspectives**

Les activités minières sont émettrices de poussières généralement riches en éléments métalliques. Leur présence s'explique par la richesse naturelle dans les minerais qui justifie l'intérêt économique d'une activité d'exploitation. De nombreuses questions demeurent au sujet des caractéristiques et propriétés chimiques des éléments métalliques contenus dans ces poussières. Y a-t-il fractionnement des concentrations en éléments chimiques entre les sols et les particules émises ? Les particules aériennes sont-elles des « réserves » en éléments métalliques potentiellement disponibles pour les différents écosystèmes ? Quelle est l'étendue de la dispersion des éléments métalliques dans les environnements proches des activités minières ? L'étude, pour la première fois, des caractéristiques chimiques des poussières susceptibles d'être mobilisées au cours de l'exploitation et du traitement des minerais de nickel calédoniens, issues de l'altération de substrats ultramafiques, a permis d'apporter des éléments de réponses. Les poussières montrent des concentrations élevées en Ni, Cr, Co et Mn. Ces éléments métalliques sont connus pour leurs effets néfastes sur l'Homme et l'Environnement. Pour mémoire, le nickel est souvent mentionné comme allergène, le chrome est identifié comme cancérigène, le cobalt à fortes concentrations diminue la croissance de cyanobactéries et le manganèse provoque des troubles psychomoteurs (manganisme). Pour un développement durable de la Nouvelle-Calédonie, c'est-à-dire une équité socio-économique et une qualité environnementale optimale, l'évaluation de la biodisponibilité des métaux contenus dans les poussières minières et la connaissance de leur dispersion apparaissent nécessaires.

L'étude de la biodisponibilité des métaux, par la méthode des extractions cinétiques, de la fraction granulométrique  $PM_{10}$  a nécessité de développer un dispositif de séparation granulométrique par voie sèche. En effet, les faibles quantités de  $PM_{10}$  prélevées par des appareillages d'échantillonnages classiques, in situ, ne permettent pas de collecter suffisamment de matière pour la réalisation d'extractions cinétiques. Le choix d'un dispositif de séparation par voie sèche est préférable afin d'éviter la perte de métaux solubles. Ce travail thèse a donné lieu au développement d'un dispositif de séparation des poussières très simple, basé sur le déplacement de particules dans un tube horizontal soumis à un flux de gaz inerte. Le principe est basé sur la ségrégation des particules au cours du transport par le vent. Les particules les plus fines, sous l'impulsion du gaz, parcourent les plus longues distances dans le tube. La modélisation du transport de ces particules dans ce dispositif, a permis de déterminer les dimensions optimales du tube (longueur et diamètre) pour une séparation granulométrique de la fraction  $PM_{10}$ .



L'utilisation, pour la première fois, d'extractions cinétiques à l'EDTA de particules issues de terrains ultramafiques, ont permis d'accéder aux valeurs de constantes cinétiques de solubilisation de deux fractions potentiellement biodisponibles : une fraction rapidement extraite, et une seconde lentement. La biodisponibilité a été estimée sur 2 fractions granulométriques, la fraction inférieure à 100  $\mu\text{m}$  ( $F_{<100 \mu\text{m}}$ ), qui représente les particules susceptibles d'être mobilisées par voie aérienne, et la fraction  $\text{PM}_{10}$ , qui correspond aux particules susceptibles de pénétrer dans le système respiratoire humain.

Dans la fraction granulométrique inférieure à 100  $\mu\text{m}$  ( $F_{<100 \mu\text{m}}$ ), Co, Mn et Ni sont faiblement biodisponibles. La proportion totale de métal extraite à l'EDTA est inférieure à 35 % pour Mn et Co, et inférieure à 5 % pour Ni. Cependant ces pourcentages sont calculés à partir de concentrations qui peuvent être très élevées, avec des valeurs allant de 2 à 830 mg/kg pour le Ni, de 3 à 400 mg/kg pour le Co et de 20 à 2500 mg/kg pour le Mn. Les risques sanitaires et écotoxicologiques liés à la dispersion de ces particules demeurent donc non négligeables. La comparaison du comportement à la lixiviation des fractions  $F_{<100 \mu\text{m}}$  de sols miniers d'une part, et de sols forestiers d'autre part, tous deux formés à partir de substrats ultramafiques a mis en évidence des différences significatives. Les particules issues de sols miniers ont une constante de cinétique plus faible que celle des particules issues de sols forestiers. Ce résultat suggère que les éléments métalliques sont potentiellement biodisponibles sur un temps plus long à partir des particules minières par rapport aux particules de sols forestiers. La différence principale entre les deux types de sols étudiés est la teneur et la minéralisation de la matière organique, dominante dans les sols forestiers. Il est donc probable que la concentration et le type de matière organique influence les cinétiques des réactions responsables de la disponibilité des éléments métalliques. Ce résultat est nouveau. En effet, s'il est déjà connu que la matière organique joue un rôle sur la biodisponibilité des éléments métalliques, ce travail permet de souligner que les constantes cinétiques, donc les vitesses de libération des éléments métalliques, semblent elles aussi influencées par la présence de matière organique.

Dans la fraction  $\text{PM}_{10}$  des particules issues de sol minier, la fraction potentiellement biodisponible en Co, Mn représente moins de 20 % de la concentration totale. Dans le cas du Ni est inférieure à 5 % de la concentration totale. Cependant, comme pour la fraction  $F_{<100 \mu\text{m}}$ , les concentrations totales mises en jeu sont importantes puisqu'elles s'élèvent de 100 à 200 mg/kg pour le Co, de 400 à 800 mg/kg pour le Mn et de 200 à 2 300 mg/kg pour le Ni. Il faut noter qu'il n'est pas prudent de réaliser une comparaison directe entre les concentrations potentiellement biodisponibles obtenues pour la  $F_{<100 \mu\text{m}}$  (de 2 à 830 mg/kg pour Ni, de 3 à

400 mg/kg pour Co et de 20 à 2500 mg/kg pour Mn) et la PM<sub>10</sub> (de 200 à 2 300 mg/kg pour Ni, de 100 à 200 mg/kg pour Co et de 400 à 800 mg/kg pour Mn) d'un même sol. En effet, le ratio L/S (volume de liquide/masse d'échantillon) de la fraction F<sub><100 μm</sub> est différent de celui de la fraction PM<sub>10</sub>. Il est généralement observé une variation du pourcentage de métaux extrait lorsque le ratio L/S varie. Par exemple, une augmentation du pourcentage de métaux extrait est observée pour un ratio L/S croissant. Les constantes de cinétique de la fraction rapidement extraite sont de l'ordre de 0,02 à 0,16 min<sup>-1</sup>, et sont plus élevées de un ou deux ordres de magnitude que celles de la fraction lentement extraite, comprise entre 0,0007 à 0,0047 min<sup>-1</sup>. Ces valeurs exprimées en temps de demi-réaction mettent en exergue un temps nécessaire à l'extraction de 50 % de la fraction rapidement extraite de 4 à 31 min. Or, une séparation par voie humide nécessite entre 30 min et 1 h, il y a donc un risque de lixiviation des éléments métalliques lors de la séparation des PM<sub>10</sub> par voie humide. Le développement et l'utilisation d'un dispositif de séparation par voie sèche pour l'obtention des PM<sub>10</sub> sont donc justifiés.

Les concentrations mises en jeu dans nos études de la biodisponibilité des poussières ne sont pas négligeables, les effets sur le vivant peuvent donc être importants. Les études sur la biodisponibilité permettent de mettre en évidence une quantité d'éléments métalliques potentiellement biodisponibles pour les organismes vivants, elles ne permettent cependant en aucun cas de déterminer des concentrations limites de toxicité ayant un effet néfaste sur le vivant. Dans ce sens, des études écotoxicologiques sont à envisager pour déterminer ces concentrations et pour confronter les résultats des extractions cinétiques. Des récentes études concernant les particules atmosphériques et leurs effets sur la santé, démontrent l'impact plus important des PM<sub>2.5</sub> par rapport au PM<sub>10</sub>. Il serait sans doute intéressant d'obtenir les concentrations potentiellement biodisponibles en métaux et les constantes de cinétique associées pour ces PM<sub>2.5</sub>. Il s'agirait d'apporter les premiers éléments de réponse sur la capacité de contamination des écosystèmes et/ou de l'Homme via les particules ultrafines issues des sols ultramaïques.

L'utilisation du bioindicateur lichen a permis de mettre au point une méthodologie pour évaluer la dispersion des particules émises par l'activité minière. Les lichens sont des bioindicateurs des dépôts humides et secs, particulièrement employés comme support des études de la qualité de l'air. L'utilisation de lichens épiphytes de la famille Parmeliaceae associée aux traitements de données compositionnelles ont permis de développer une méthodologie produisant un indice de dispersion, appliqué ici aux émissions minières et

industrielles dans un contexte ultramaïaque. Les lichens de la famille des Parmeliaceae répondent aux critères d'espèces bioindicatrices par leur présence relativement abondante sur les sites miniers et aux alentours, la facilité de leur collecte et le contraste des concentrations métalliques suivant les sites. Le traitement en données compositionnelles plutôt qu'en concentrations absolues des concentrations en éléments métalliques dans les lichens a permis de s'affranchir des variations entre individus (espèce, âge...). L'indice de dispersion a mis en évidence une distance de dispersion de 5 km autour des sites miniers étudiés. De plus, l'indice montre des valeurs contrastées entre l'ancien site minier de Poro, le site de Nouméa, qui comprend l'usine de traitement de Doniambo et la zone témoin (respectivement fortement, moins fortement et peu soumis à la dispersion). Les zones minières sont fortement soumises aux retombées atmosphériques des poussières émises par les activités minières.

L'utilisation de bioindicateurs lichéniques associée au traitement des données en analyse compositionnelle des concentrations en métaux mesurées permettrait très probablement d'obtenir une vision à plus grande échelle de la dispersion des métaux que les unités de filtrations. Les unités de filtration sont le plus souvent implantées dans des lieux facilement accessibles et dans des lieux définis stratégiquement pour la surveillance de la qualité de l'air. Les lichens, présents sur tout le territoire et leur collecte simple, permettraient d'échantillonner plusieurs sites et donc d'apporter une vision globale sur l'ensemble du territoire. L'utilisation de cette nouvelle méthodologie permettrait ainsi d'obtenir des informations à grande échelle, utile pour le management et les protections des écosystèmes puisqu'elle identifie les zones les plus soumises aux dépôts atmosphériques potentiellement dangereux. Une surveillance de la qualité de l'air par des préleveurs d'air sur filtre existe déjà en Nouvelle-Calédonie, majoritairement aux alentours des usines de traitement et proches des agglomérations. Elle est réalisée soit par les exploitants miniers (société KNS, province Nord, site du Koniambo) soit par l'association Scal Air (Nouméa et Goro). Cependant, les zones d'excavation et leurs environs sont peu ou pas couverts par cette surveillance. L'utilisation de bioindicateur lichénique, par la simplicité de collecte de cet échantillonneur passif, permettrait ainsi de faire un état des lieux des zones difficilement accessibles par un réseau de suivi.

La dispersion des émissions minières, fournie par l'indice basé sur les concentrations en éléments métalliques dans les lichens et l'analyse en composante principale des données compositionnelles a permis de démontrer la dispersion de ces retombées atmosphériques sur les zones urbaines proximales. L'utilisation des lichens ne permet pas cependant d'identifier sans ambiguïté la source des poussières. Il serait donc intéressant de confronter une carte de dispersion obtenue par la méthodologie développée dans cette étude avec les résultats d'un

modèle de dispersion et de transport, à moyenne et grande échelle. Ces modèles utilisent généralement des données météorologiques et des concentrations en particules fines mesurées à un point fixe par des préleveurs d'air installés pour surveiller la qualité de l'air. Une collaboration est en cours dans ce sens avec le laboratoire GSMA de l'Université de Reims. La poursuite de l'étude sur d'autres sites pour conforter et généraliser la méthodologie employée ici pourrait être envisagée. Ceci permettrait de détecter des zones les plus sensibles aux retombées atmosphériques, permettant une meilleure sélection des zones à surveiller au quotidien.

## **Partie V. Annexes**

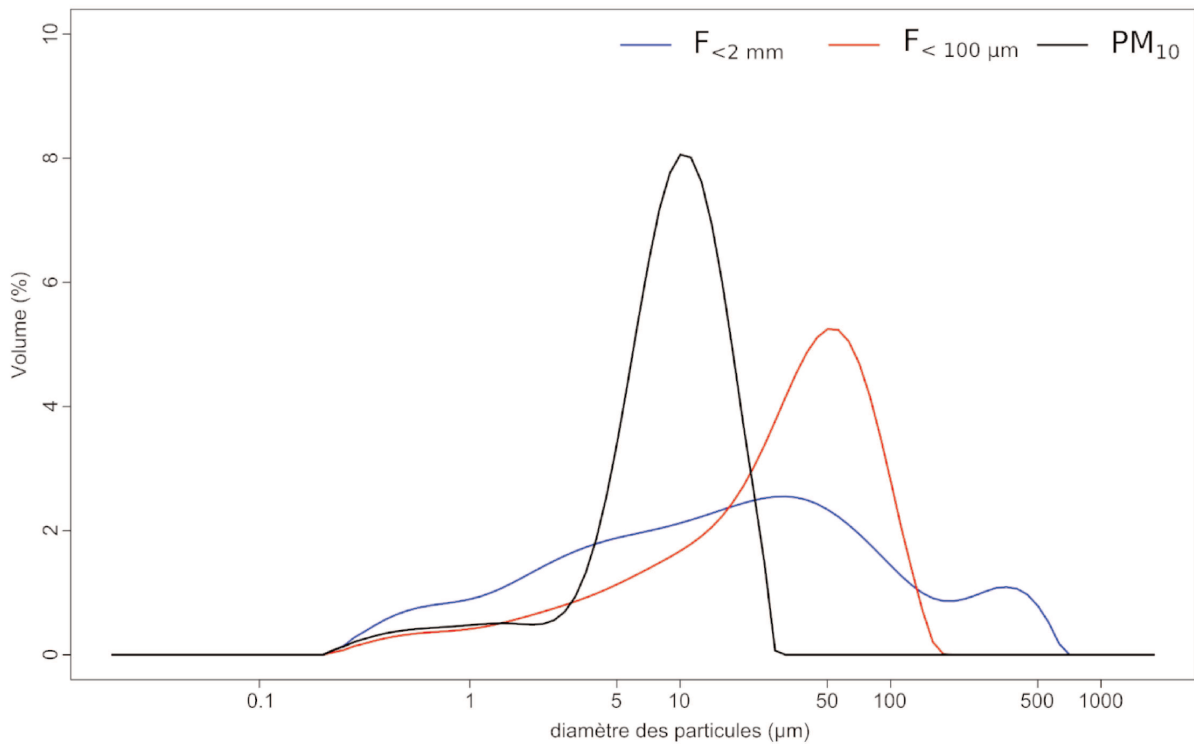
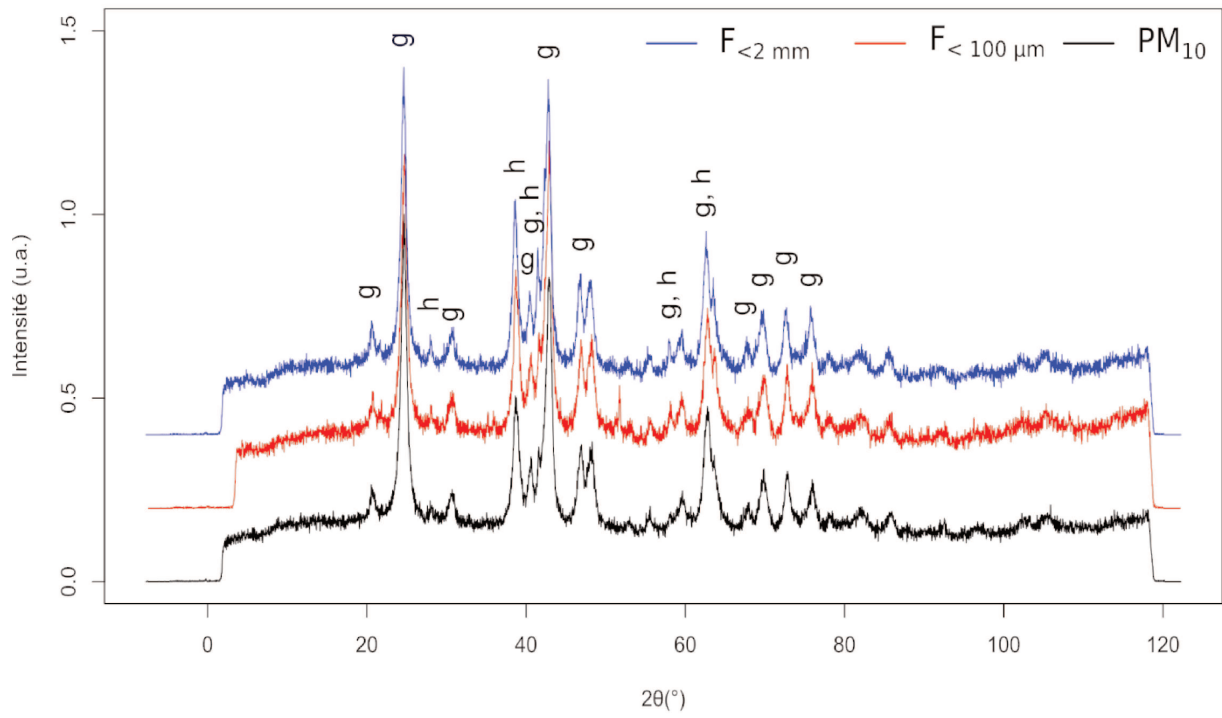
## Liste des annexes

Annexe i. Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés. ....	i
Annexe ii. Mesures par ICP-AES des concentrations extraites en Ni, Co et Mn exprimées en mg/kg des extractions cinétiques dans 15 fractions $F_{<100\ \mu\text{m}}$ . r pour répliquat ..	xxxi
Annexe iii. Mesures par ICP-AES des concentrations extraites en Ni, Co et Mn exprimées en mg/kg des extractions cinétiques dans les $\text{PM}_{10}$ .....	xxxiv



Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

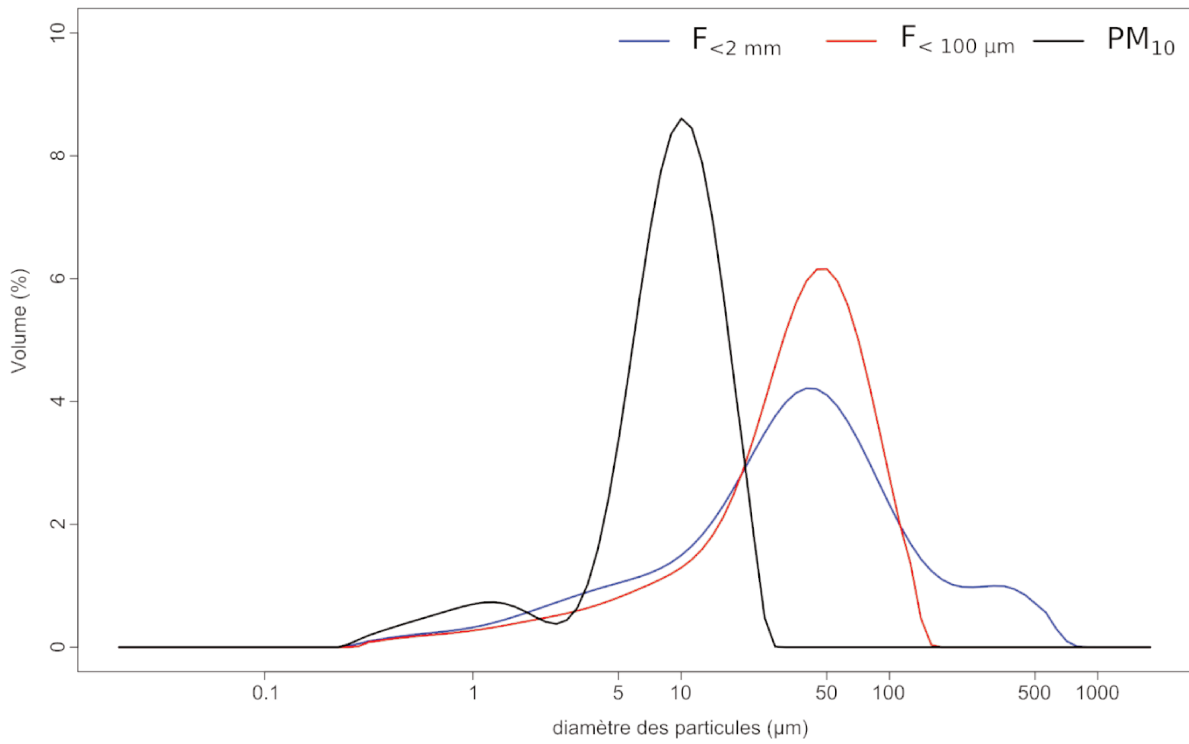
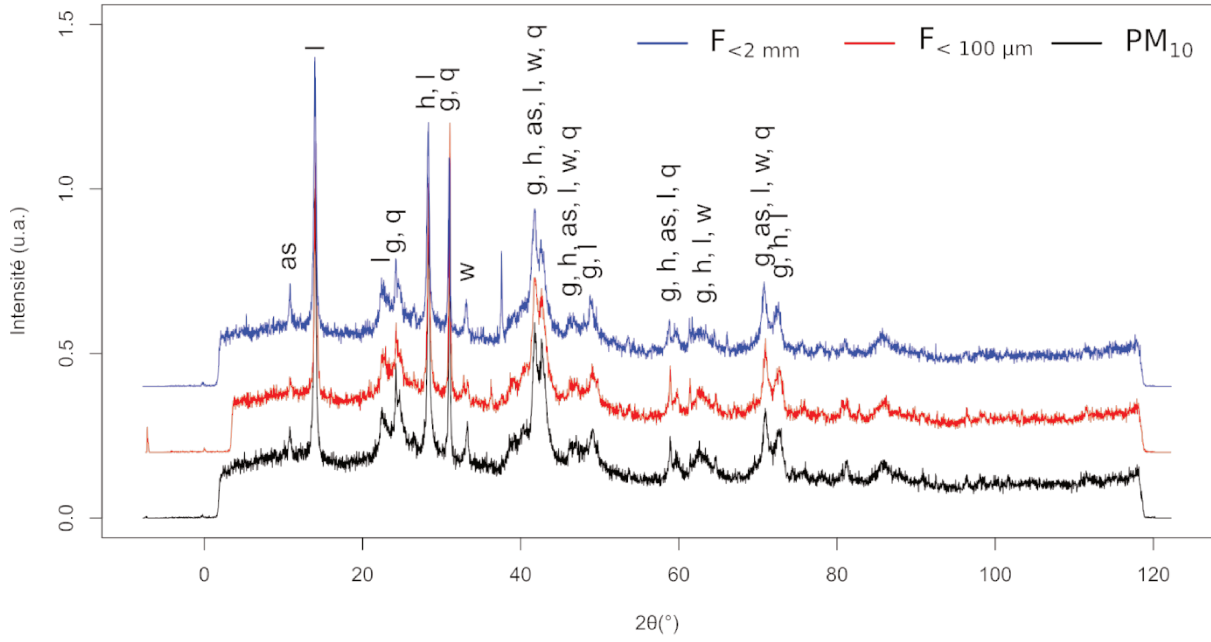
K2





Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

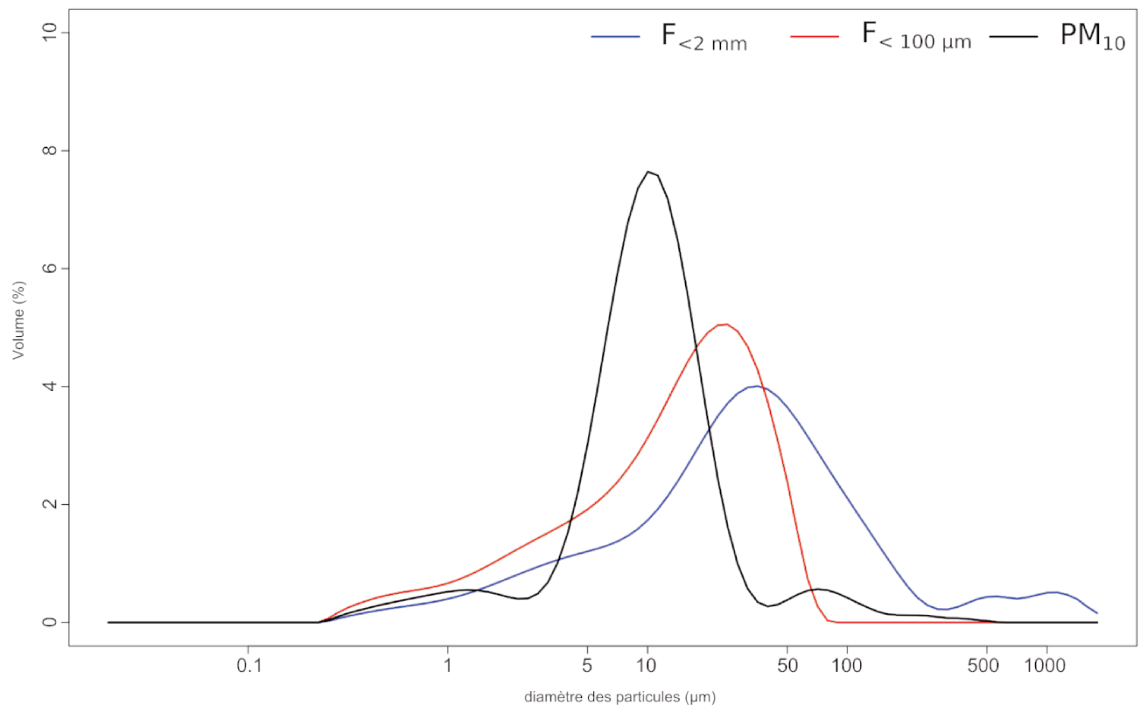
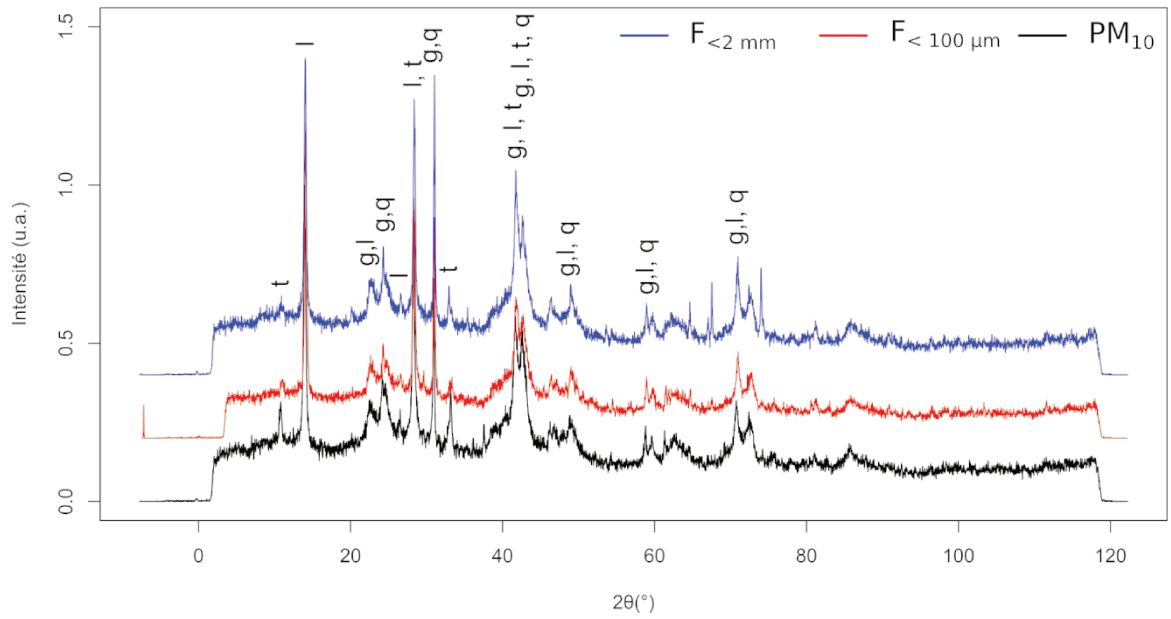
K3



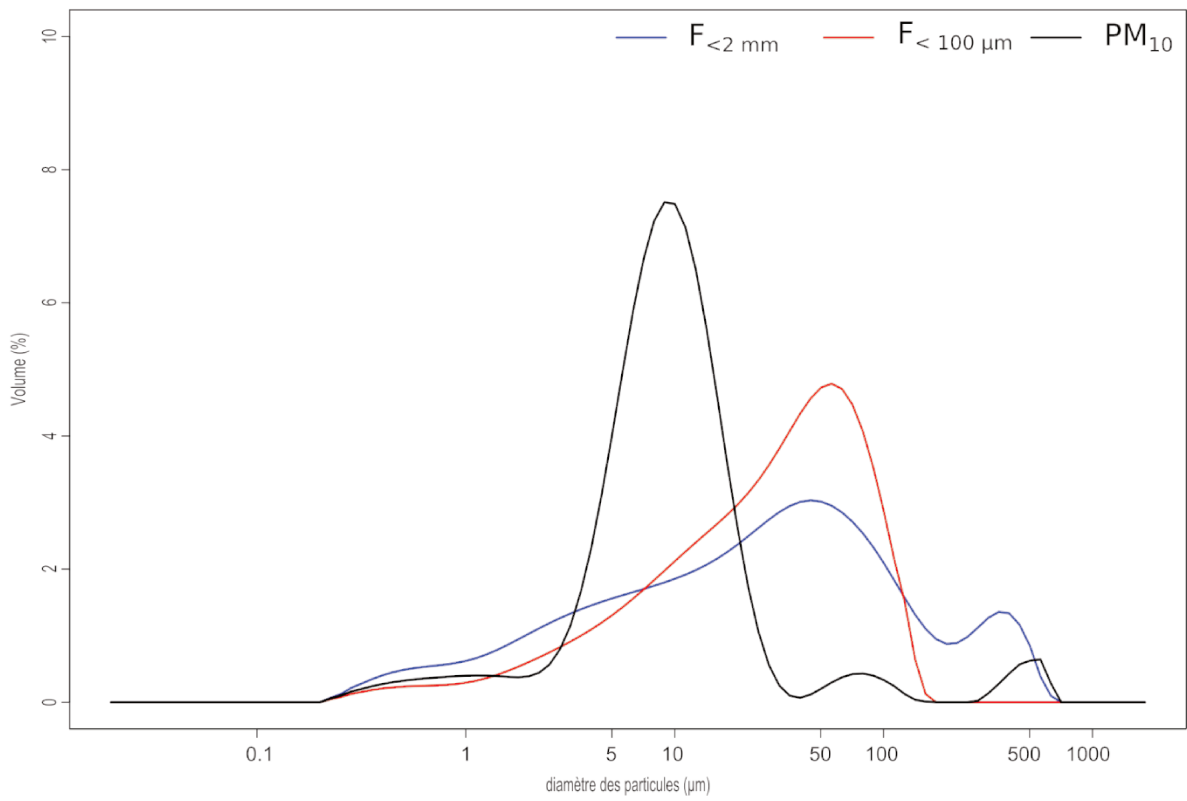
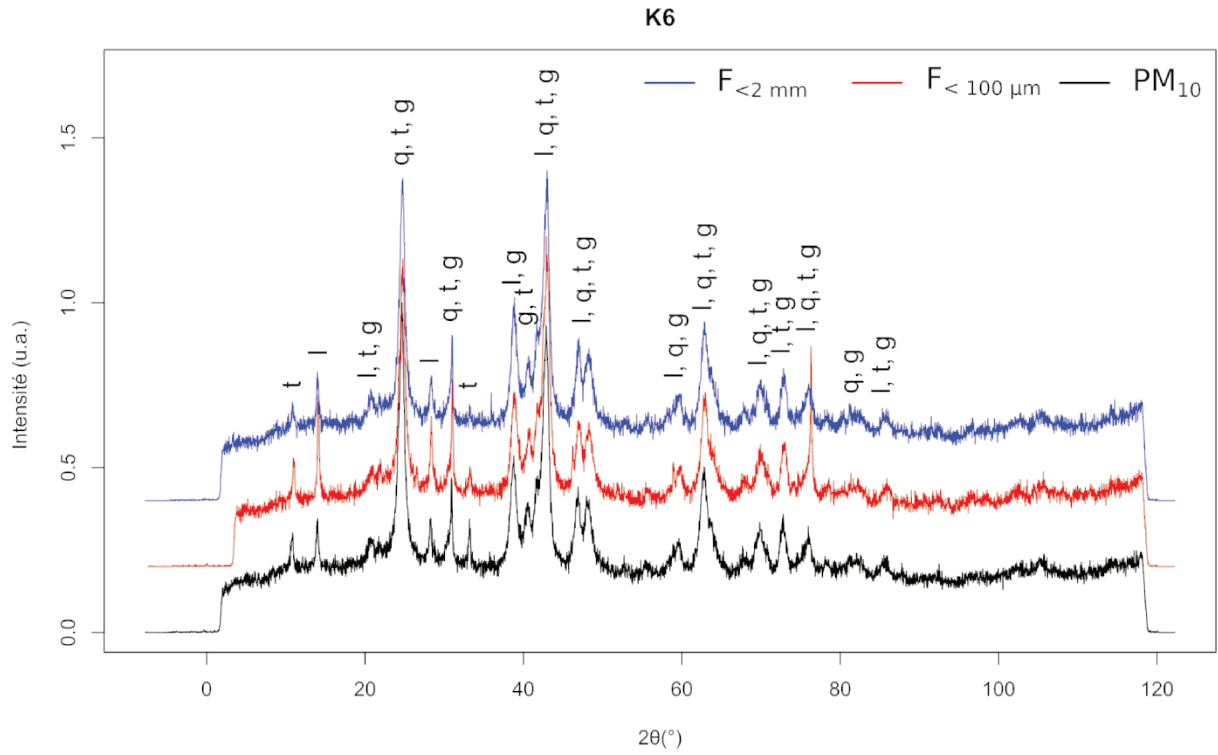


Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

K5

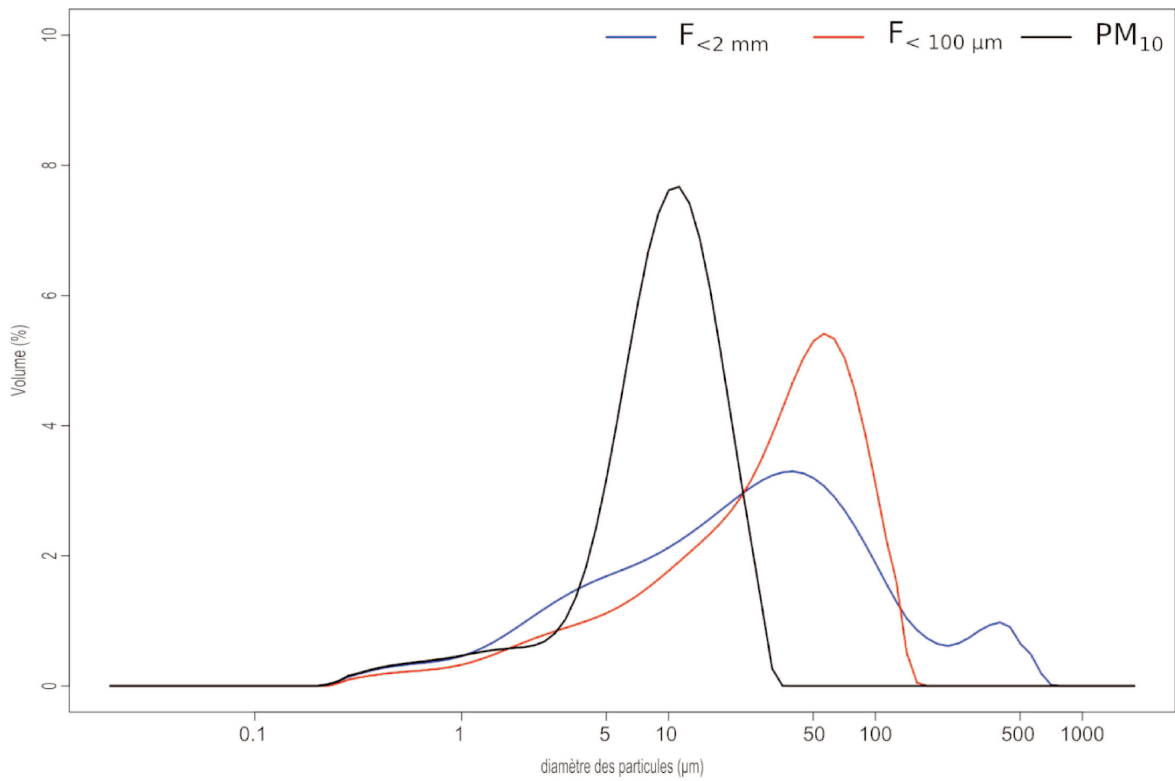
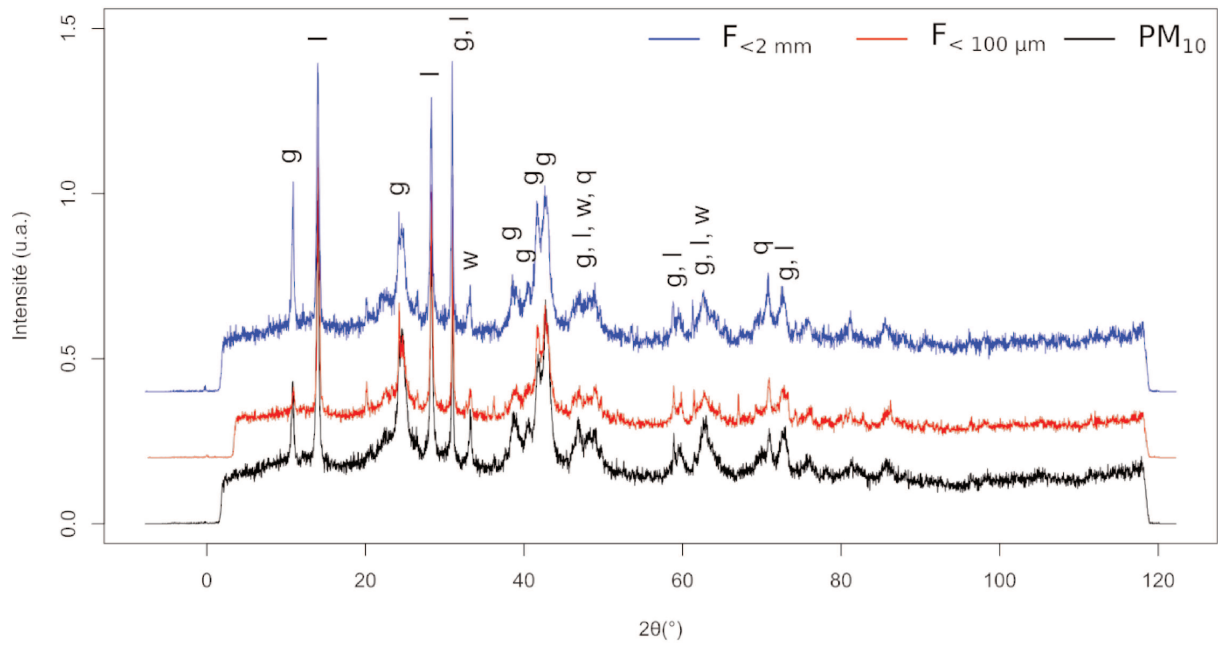


Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.



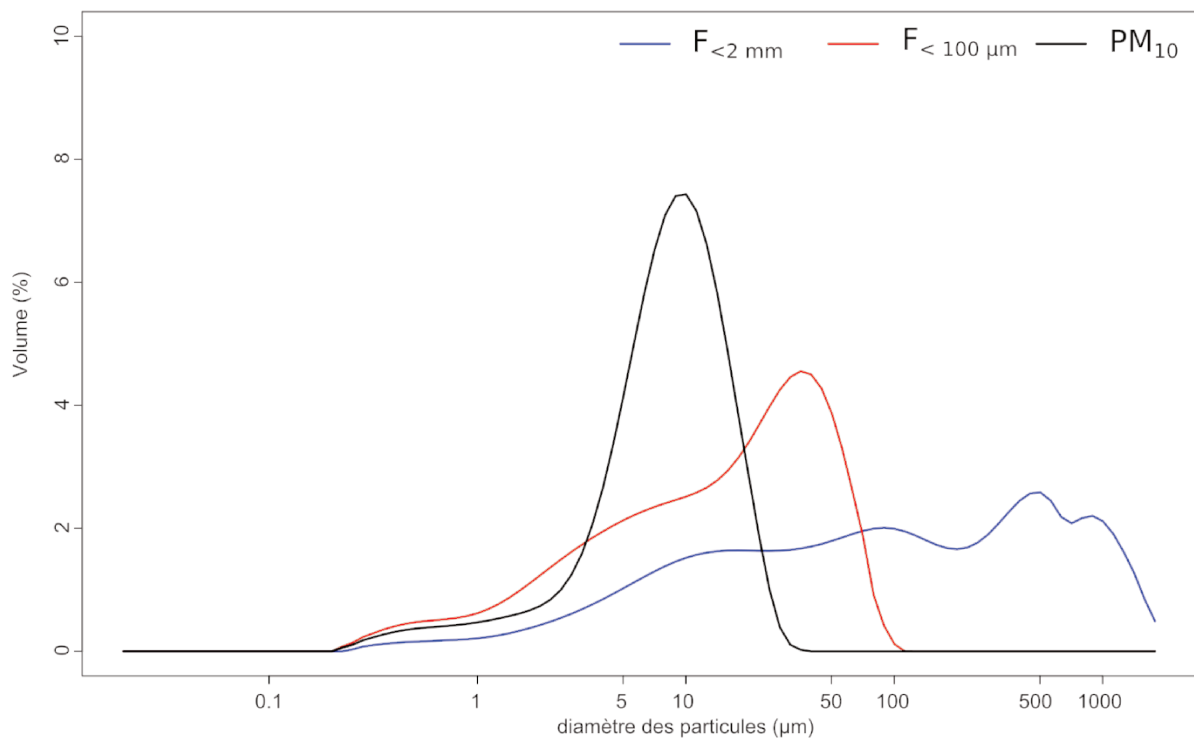
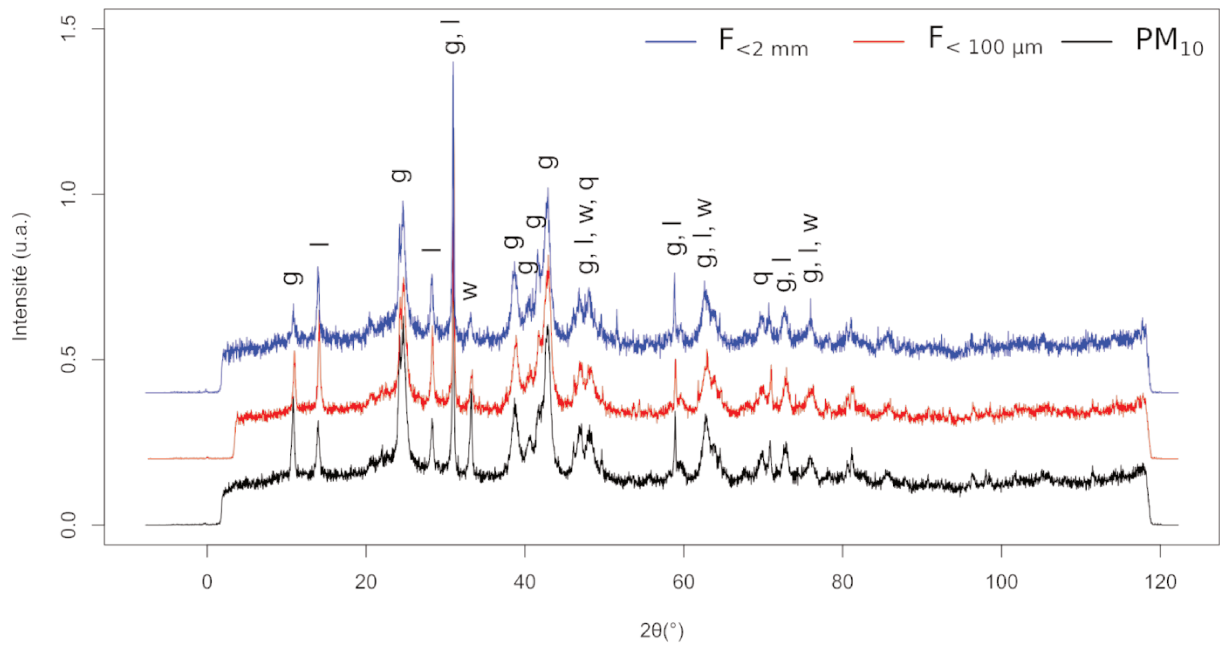
Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

K7



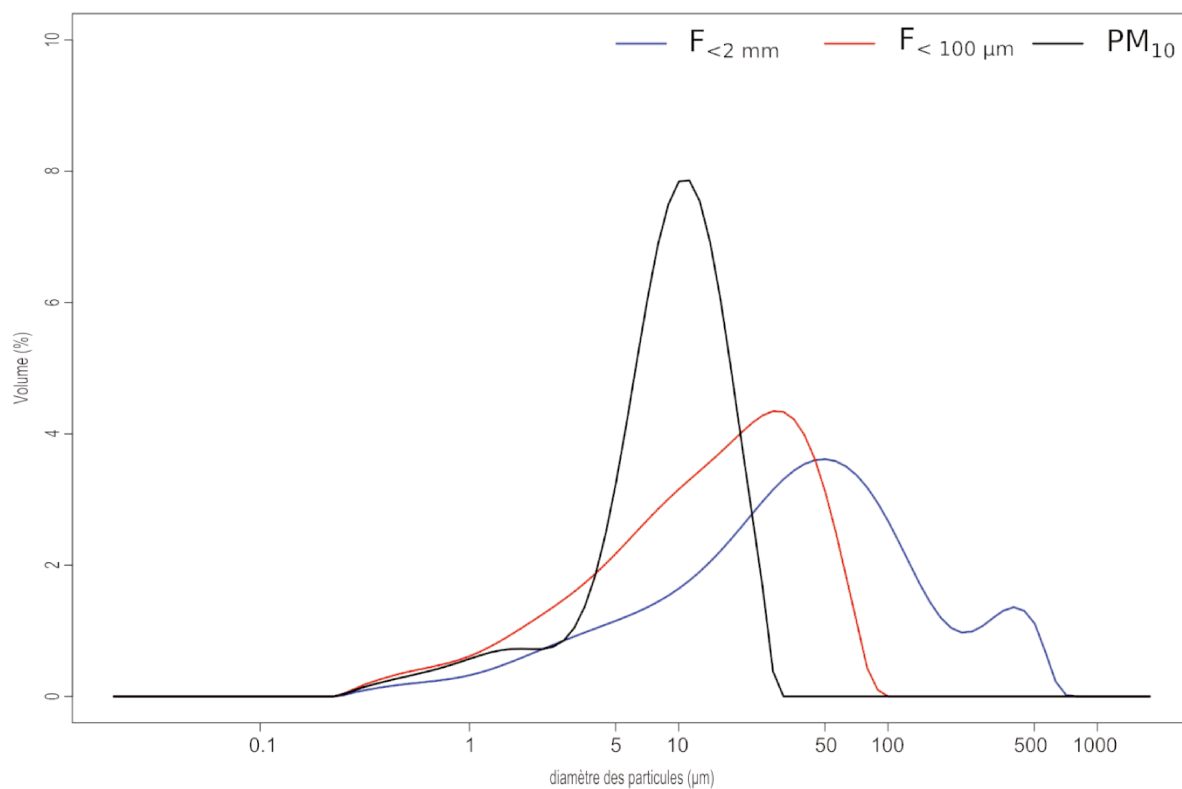
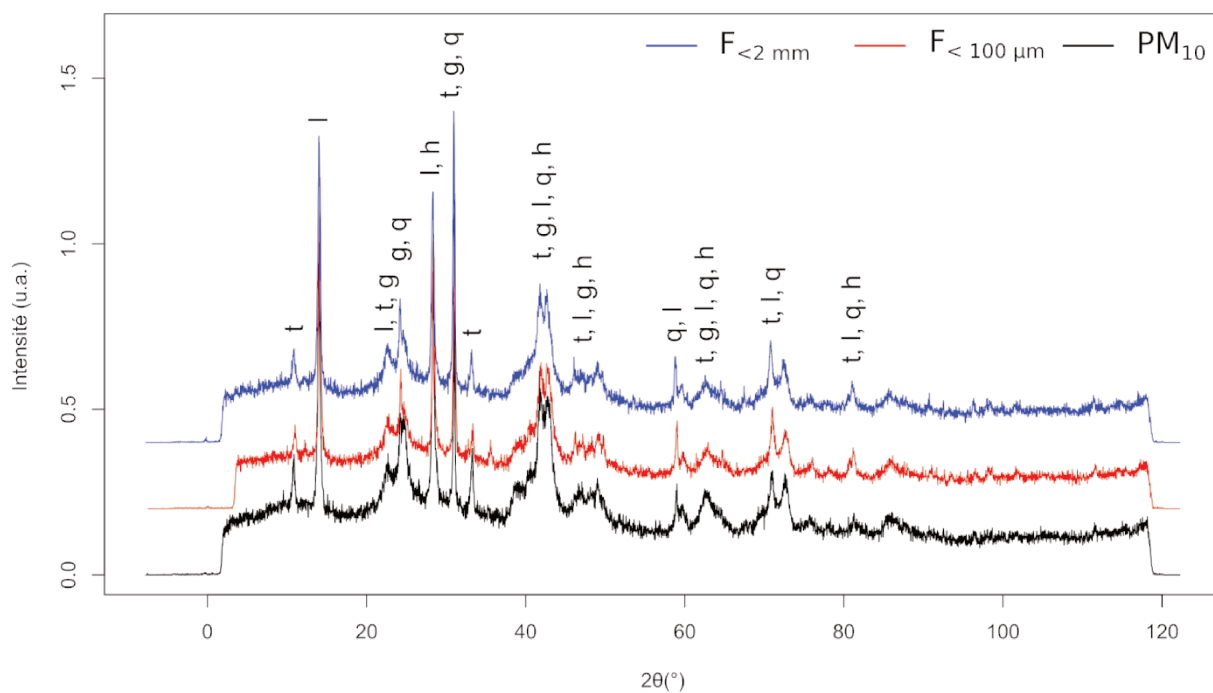
Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

K8



Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

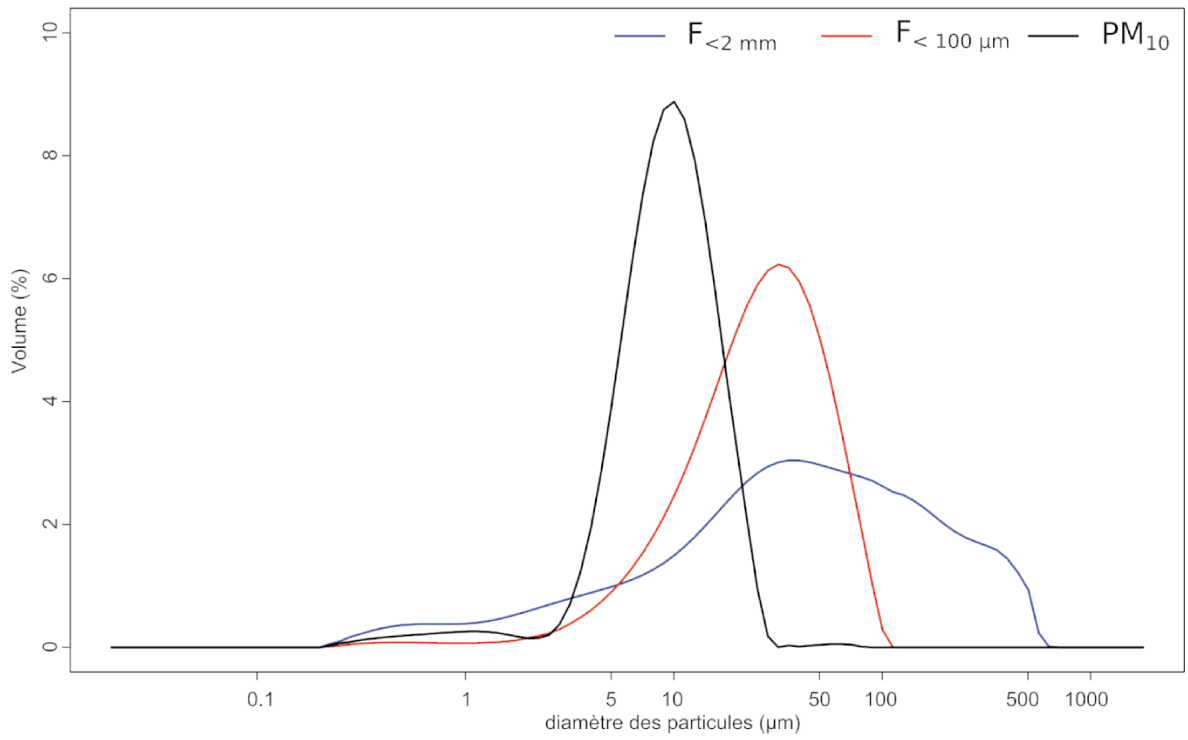
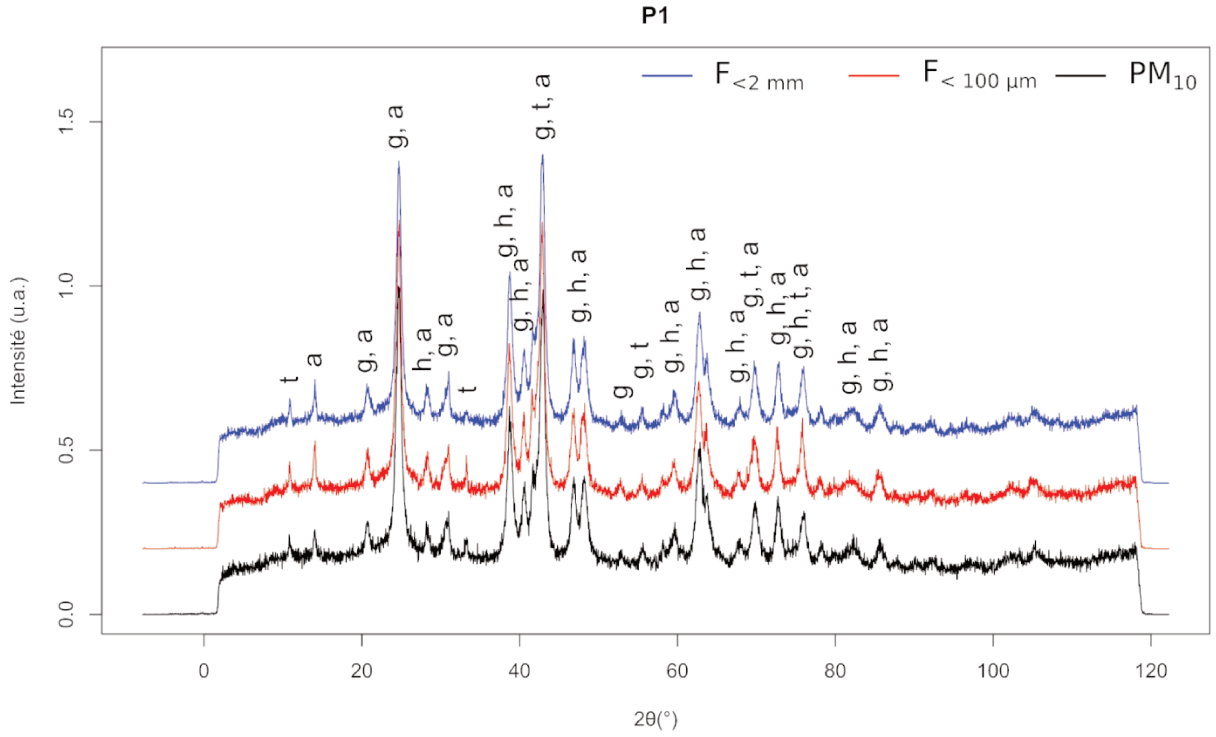
K9



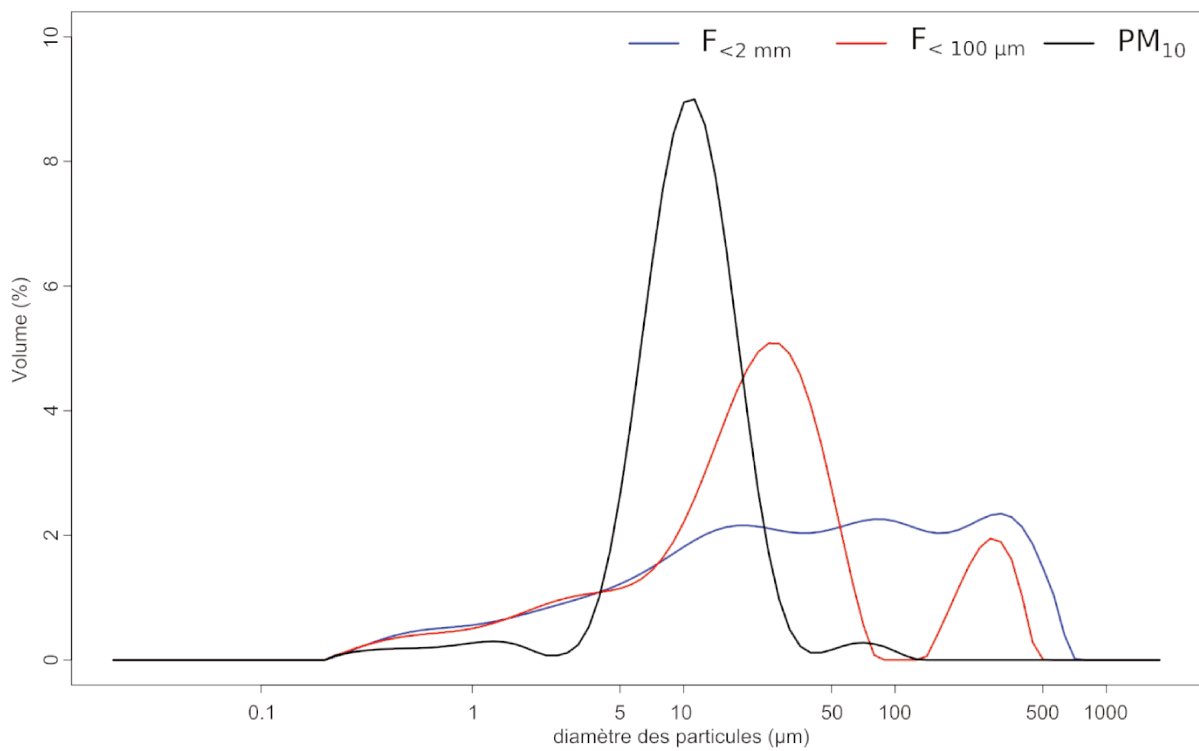
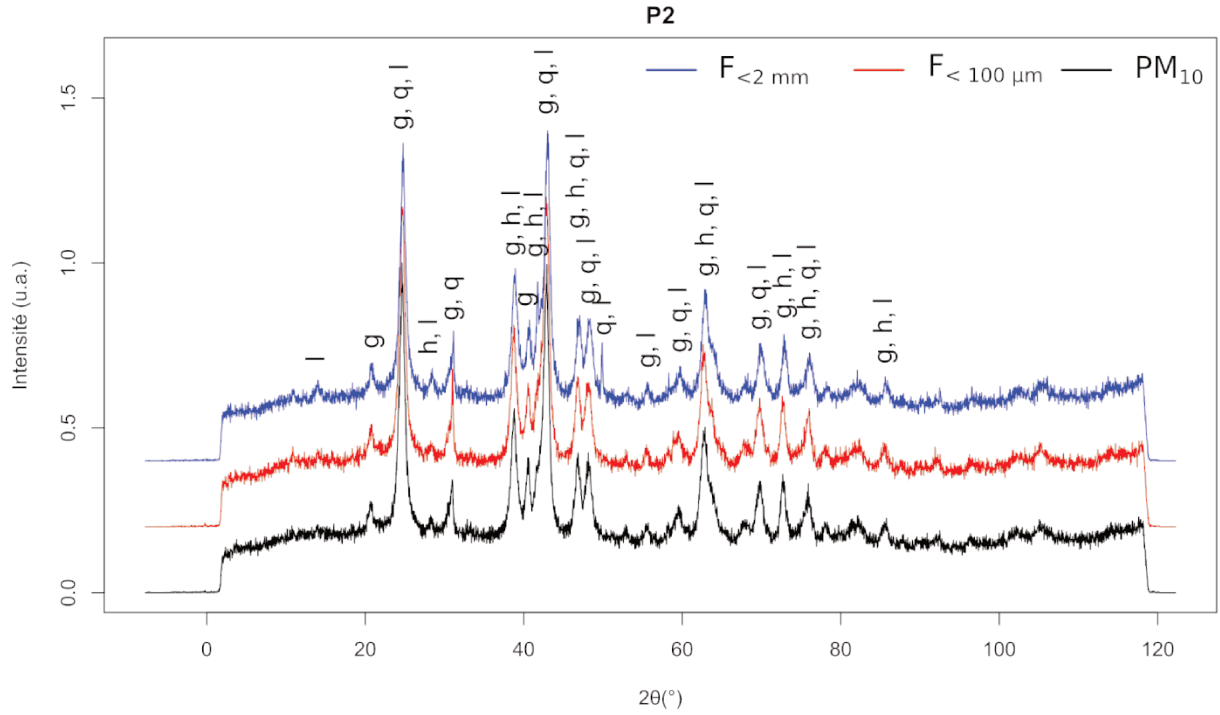




Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.



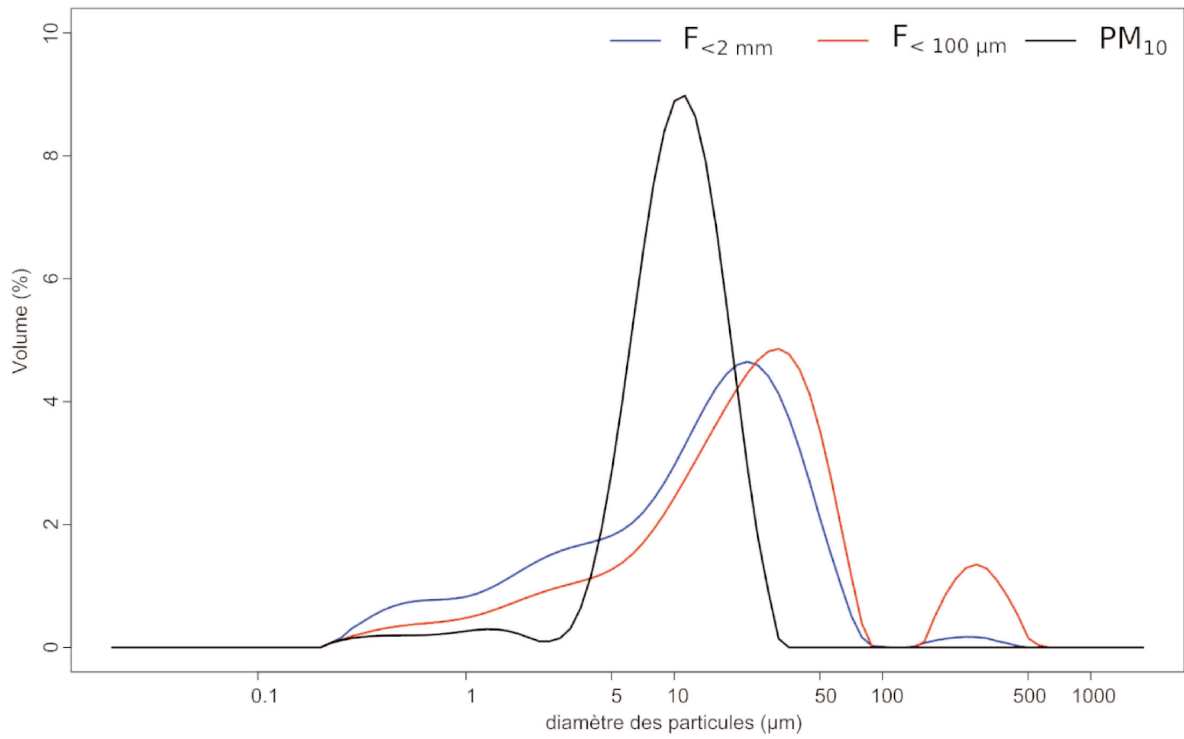
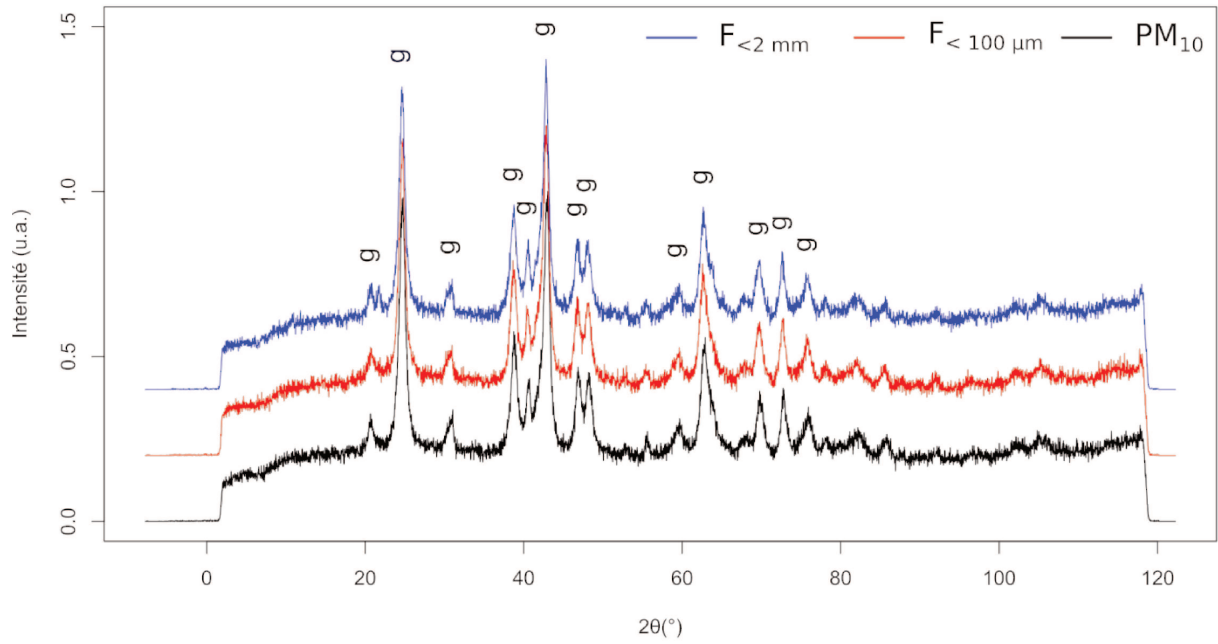
Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.





Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

P4

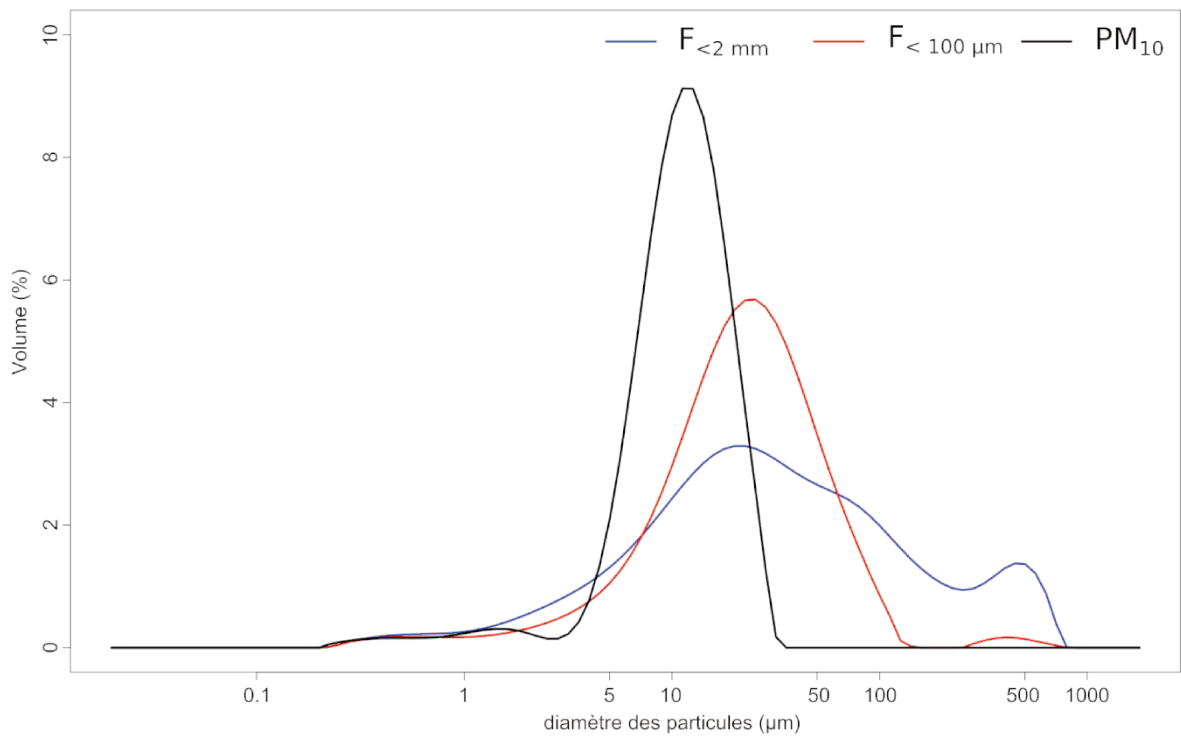
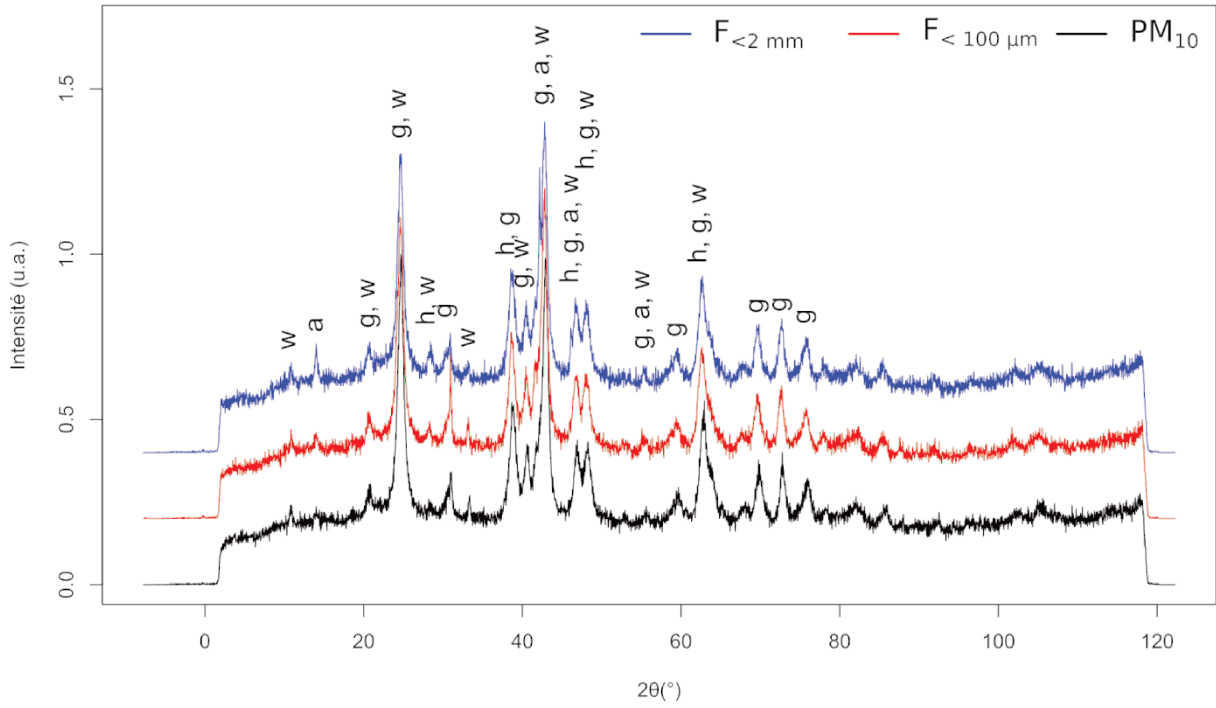






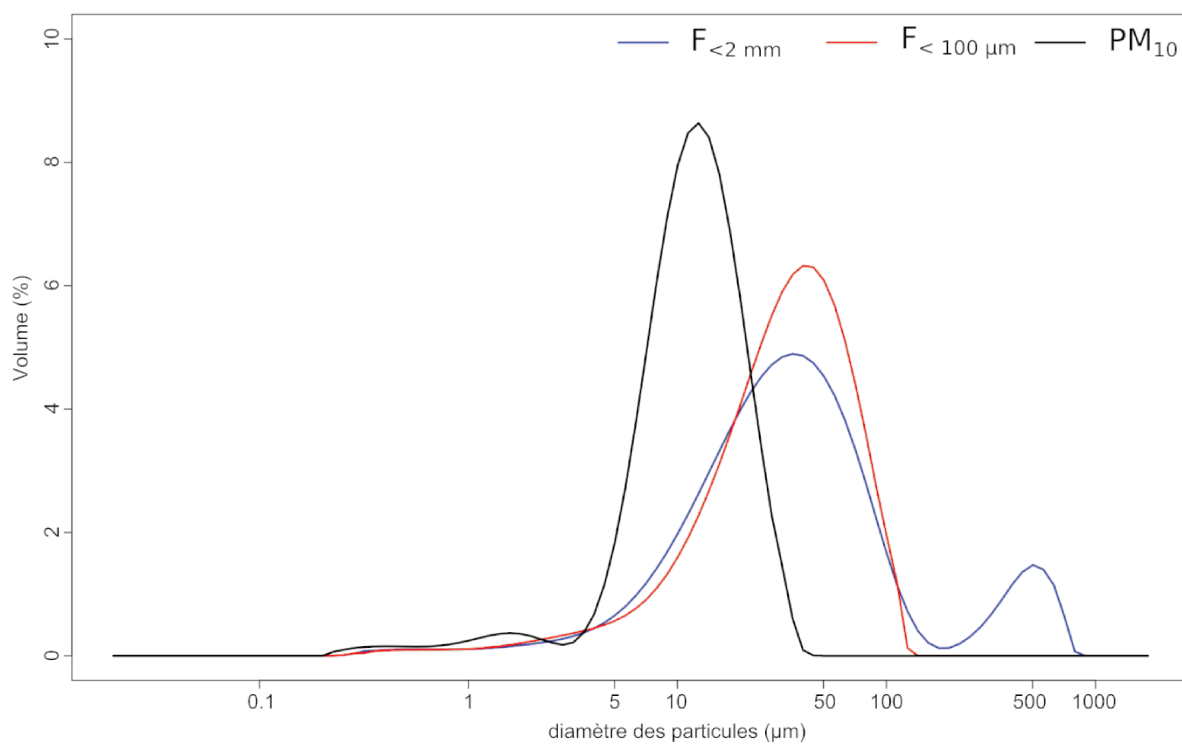
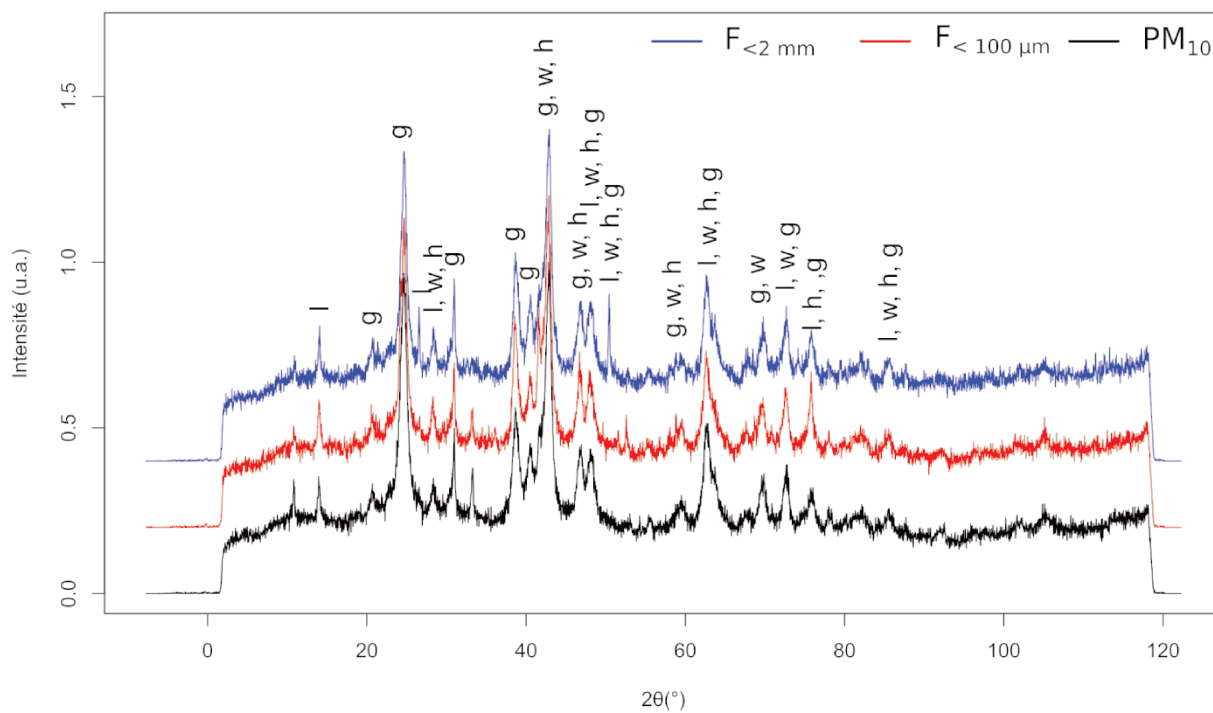
Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

P7



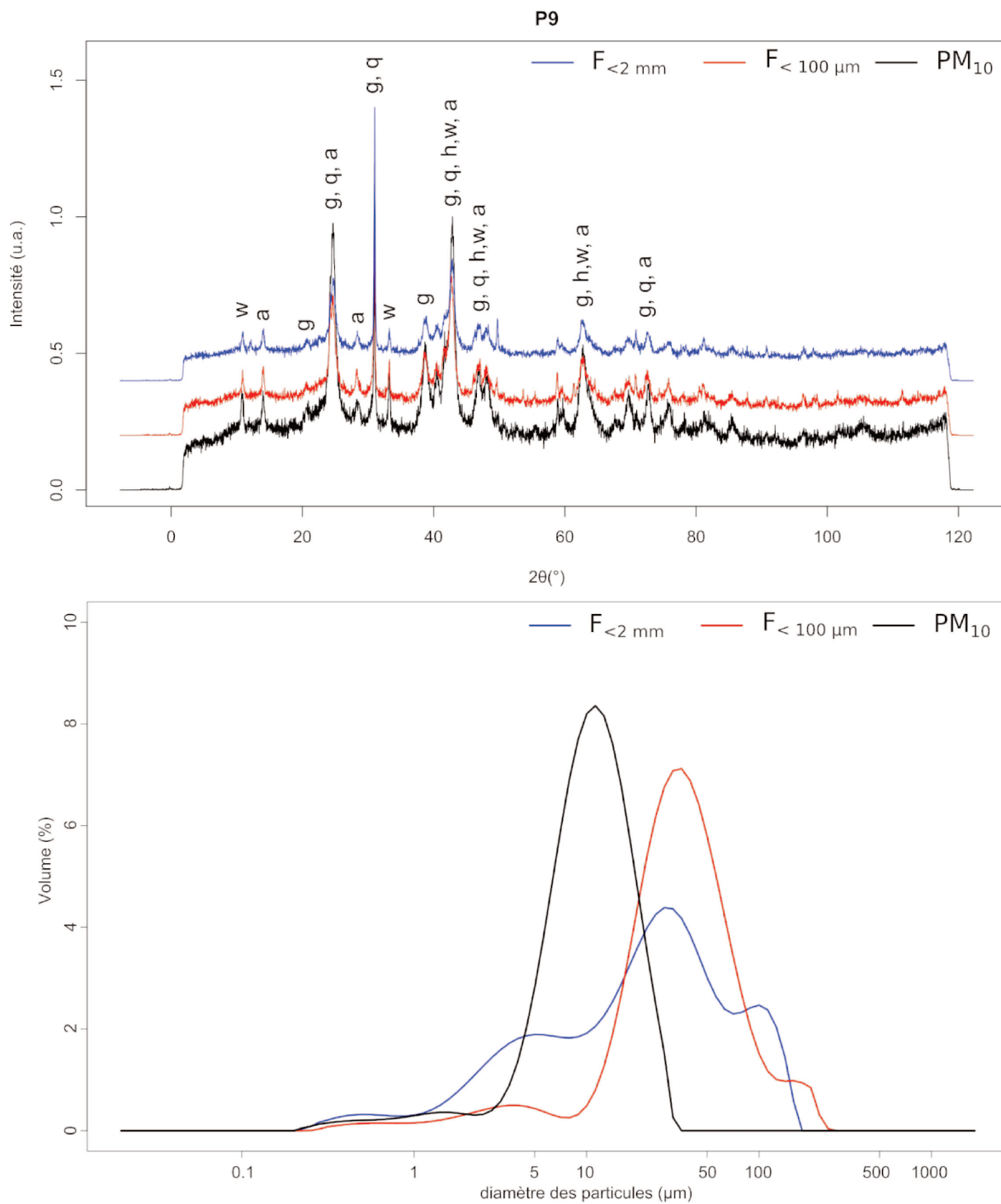
Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

P8

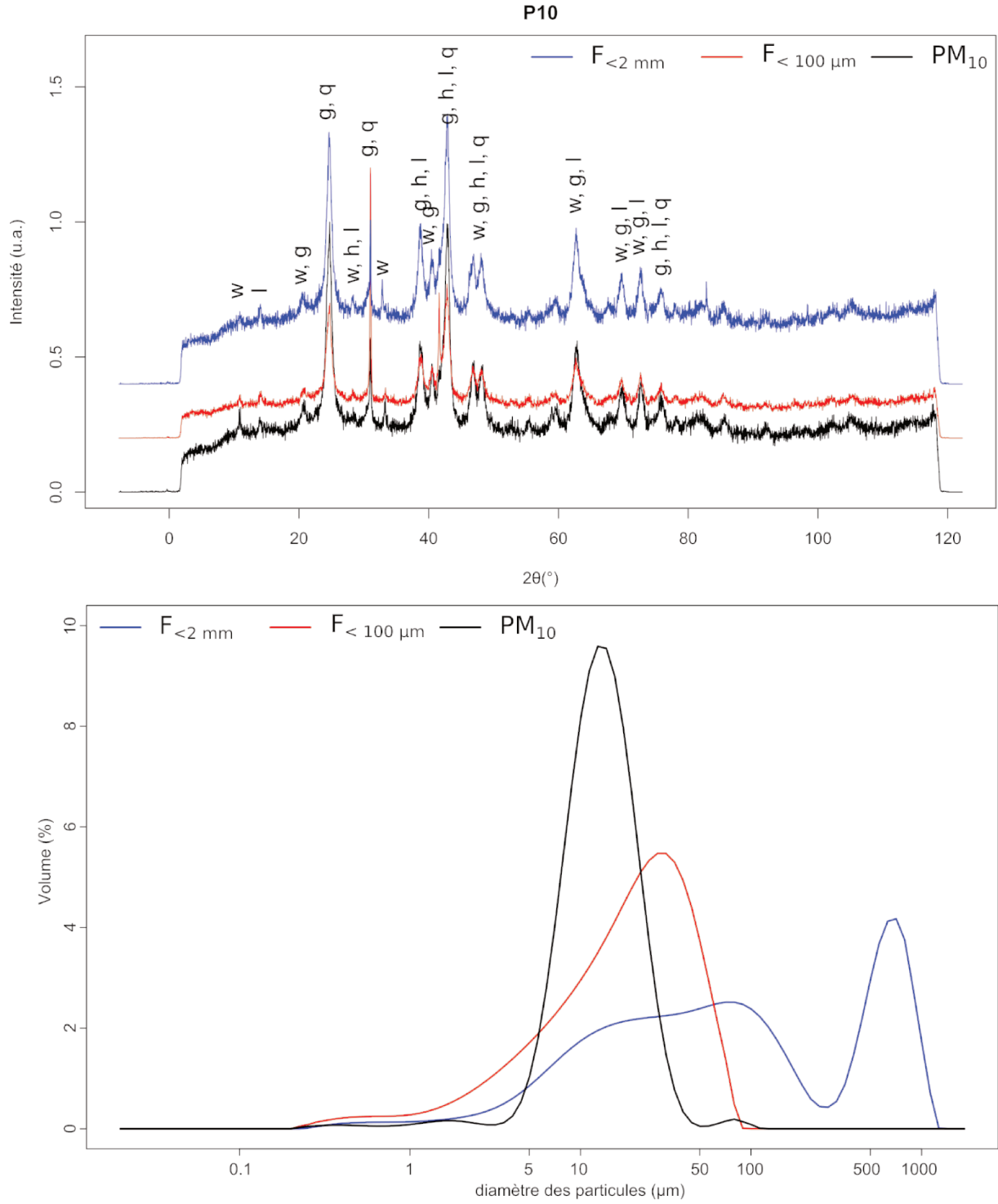




Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

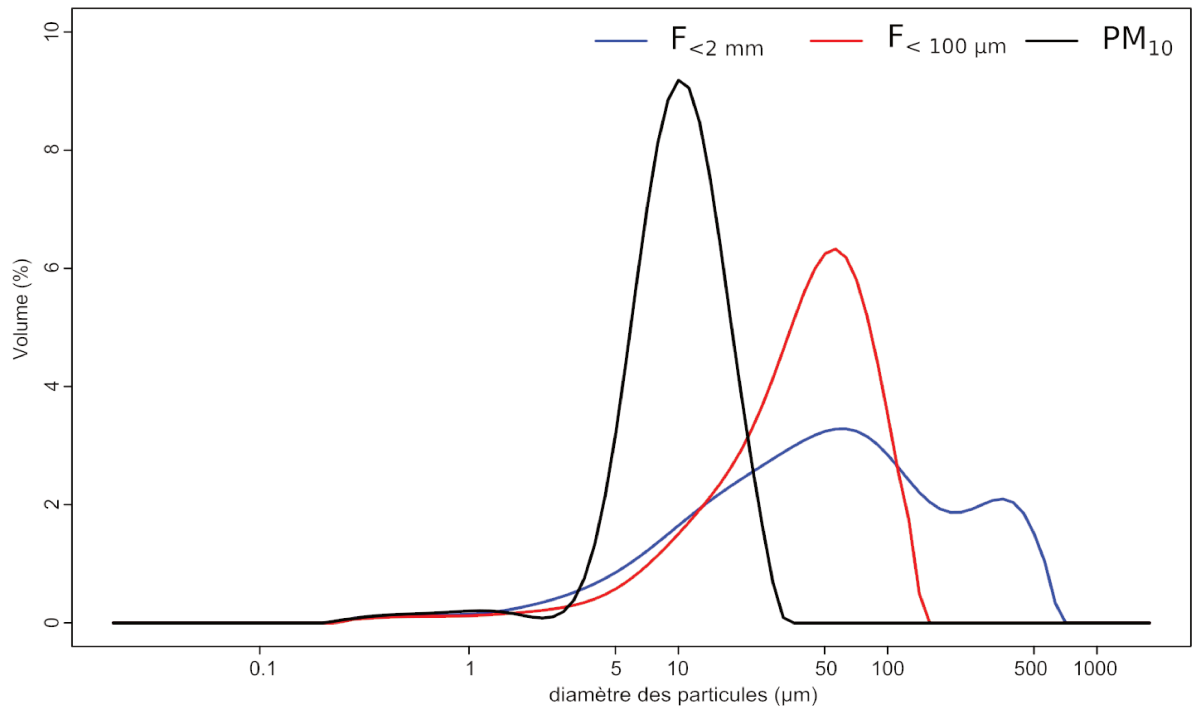
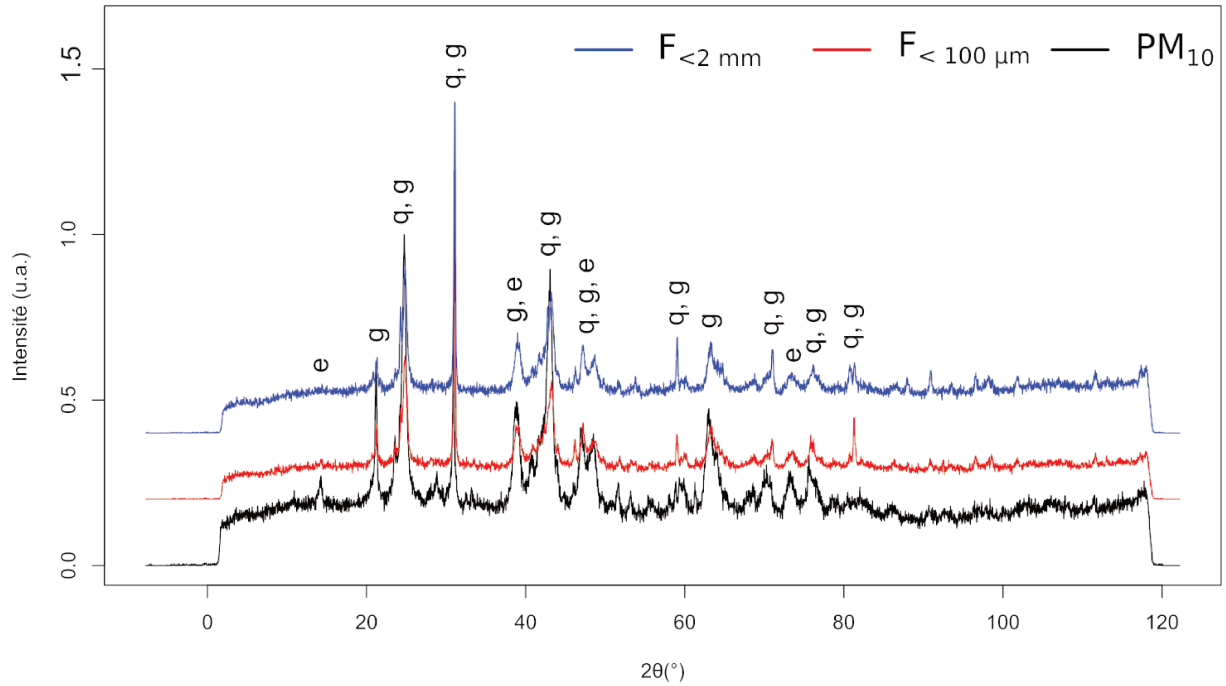


Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.



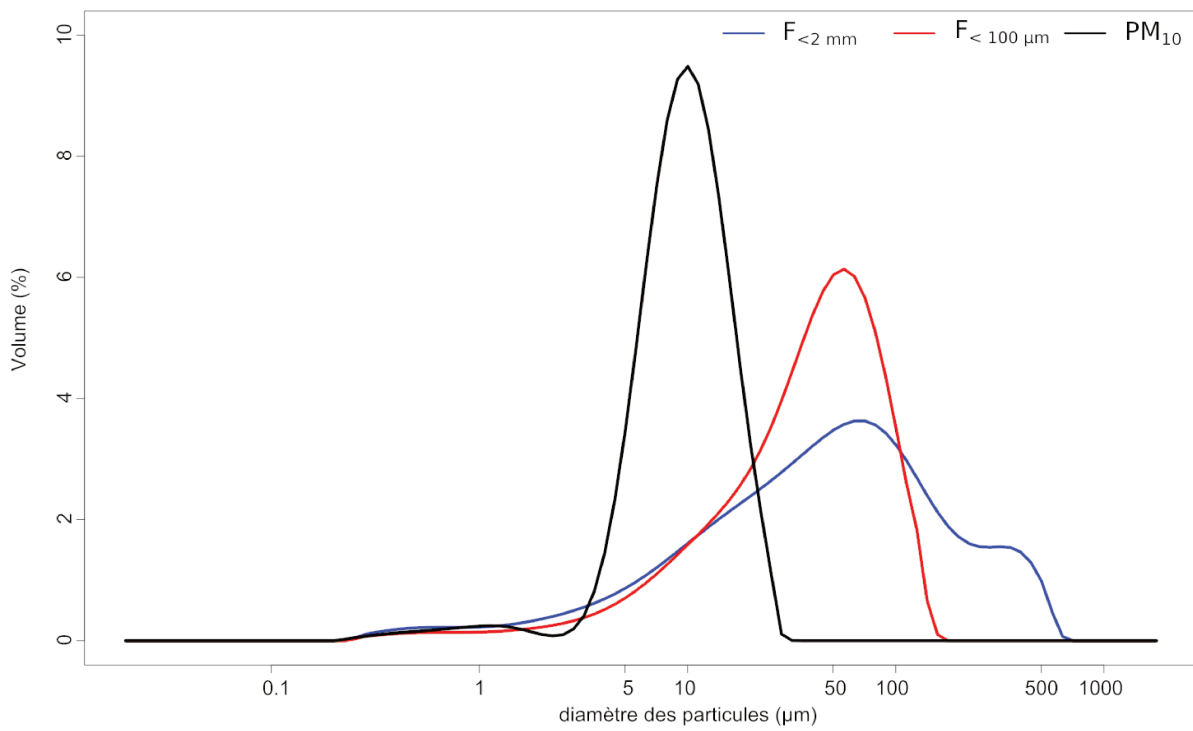
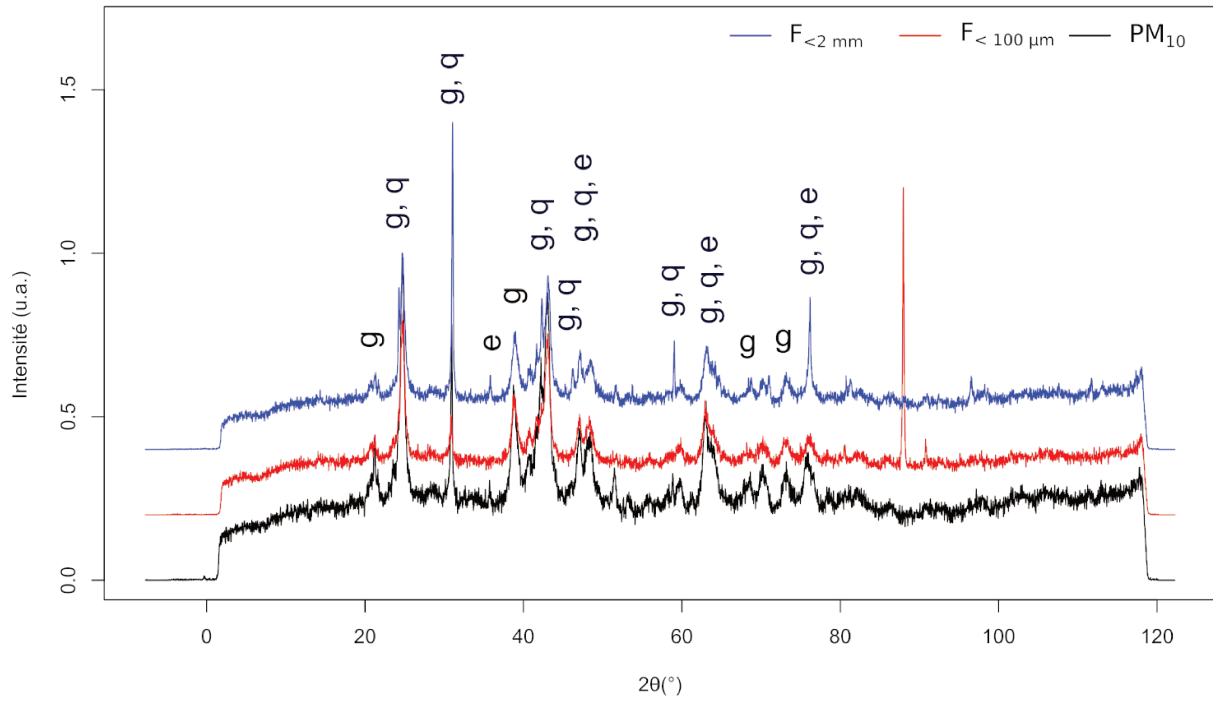
Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

BLA1



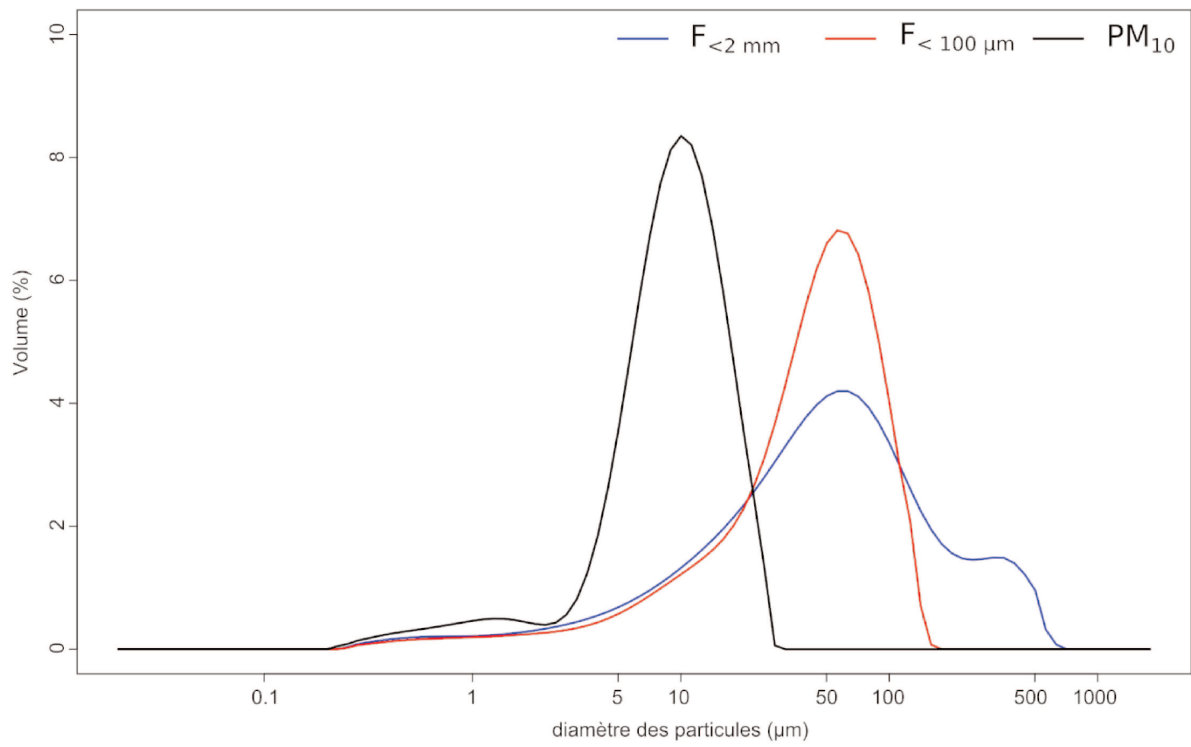
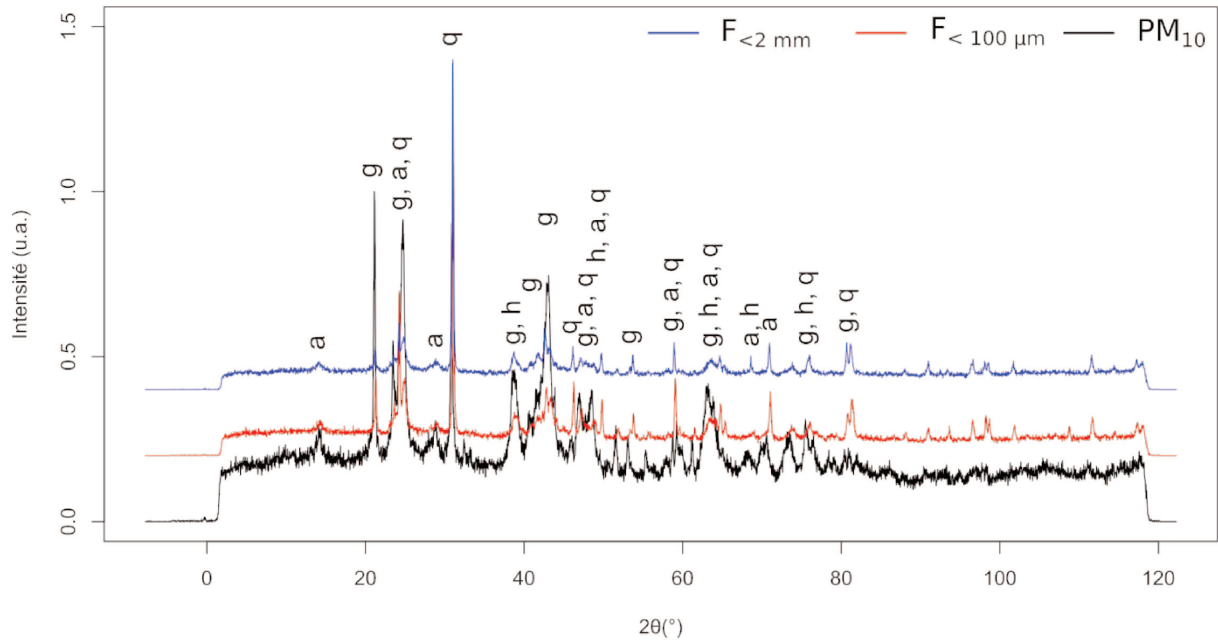
Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométries des échantillons de sols prélevés.

BLA2



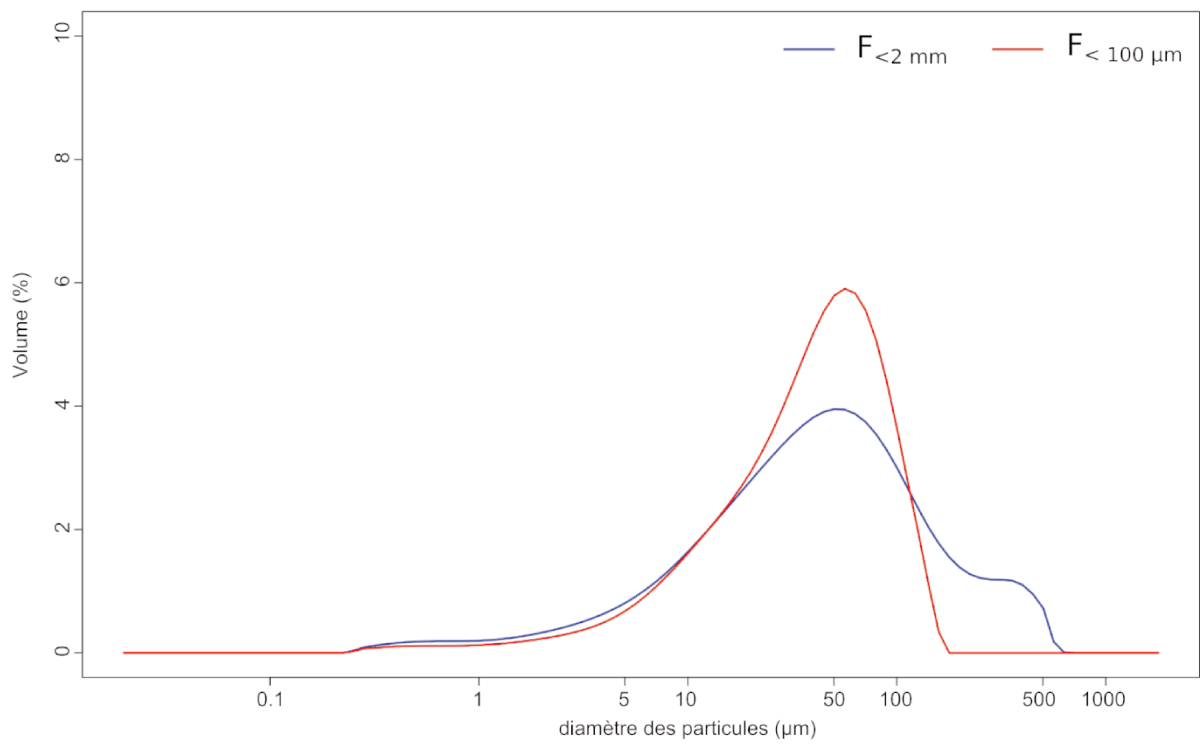
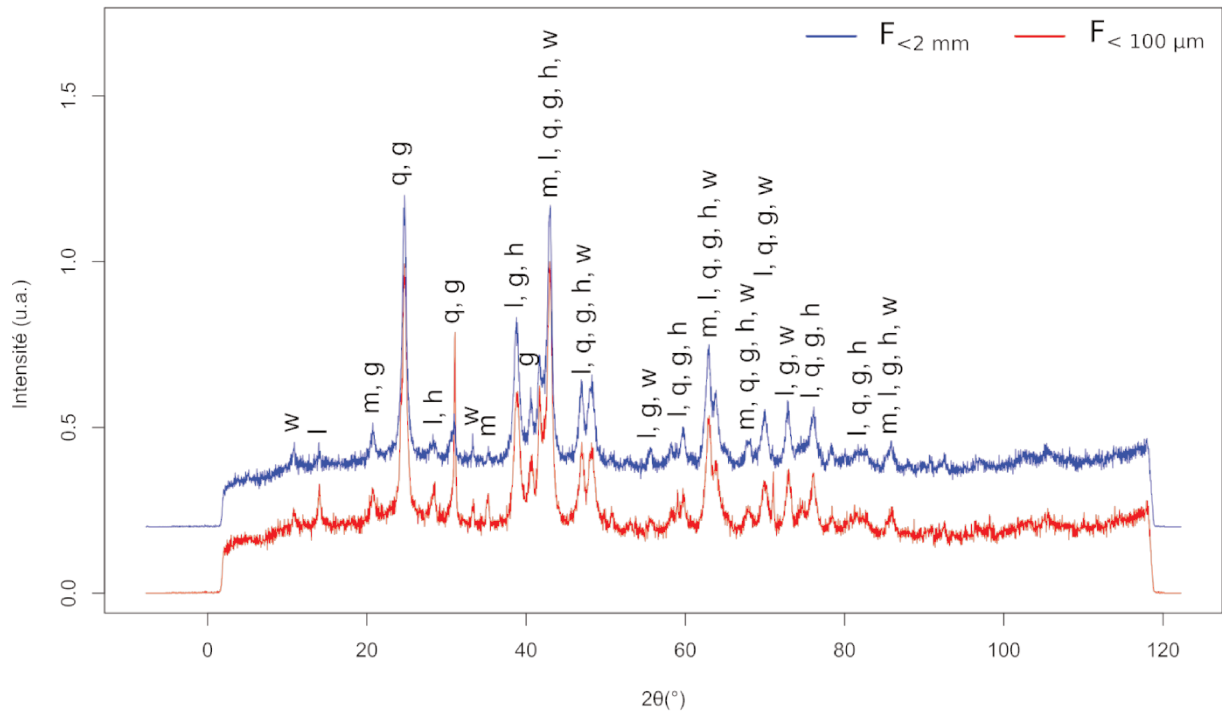
Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

BLA3

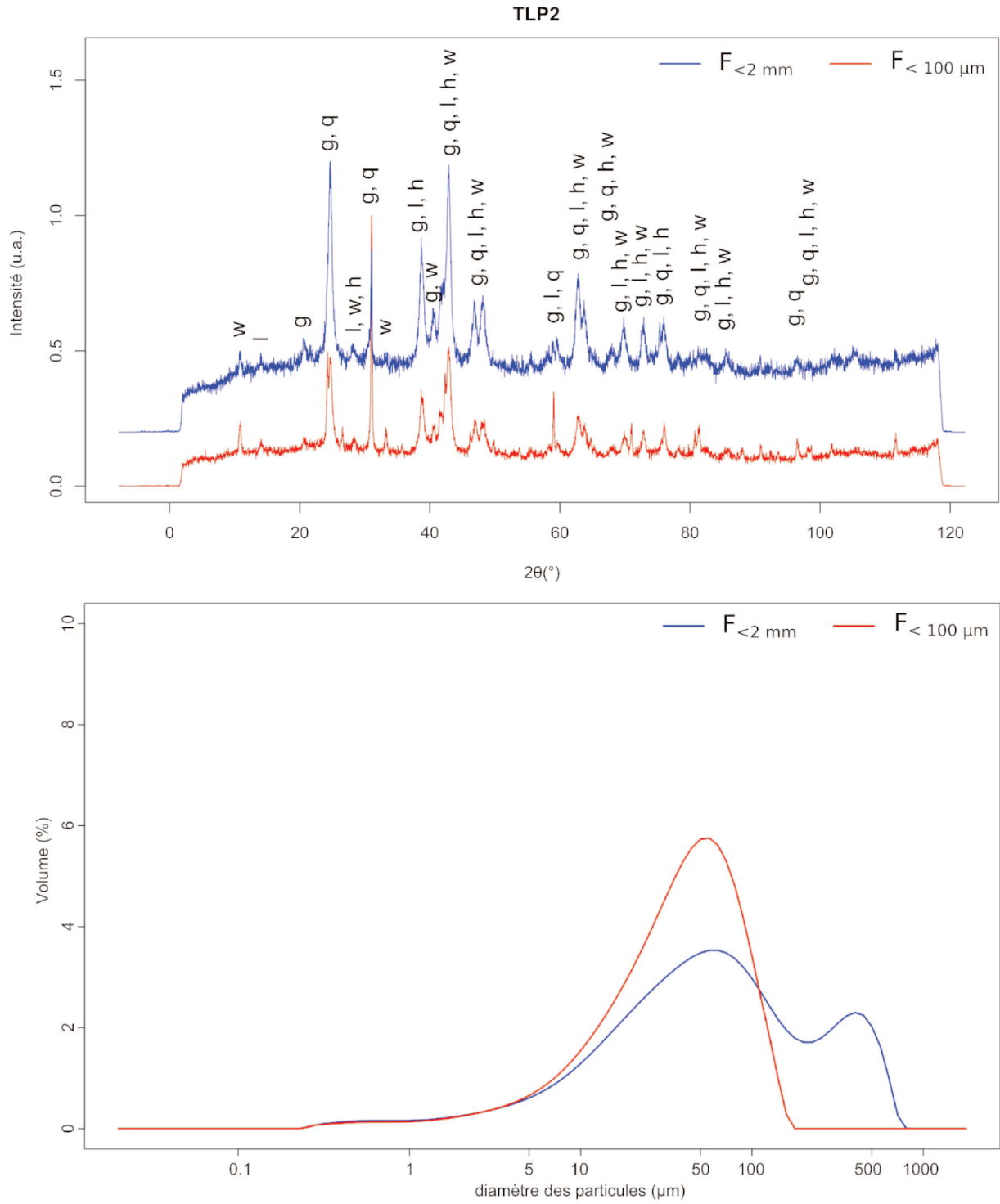


Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

TLP1

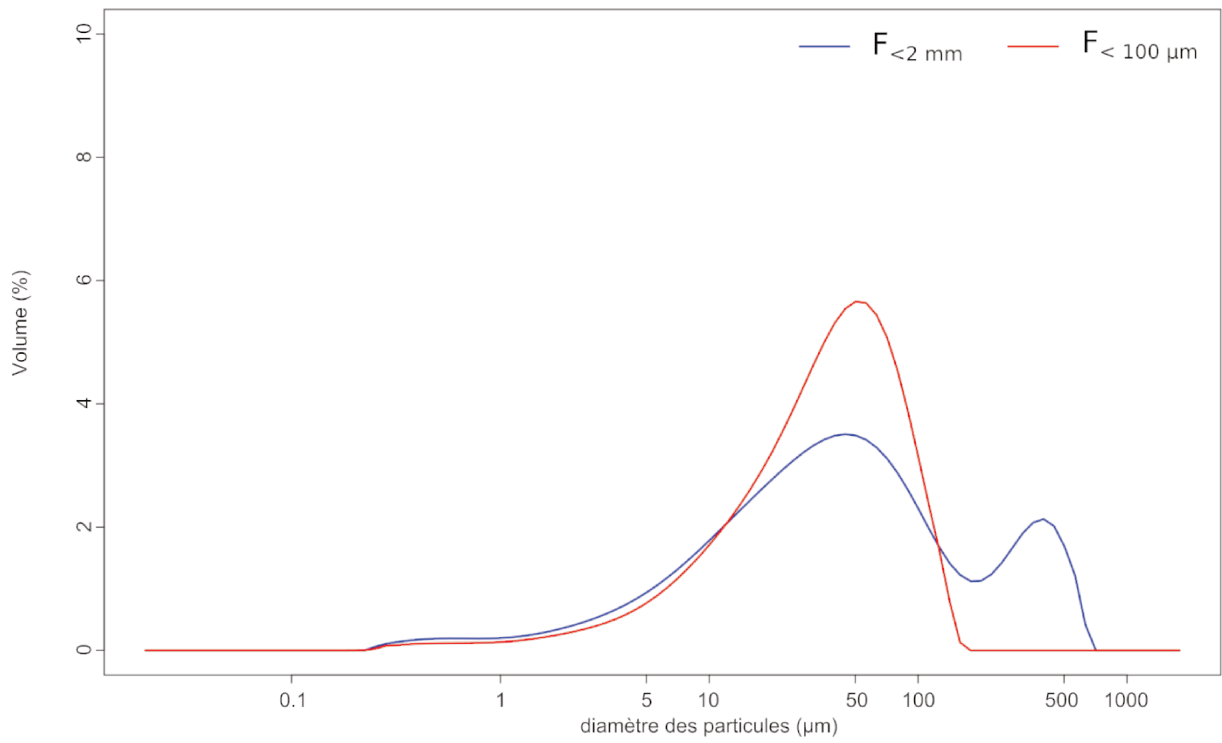
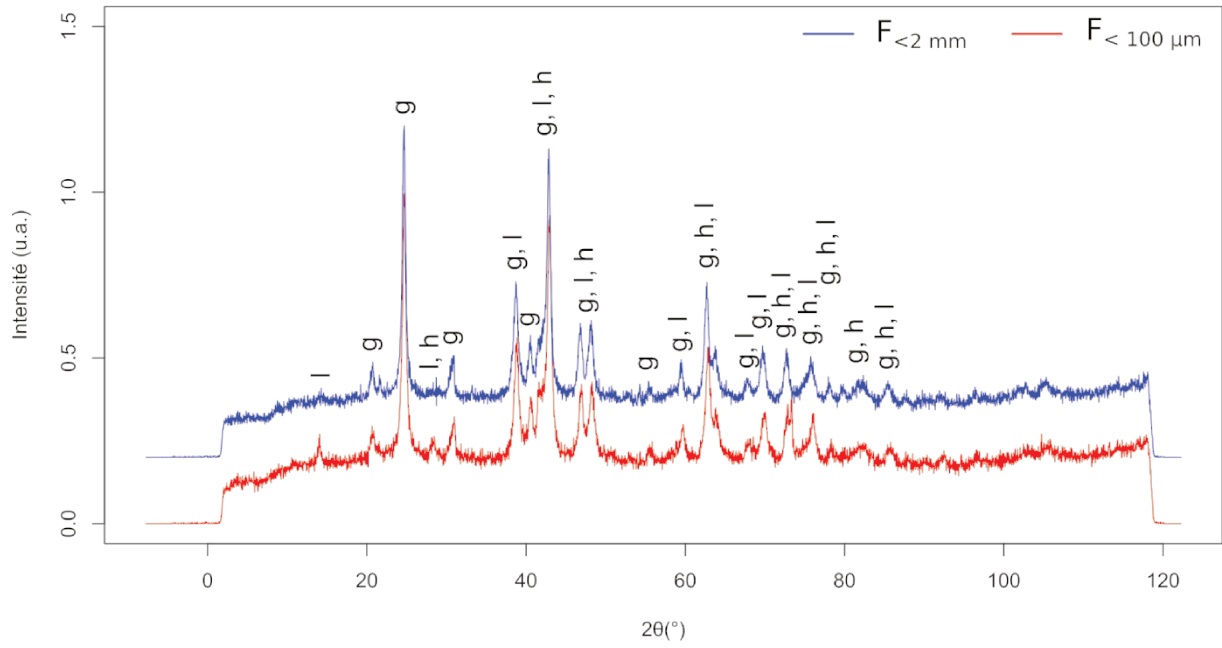


Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.



Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométries des échantillons de sols prélevés.

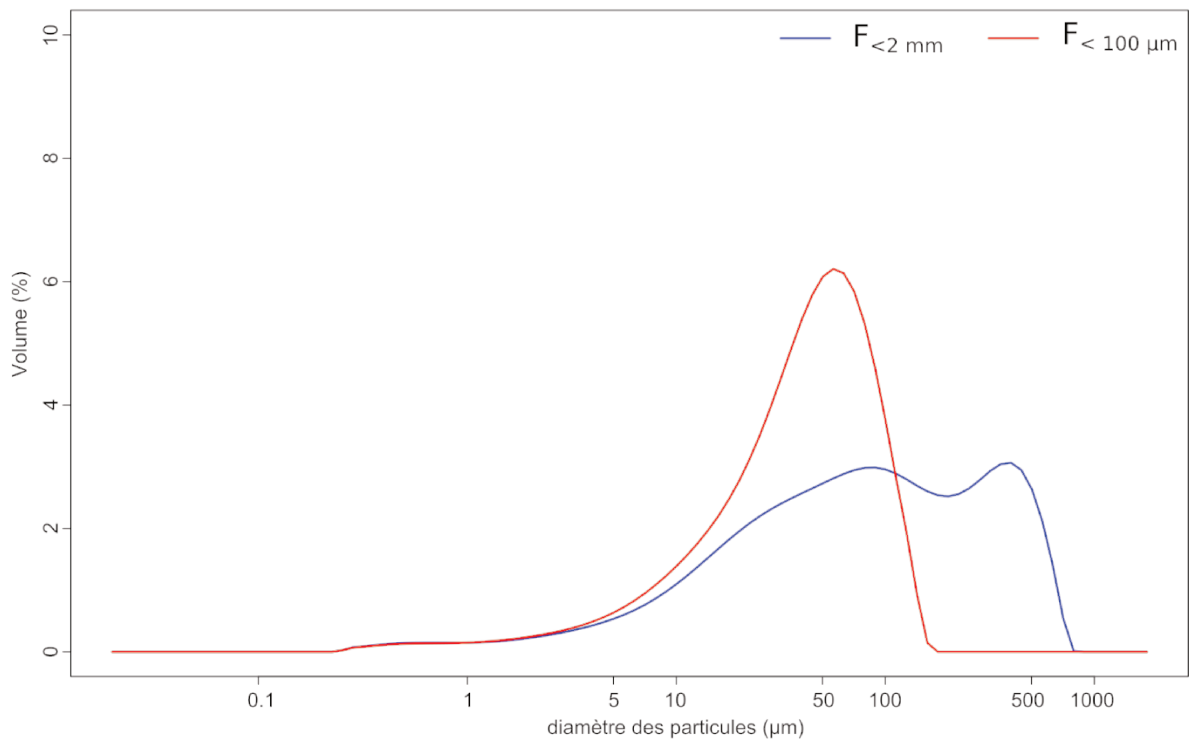
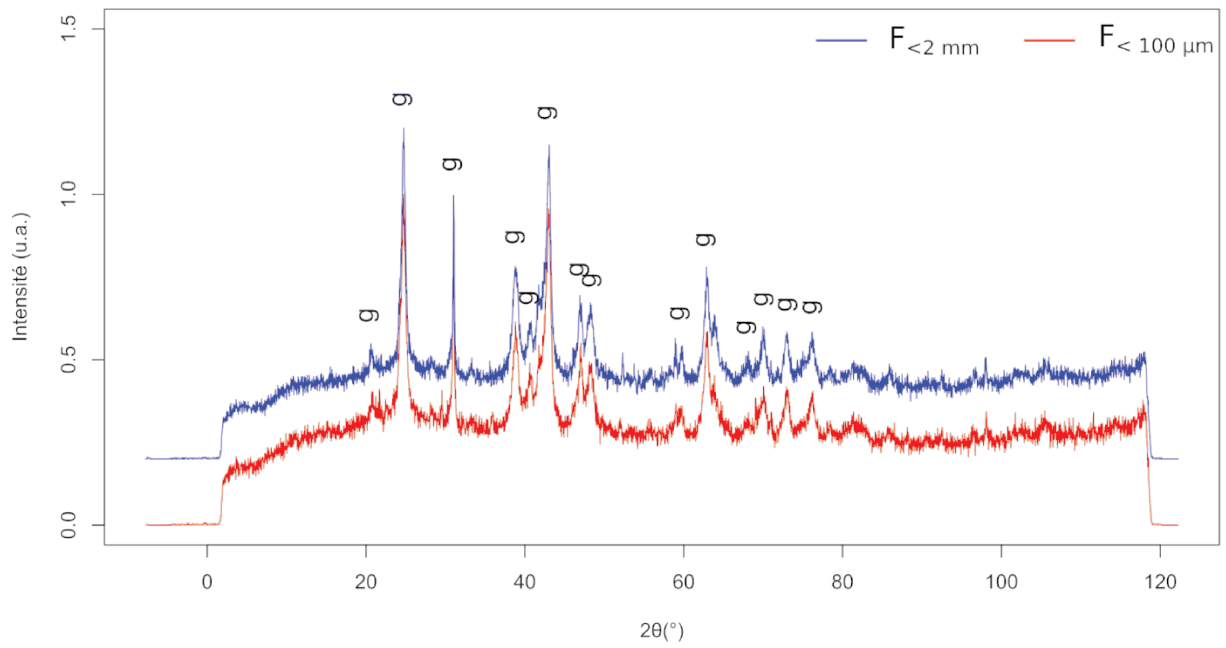
TLP3





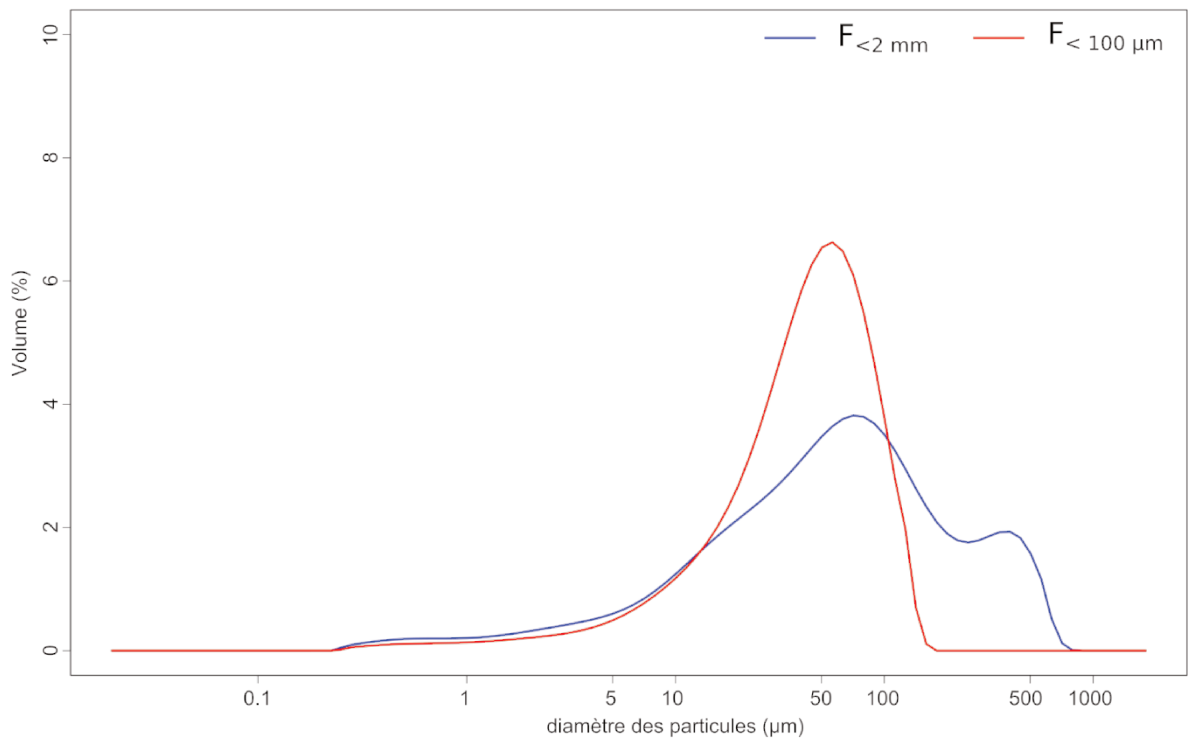
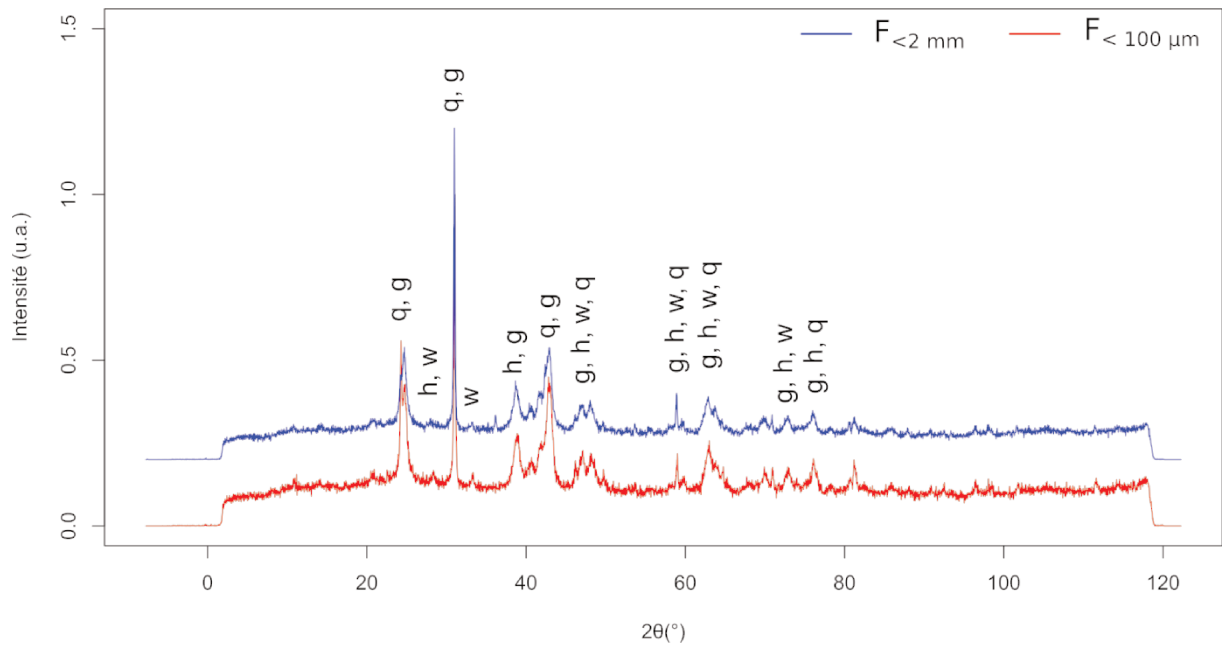
Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

TLKA



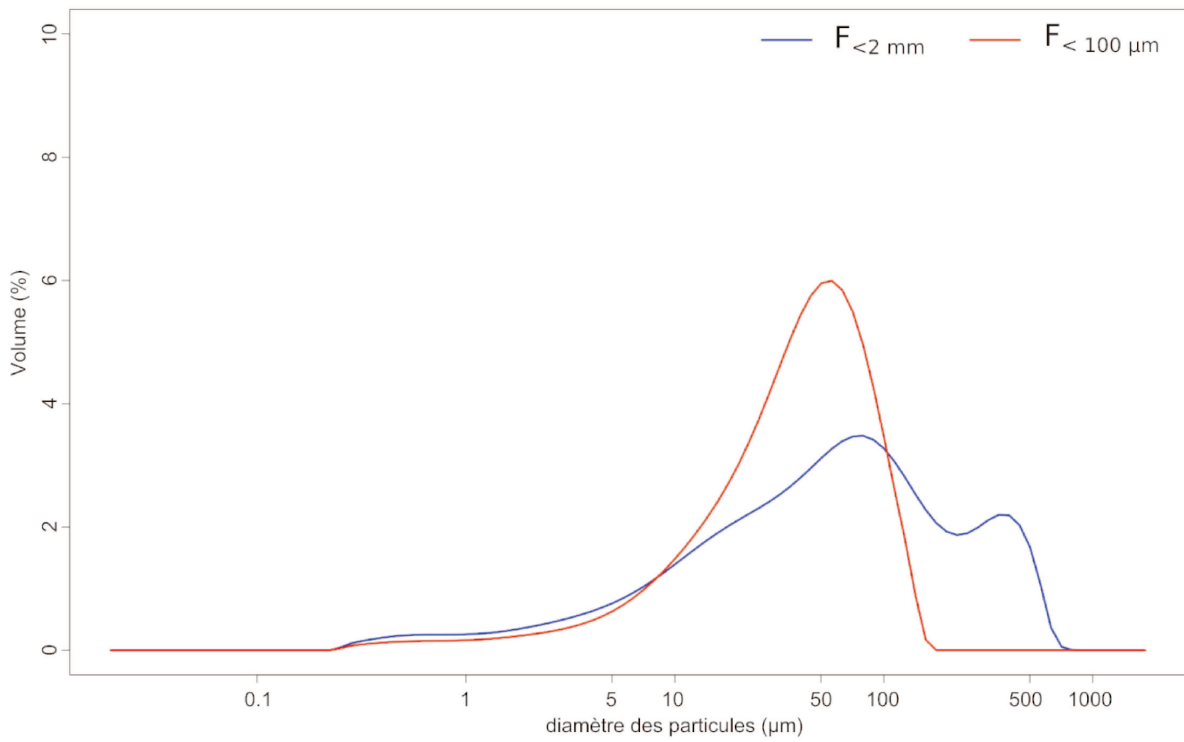
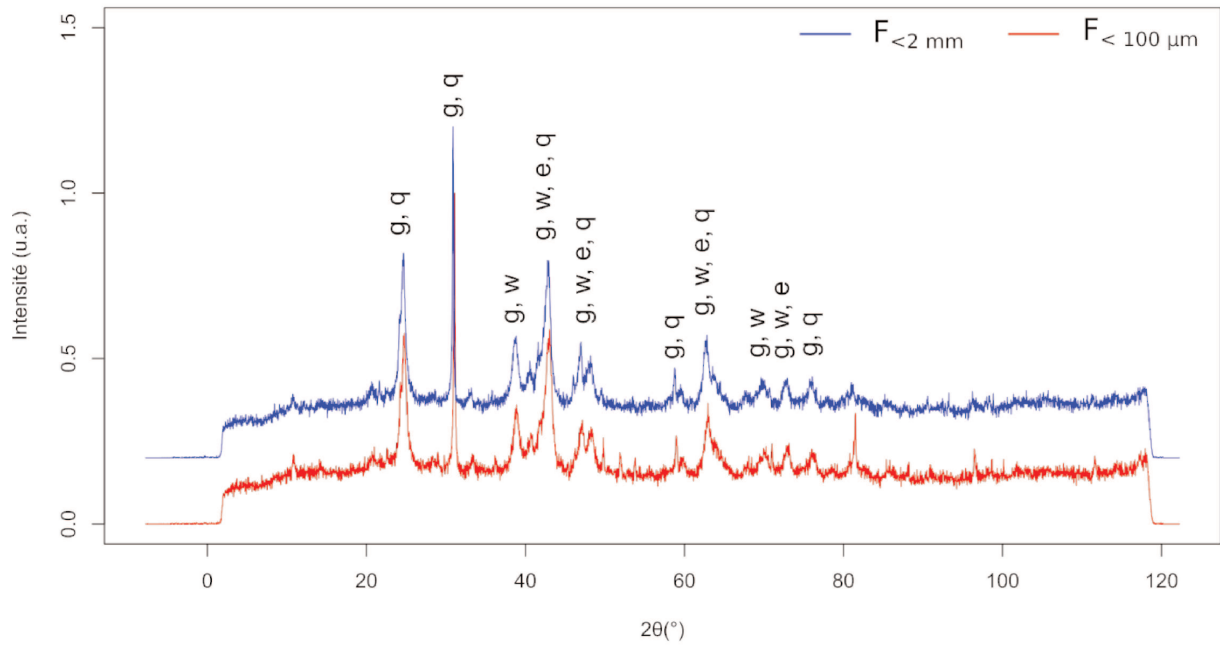
Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

TLKB



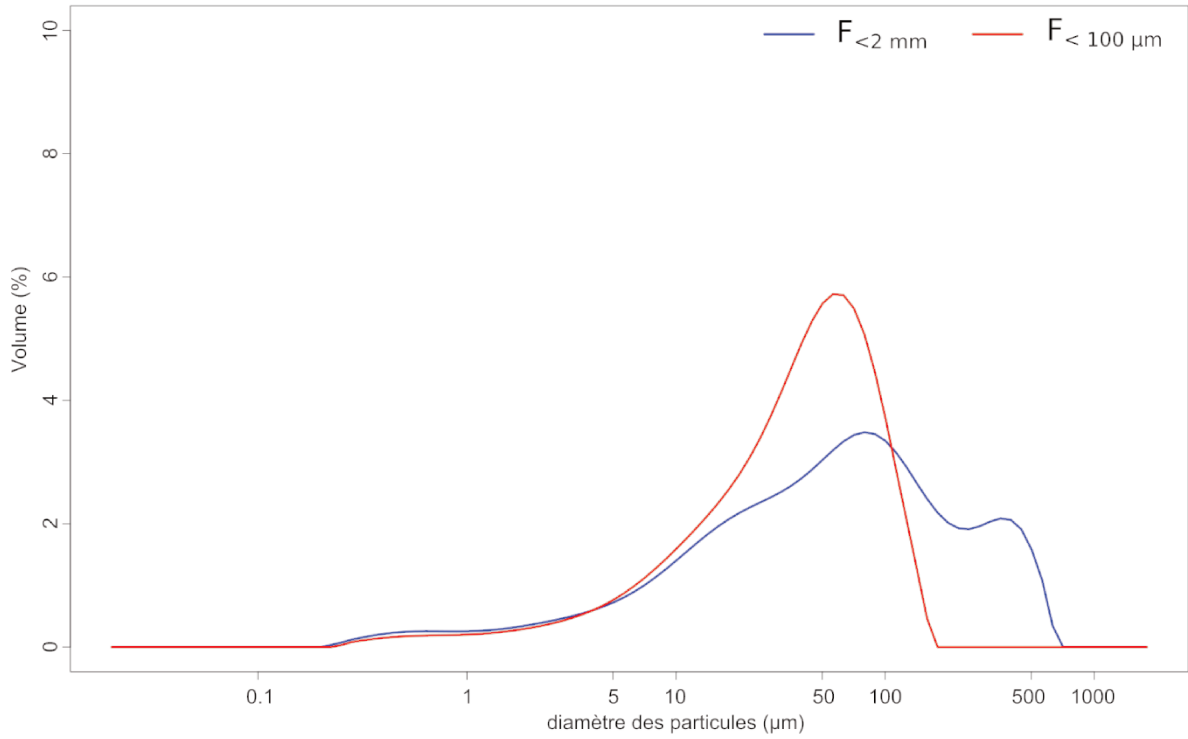
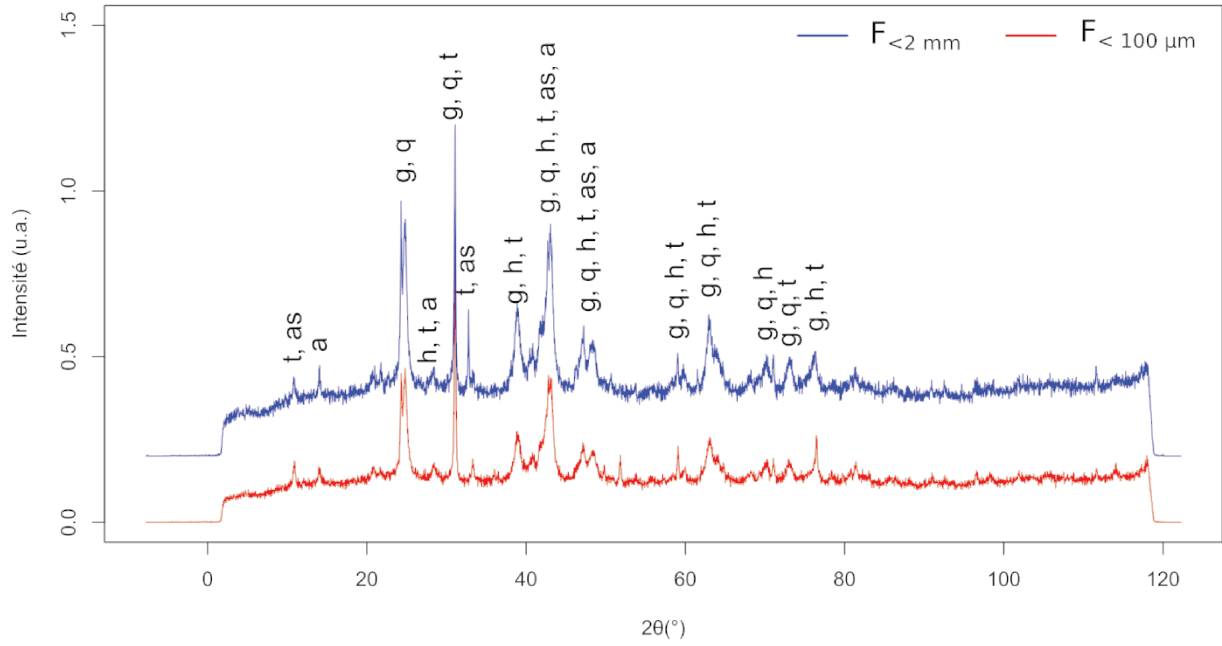
Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

TLKC



Annexe i (suite). Spectres DRX et granulométriques des échantillons de sols prélevés.

TLKD



**Annexe ii. Mesures par ICP-AES des concentrations extraites en Ni, Co et Mn exprimées en mg/kg des extractions cinétiques dans 15 fractions  $F_{<100 \mu m}$  r pour réplicat**

nom	temps	Ni	Co	Mn	nom	temps	Ni	Co	Mn
K-M1	5	3,43	6,22	82,47	K-M1r	5	4,17	7,02	101,41
K-M1	10	7,69	22,01	255,37	K-M1r	10	6,58	14,23	201,01
K-M1	15	6,09	13,31	173,76	K-M1r	15	7,21	17,24	226,79
K-M1	20	8,14	24,04	271,56	K-M1r	20	7,19	19,00	228,70
K-M1	30	8,26	24,37	313,02	K-M1r	30	8,97	25,31	307,39
K-M1	45	12,18	38,34	449,25	K-M1r	45	11,97	37,01	457,08
K-M1	60	13,20	42,77	493,68	K-M1r	60	13,10	41,67	511,93
K-M1	90	6,57	21,99	369,86	K-M1r	90	14,47	50,89	622,15
K-M1	120	16,09	53,56	659,60	K-M1r	120	16,30	55,65	678,14
K-M1	150	17,24	59,67	716,62	K-M1r	150	16,76	60,68	744,93
K-M1	200	13,66	47,58	577,29	K-M1r	200	18,41	63,46	782,44
K-M1	250	20,11	69,22	828,86	K-M1r	250	20,05	68,46	880,86
K-M1	300	20,22	68,88	869,07	K-M1r	300	21,40	71,61	924,97
K-M1	500	24,15	77,92	991,88	K-M1r	500	25,26	80,98	1067,41
K-M1	1440	34,88	87,70	1336,45	K-M1r	1440	34,12	91,43	1271,31
K-M2	5	100,08	1,34	5,14	K-M2r	5	110,30	1,49	6,39
K-M2	10	120,71	1,88	7,96	K-M2r	10	85,17	1,24	5,27
K-M2	15	222,88	4,17	19,09	K-M2r	15	171,55	2,66	11,73
K-M2	20	178,40	3,41	15,77	K-M2r	20	176,87	2,98	13,68
K-M2	30	222,87	4,40	19,42	K-M2r	30	225,46	4,24	20,22
K-M2	45	256,23	5,57	23,46	K-M2r	45	248,81	5,05	22,95
K-M2	60	293,00	6,52	28,12	K-M2r	60	281,56	6,27	28,92
K-M2	90	344,40	8,64	39,15	K-M2r	90	311,18	7,31	34,94
K-M2	120	368,83	9,77	42,72	K-M2r	120	355,19	9,14	43,83
K-M2	150	399,57	11,21	47,18	K-M2r	150	391,24	10,83	52,13
K-M2	200	445,10	13,41	59,09	K-M2r	200	413,24	11,60	56,37
K-M2	250	481,46	15,20	71,28	K-M2r	250	471,73	14,51	70,65
K-M2	300	286,63	9,34	49,27	K-M2r	300	507,66	16,33	79,28
K-M2	500	596,65	21,03	89,07	K-M2r	500	589,52	21,49	104,98
K-M2	1440	814,20	35,20	156,92	K-M2r	1440	784,84	32,16	164,81
K-M3	5	220,37	4,23	25,52	K-M3_r	5	180,62	2,47	15,37
K-M3	10	209,18	3,74	22,49	K-M3_r	10	213,90	3,52	22,35
K-M3	15	236,24	4,62	28,19	K-M3_r	15	229,15	4,35	26,11
K-M3	20	244,82	5,33	29,20	K-M3_r	20	237,44	5,23	31,62
K-M3	30	283,31	7,39	41,75	K-M3_r	30	280,41	7,55	46,67
K-M3	45	250,06	7,51	47,32	K-M3_r	45	305,95	9,83	61,35
K-M3	60	330,49	11,23	68,74	K-M3_r	60	334,41	12,55	77,22
K-M3	90	373,45	15,79	99,94	K-M3_r	90	367,84	16,04	97,62
K-M3	120	394,52	18,31	109,55	K-M3_r	120	331,48	16,34	97,68
K-M3	150	418,52	21,15	130,19	K-M3_r	150	406,38	21,99	131,16
K-M3	200	453,37	25,03	133,31	K-M3_r	200	460,00	27,33	159,91
K-M3	250	473,08	28,11	165,16	K-M3_r	250	495,67	31,38	180,39
K-M3	300	474,75	28,30	164,50	K-M3_r	300	528,93	35,26	200,55
K-M3	500	594,86	41,28	222,70	K-M3_r	500	628,64	46,30	235,15
K-M3	1440	804,28	62,91	224,38	K-M3_r	1440	804,52	63,62	314,57
K-M4	5	21,65	2,99	21,03	K-M4_r	5	18,42	3,60	24,70
K-M4	10	38,19	6,35	42,57	K-M4_r	10	36,57	5,97	39,78
K-M4	15	42,37	8,03	52,66	K-M4_r	15	31,21	6,10	38,55
K-M4	20	50,08	12,14	77,55	K-M4_r	20	31,20	6,70	42,45
K-M4	30	56,65	16,56	103,55	K-M4_r	30	40,53	9,25	58,19
K-M4	45	62,00	21,55	131,12	K-M4_r	45	62,31	19,57	120,76
K-M4	60	68,81	26,93	161,22	K-M4_r	60	66,00	23,92	145,84
K-M4	90	76,89	33,84	197,34	K-M4_r	90	77,68	33,70	198,24
K-M4	120	91,40	46,36	242,95	K-M4_r	120	69,57	34,03	193,70
K-M4	150	81,25	42,06	229,89	K-M4_r	150	57,11	47,16	226,85
K-M4	200	112,58	63,92	326,50	K-M4_r	200	62,79	56,10	258,01
K-M4	250	107,57	61,67	310,35	K-M4_r	250	116,33	67,62	342,86
K-M4	300	117,45	71,89	356,67	K-M4_r	300	121,23	72,67	363,34
K-M4	500	140,76	90,22	433,26	K-M4_r	500	143,90	90,96	436,76
K-M4	1440	202,44	122,14	580,09	K-M4_r	1440	204,06	120,75	578,08
K-M5	5	20,55	4,64	31,62	K-M5r	5	27,54	3,26	24,04
K-M5	10	17,56	5,17	32,35	K-M5r	10	25,37	6,28	41,38
K-M5	15	1,57	0,22	2,56	K-M5r	15	28,76	9,03	58,49
K-M5	20	29,28	10,65	64,98	K-M5r	20	28,39	9,93	61,59
K-M5	30	35,31	15,95	94,32	K-M5r	30	23,15	8,49	49,12
K-M5	45	39,40	21,06	118,89	K-M5r	45	36,39	18,11	102,64
K-M5	60	42,91	25,80	141,49	K-M5r	60	41,55	24,83	136,68
K-M5	90	48,47	33,72	177,11	K-M5r	90	46,73	32,96	173,71
K-M5	120	53,76	42,92	218,24	K-M5r	120	51,18	39,88	204,66
K-M5	150	58,15	50,09	246,80	K-M5r	150	89,92	47,79	247,10
K-M5	200	61,63	55,68	250,28	K-M5r	200	103,64	59,11	295,69
K-M5	250	67,87	64,91	289,82	K-M5r	250	67,84	64,52	290,25
K-M5	300	72,48	71,97	318,03	K-M5r	300	71,74	70,63	314,21
K-M5	500	86,78	93,25	398,50	K-M5r	500	85,93	90,29	389,33
K-M5	1440	131,12	138,91	602,75	K-M5r	1440	129,11	135,04	590,45

**Annexe ii (suite). Mesures par ICP-AES des concentrations extraites en Ni, Co et Mn exprimées en mg/kg des extractions cinétiques dans 15 fractions F<sub><100 µm</sub>. r pour réplicat**

nom	temps	Ni	Co	Mn	nom	temps	Ni	Co	Mn
P-M1	5	26,87	1,22	4,75	P-M1r	5	24,07	0,95	3,08
P-M1	10	33,82	1,60	6,37	P-M1r	10	30,67	1,27	4,53
P-M1	15	30,78	1,44	5,77	P-M1r	15	43,92	2,01	7,88
P-M1	20	39,77	1,98	7,94	P-M1r	20	52,92	2,62	11,03
P-M1	30	43,66	2,16	8,59	P-M1r	30	55,63	2,80	12,12
P-M1	45	55,46	3,16	14,28	P-M1r	45	61,51	3,54	15,88
P-M1	60	71,97	4,99	23,98	P-M1r	60	70,19	4,69	21,98
P-M1	90	77,53	6,04	27,78	P-M1r	90	81,84	6,23	28,45
P-M1	120	90,89	7,24	35,01	P-M1r	120	86,70	6,86	32,71
P-M1	150	95,56	7,97	38,37	P-M1r	150	96,91	8,27	39,81
P-M1	200	104,67	9,55	46,71	P-M1r	200	99,18	8,79	42,75
P-M1	250	113,58	10,80	53,22	P-M1r	250	109,40	10,51	51,62
P-M1	300	122,99	12,29	60,92	P-M1r	300	115,92	11,44	57,30
P-M1	500	137,40	14,54	72,81	P-M1r	500	137,30	14,83	75,32
P-M1	1440	201,46	23,21	121,90	P-M1r	1440	195,30	22,23	116,81
P-M2	5	22,96	1,93	8,98	P-M2r	5	24,27	1,95	9,17
P-M2	10	31,96	3,05	15,73	P-M2r	10	30,17	2,80	14,10
P-M2	15	34,64	3,65	19,15	P-M2r	15	32,99	3,40	17,43
P-M2	20	34,34	3,97	20,38	P-M2r	20	34,71	3,72	19,24
P-M2	30	33,45	3,99	20,15	P-M2r	30	34,26	3,97	20,39
P-M2	45	45,57	6,74	33,83	P-M2r	45	37,22	5,03	23,82
P-M2	60	49,32	7,80	40,20	P-M2r	60	47,44	7,34	37,66
P-M2	90	52,00	9,21	47,33	P-M2r	90	53,03	9,17	46,85
P-M2	120	59,04	11,34	59,01	P-M2r	120	56,63	10,54	54,06
P-M2	150	62,54	12,48	64,55	P-M2r	150	60,97	12,20	63,15
P-M2	200	69,09	14,53	77,12	P-M2r	200	67,36	14,24	75,30
P-M2	250	73,98	16,65	88,90	P-M2r	250	72,20	15,96	86,00
P-M2	300	78,06	18,01	97,61	P-M2r	300	77,40	17,59	95,18
P-M2	500	92,31	22,63	126,13	P-M2r	500	91,22	22,36	127,14
P-M2	1440	131,07	34,00	212,38	P-M2r	1440	130,59	33,79	217,78
P-M3	5	51,73	1,65	4,69	P-M3r	5	55,37	1,83	5,39
P-M3	10	72,76	2,41	7,93	P-M3r	10	78,74	2,68	9,19
P-M3	15	75,47	2,63	9,13	P-M3r	15	86,83	3,13	11,13
P-M3	20	92,45	3,32	12,22	P-M3r	20	103,63	3,83	14,42
P-M3	30	116,41	4,67	18,05	P-M3r	30	121,61	4,98	19,33
P-M3	45	136,37	6,08	23,74	P-M3r	45	139,19	6,52	25,29
P-M3	60	154,06	7,21	28,30	P-M3r	60	159,59	7,85	31,03
P-M3	90	181,58	9,89	39,08	P-M3r	90	197,10	11,45	45,31
P-M3	120	177,77	7,56	23,61	P-M3r	120	219,39	13,98	55,00
P-M3	150	224,03	14,21	56,61	P-M3r	150	244,12	17,00	67,07
P-M3	200	253,21	17,87	70,65	P-M3r	200	277,09	21,08	82,65
P-M3	250	281,62	21,84	85,57	P-M3r	250	303,46	24,55	96,99
P-M3	300	303,37	24,39	96,28	P-M3r	300	323,91	27,77	108,73
P-M3	500	377,82	35,75	139,49	P-M3r	500	403,33	39,63	155,43
P-M3	1440	578,38	67,21	242,56	P-M3r	1440	578,88	68,36	247,93
P-M4	5	41,71	1,49	2,56	P-M4_r	5	48,62	1,71	3,19
P-M4	10	62,21	2,13	4,11	P-M4_r	10	67,64	2,33	4,73
P-M4	15	77,93	2,67	5,73	P-M4_r	15	81,21	2,81	6,31
P-M4	20	89,20	3,09	7,09	P-M4_r	20	88,19	3,08	7,30
P-M4	30	95,59	3,31	7,96	P-M4_r	30	103,94	3,65	9,29
P-M4	45	111,44	4,00	10,51	P-M4_r	45	126,04	4,62	12,81
P-M4	60	130,88	4,98	13,87	P-M4_r	60	142,69	5,54	16,36
P-M4	90	156,45	6,27	18,98	P-M4_r	90	167,53	7,01	22,66
P-M4	120	202,87	12,10	47,58	P-M4_r	120	187,68	8,20	25,83
P-M4	150	200,75	8,88	27,58	P-M4_r	150	216,42	9,92	32,74
P-M4	200	224,07	10,66	35,00	P-M4_r	200	249,33	12,42	43,01
P-M4	250	258,54	13,07	44,01	P-M4_r	250	282,06	14,81	52,48
P-M4	300	283,71	15,12	52,37	P-M4_r	300	301,45	16,63	60,00
P-M4	500	350,17	21,28	78,88	P-M4_r	500	381,35	24,09	93,00
P-M4	1440	554,98	42,82	171,19	P-M4_r	1440	557,98	44,04	181,96
P-M5	5	68,88	3,72	4,23	P-M5_r	5	78,78	4,77	6,44
P-M5	10	82,89	5,12	7,59	P-M5_r	10	100,69	6,33	10,78
P-M5	15	107,33	6,85	12,20	P-M5_r	15	109,85	7,04	12,94
P-M5	20	119,11	7,60	15,20	P-M5_r	20	132,25	9,09	19,99
P-M5	30	127,12	8,57	18,57	P-M5_r	30	142,87	10,71	24,03
P-M5	45	142,57	10,58	24,56	P-M5_r	45	154,75	12,38	29,04
P-M5	60	163,86	14,11	34,63	P-M5_r	60	171,97	15,38	38,33
P-M5	90	186,16	19,07	50,76	P-M5_r	90	190,95	19,44	50,92
P-M5	120	204,26	22,86	61,53	P-M5_r	120	209,56	24,59	66,54
P-M5	150	213,77	25,98	71,01	P-M5_r	150	226,95	28,92	79,38
P-M5	200	235,94	32,77	90,10	P-M5_r	200	246,37	35,98	99,93
P-M5	250	259,73	40,90	113,73	P-M5_r	250	266,32	42,54	117,93
P-M5	300	277,02	47,43	131,63	P-M5_r	300	281,77	48,83	135,24
P-M5	500	328,71	69,52	189,74	P-M5_r	500	333,96	70,94	192,96
P-M5	1440	493,78	146,91	352,20	P-M5_r	1440	483,64	140,56	337,88

**Annexe ii (suite). Mesures par ICP-AES des concentrations extraites en Ni, Co et Mn exprimées en mg/kg des extractions cinétiques dans 15 fractions F<sub><100 µm</sub>. r pour réplicat**

nom	temps	Ni	Co	Mn	nom	temps	Ni	Co	Mn
BR-F1	5	13,32	5,31	67,98	BR-F1r	5	15,59	6,93	85,21
BR-F1	10	16,26	8,55	97,85	BR-F1r	10	17,93	9,95	111,94
BR-F1	15	18,88	11,64	124,45	BR-F1r	15	19,53	12,61	134,52
BR-F1	20	20,64	14,80	153,12	BR-F1r	20	21,30	16,33	166,18
BR-F1	30	22,85	19,45	190,93	BR-F1r	30	22,82	19,89	194,76
BR-F1	45	23,48	22,44	213,67	BR-F1r	45	25,55	26,07	226,80
BR-F1	60	26,02	27,84	239,91	BR-F1r	60	26,63	29,51	252,54
BR-F1	90	28,99	34,67	289,57	BR-F1r	90	27,16	33,26	273,96
BR-F1	120	30,74	39,43	324,30	BR-F1r	120	31,16	40,89	330,70
BR-F1	150	31,97	42,53	341,46	BR-F1r	150	32,30	43,52	346,85
BR-F1	200	34,01	46,80	369,88	BR-F1r	200	34,88	48,34	380,03
BR-F1	250	35,04	48,96	380,61	BR-F1r	250	36,08	50,77	393,50
BR-F1	300	36,60	51,72	396,81	BR-F1r	300	36,38	51,54	397,65
BR-F1	500	37,52	53,45	397,41	BR-F1r	500	39,19	55,67	420,88
BR-F1	1440	46,58	58,64	435,92	BR-F1r	1440	43,16	57,97	427,79
BR-F2	5	1,27	0,25	3,87	BR-F2r	5	1,03	0,21	3,47
BR-F2	10	1,13	0,36	4,69	BR-F2r	10	1,08	0,31	4,27
BR-F2	15	1,17	0,46	5,34	BR-F2r	15	1,16	0,39	4,88
BR-F2	20	1,24	0,53	5,95	BR-F2r	20	1,19	0,45	5,52
BR-F2	30	1,27	0,69	7,16	BR-F2r	30	1,25	0,62	6,80
BR-F2	45	1,34	0,89	8,76	BR-F2r	45	1,34	0,81	8,22
BR-F2	60	1,39	1,08	10,11	BR-F2r	60	1,42	1,04	9,78
BR-F2	90	1,50	1,35	12,19	BR-F2r	90	1,49	1,30	11,64
BR-F2	120	1,56	1,57	13,76	BR-F2r	120	1,65	1,55	13,63
BR-F2	150	1,65	1,72	14,90	BR-F2r	150	1,65	1,68	14,47
BR-F2	200	1,73	1,95	16,37	BR-F2r	200	1,72	1,91	16,02
BR-F2	250	1,85	2,13	17,56	BR-F2r	250	1,80	2,09	17,35
BR-F2	300	1,95	2,32	18,79	BR-F2r	300	1,84	2,22	18,20
BR-F2	500	2,16	2,59	20,57	BR-F2r	500	2,13	2,62	20,58
BR-F2	1440	2,73	3,15	23,64	BR-F2r	1440	2,75	3,13	23,64
P-F1	5	84,46	13,79	184,39	P-F1r	5	113,51	21,43	256,62
P-F1	10	128,10	31,43	351,59	P-F1r	10	126,86	31,19	356,56
P-F1	15	139,30	40,21	437,38	P-F1r	15	134,65	38,04	424,92
P-F1	20	155,31	52,87	583,12	P-F1r	20	147,29	46,93	509,95
P-F1	30	167,61	64,65	672,67	P-F1r	30	167,55	63,55	673,95
P-F1	45	185,22	80,28	798,54	P-F1r	45	191,29	84,24	864,32
P-F1	60	214,21	105,46	1033,76	P-F1r	60	211,69	103,19	1026,76
P-F1	90	246,21	135,42	1278,81	P-F1r	90	252,01	133,53	1281,87
P-F1	120	273,04	160,56	1476,28	P-F1r	120	261,93	151,68	1414,43
P-F1	150	298,75	186,17	1643,63	P-F1r	150	288,20	177,64	1579,63
P-F1	200	341,97	225,81	1944,37	P-F1r	200	308,68	199,48	1724,71
P-F1	250	357,13	244,97	1994,61	P-F1r	250	341,84	231,12	1919,42
P-F1	300	376,55	266,33	2121,41	P-F1r	300	372,09	259,62	2090,15
P-F1	500	432,40	319,43	2400,13	P-F1r	500	425,38	313,38	2368,72
P-F1	1440	533,21	400,19	2651,98	P-F1r	1440	536,04	402,86	2650,17
P-F2	5	42,68	18,75	224,80	P-F2_r	5	42,96	18,40	221,64
P-F2	10	56,23	30,71	333,67	P-F2_r	10	59,28	31,87	345,63
P-F2	15	69,29	45,50	479,22	P-F2_r	15	64,75	38,42	412,88
P-F2	20	76,40	56,01	583,84	P-F2_r	20	68,45	45,50	477,07
P-F2	30	83,53	65,96	676,45	P-F2_r	30	83,77	65,65	673,29
P-F2	45	98,34	90,13	896,47	P-F2_r	45	88,11	77,84	780,39
P-F2	60	114,15	110,71	1108,19	P-F2_r	60	110,09	105,37	1053,85
P-F2	90	135,54	146,54	1427,53	P-F2_r	90	125,37	128,74	1269,66
P-F2	120	149,89	168,47	1612,25	P-F2_r	120	145,62	160,71	1557,63
P-F2	150	157,78	179,29	1690,59	P-F2_r	150	152,84	173,48	1662,29
P-F2	200	187,24	217,59	2035,58	P-F2_r	200	169,23	195,08	1848,12
P-F2	250	200,62	235,73	2180,90	P-F2_r	250	194,59	228,43	2115,24
P-F2	300	214,32	254,19	2296,43	P-F2_r	300	206,91	243,69	2229,38
P-F2	500	243,79	287,91	2456,95	P-F2_r	500	239,57	282,46	2435,86
P-F2	1440	301,25	339,59	2587,16	P-F2_r	1440	296,93	334,70	2575,82
K-F1	5	57,42	15,44	220,54	K-F1r	5	72,47	21,13	290,45
K-F1	10	86,85	31,59	418,22	K-F1r	10	91,97	31,96	412,67
K-F1	15	94,48	37,77	476,08	K-F1r	15	102,27	39,87	501,78
K-F1	20	109,40	49,38	612,36	K-F1r	20	103,91	42,97	536,62
K-F1	30	124,91	61,44	744,86	K-F1r	30	123,44	58,10	700,77
K-F1	45	143,74	76,72	907,42	K-F1r	45	132,82	68,54	807,23
K-F1	60	160,73	93,80	1070,44	K-F1r	60	158,76	89,80	1026,52
K-F1	90	174,93	106,80	1176,37	K-F1r	90	177,07	106,45	1176,14
K-F1	120	201,03	128,20	1378,17	K-F1r	120	199,23	126,55	1364,23
K-F1	150	209,91	136,77	1420,77	K-F1r	150	202,71	132,63	1403,90
K-F1	200	226,55	153,84	1585,57	K-F1r	200	225,27	150,61	1542,55
K-F1	250	238,27	164,89	1638,17	K-F1r	250	240,13	164,42	1634,17
K-F1	300	249,25	174,72	1721,05	K-F1r	300	244,83	170,49	1653,87
K-F1	500	269,05	195,55	1867,34	K-F1r	500	268,39	191,56	1803,98
K-F1	1440	317,89	225,43	2009,81	K-F1r	1440	314,69	222,60	1986,32

**Annexe iii. Mesures par ICP-AES des concentrations extraites en Ni, Co et Mn exprimées en mg/kg des extractions cinétiques dans les PM<sub>10</sub>**

<b>nom</b>	<b>temps</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Mn</b>	<b>nom</b>	<b>temps</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Mn</b>
<b>Poro-A</b>	5	134,16	5,54	11,46	<b>KNS-A</b>	5	268,87	4,19	27,26
<b>Poro-A</b>	10	208,33	8,53	25,90	<b>KNS-A</b>	10	365,31	8,99	63,63
<b>Poro-A</b>	15	257,86	9,00	39,18	<b>KNS-A</b>	15	418,36	13,59	90,18
<b>Poro-A</b>	20	298,90	14,69	51,72	<b>KNS-A</b>	20	462,45	18,62	114,86
<b>Poro-A</b>	30	336,45	15,87	65,67	<b>KNS-A</b>	30	501,12	24,91	138,13
<b>Poro-A</b>	45	378,10	21,45	82,51	<b>KNS-A</b>	45	540,85	29,58	161,53
<b>Poro-A</b>	60	411,16	23,58	96,76	<b>KNS-A</b>	60	573,23	32,73	177,62
<b>Poro-A</b>	90	439,74	28,76	114,87	<b>KNS-A</b>	90	609,43	34,31	198,16
<b>Poro-A</b>	120	524,34	39,55	154,43	<b>KNS-A</b>	120	647,37	40,17	217,15
<b>Poro-A</b>	150	473,64	33,89	131,61	<b>KNS-A</b>	150	659,68	42,48	227,06
<b>Poro-A</b>	200	551,36	41,30	172,20	<b>KNS-A</b>	200	705,09	47,54	231,66
<b>Poro-A</b>	250	587,99	48,54	193,16	<b>KNS-A</b>	250	741,63	49,54	246,82
<b>Poro-A</b>	300	626,80	53,78	211,50	<b>KNS-A</b>	300	751,45	51,12	254,29
<b>Poro-A</b>	500	724,85	68,81	257,58	<b>KNS-A</b>	500	841,85	63,10	297,50
<b>Poro-A</b>	1440	1075,25	121,11	450,31	<b>KNS-A</b>	1440	1141,63	90,36	429,88
<b>Poro-B</b>	5	121,33	3,17	6,15	<b>KNS-B</b>	5	37,65	8,20	58,59
<b>Poro-B</b>	10	205,52	9,10	13,09	<b>KNS-B</b>	10	68,04	3,78	17,10
<b>Poro-B</b>	15	307,22	10,61	21,91	<b>KNS-B</b>	15	53,08	18,59	128,80
<b>Poro-B</b>	20	395,11	12,99	29,53	<b>KNS-B</b>	20	58,27	26,63	152,37
<b>Poro-B</b>	30	486,81	16,41	39,74	<b>KNS-B</b>	30	62,53	34,18	183,31
<b>Poro-B</b>	45	528,72	20,11	46,51	<b>KNS-B</b>	45	64,94	41,57	218,57
<b>Poro-B</b>	60	666,26	23,94	59,45	<b>KNS-B</b>	60	75,09	47,32	245,33
<b>Poro-B</b>	90	755,52	27,66	72,22	<b>KNS-B</b>	90	77,53	59,67	268,29
<b>Poro-B</b>	120	848,61	29,82	83,66	<b>KNS-B</b>	120	87,16	66,37	306,68
<b>Poro-B</b>	150	909,97	32,01	93,72	<b>KNS-B</b>	150	92,15	74,37	335,67
<b>Poro-B</b>	200	921,85	37,44	103,84	<b>KNS-B</b>	200	101,62	82,95	374,79
<b>Poro-B</b>	250	1111,18	44,85	123,25	<b>KNS-B</b>	250	105,50	91,55	404,60
<b>Poro-B</b>	300	1098,69	44,10	130,15	<b>KNS-B</b>	300	114,57	97,85	428,43
<b>Poro-B</b>	500	1213,09	52,48	163,84	<b>KNS-B</b>	500	130,41	116,25	509,60
<b>Poro-B</b>	1440	1850,26	91,35	291,69	<b>KNS-B</b>	1440	200,32	167,19	729,37



## Résumé

Les éléments métalliques sont naturellement présents dans l'environnement mais au-delà d'un certain seuil, variable selon les éléments, ils peuvent s'avérer toxiques. L'augmentation de la pression anthropique liée au développement économique des exploitations minières accroît de façon significative le risque de pollution de l'atmosphère et des écosystèmes par les éléments métalliques. La Nouvelle-Calédonie réunit des conditions optimales pour étudier la dispersion et la caractérisation des particules riches en éléments métalliques dans l'atmosphère. Les terrains altérés des substrats ultramafiques particulièrement riches en éléments métalliques (Ni, Co, Mn, Cr) sont exploités par des mines à ciel ouvert, générant des particules riches en ces éléments. Ce travail s'inscrit dans l'objectif de renforcer les connaissances sur les risques environnementaux liés au transport d'éléments métalliques par voie aérienne.

Deux sources d'émission atmosphériques sont principalement ciblées pour cette étude : les mines à ciel ouvert et les usines de traitement du minerai de nickel. La quantité en métaux potentiellement biodisponibles contenue de ces émissions a été évaluée par extraction cinétique sur les fractions inférieures à 100  $\mu\text{m}$  ( $F_{<100 \mu\text{m}}$ ) et les  $\text{PM}_{10}$  issues de sols ultramafiques. Ces dernières ont permis de mettre en évidence que la part potentiellement biodisponible bien que parfois faibles, représente des concentrations élevées (par exemple entre 2 et 830 mg/kg pour le Ni dans les fractions  $F_{<100 \mu\text{m}}$ ). Les particules issues de sols miniers ont une constante de cinétique plus faible que celle des particules issues de sols forestiers. Les fractions inférieures à 100  $\mu\text{m}$  de sols ultramafiques miniers représenteraient donc des réserves en éléments métalliques plus pérennes que les mêmes fractions issues de sols sous couvert végétal.

Afin d'évaluer la biodisponibilité des  $\text{PM}_{10}$ , une technique de séparation à sec à partir de la fraction  $F_{<100 \mu\text{m}}$  a été développée. Le dispositif est constitué d'un tube en acier inoxydable dans lequel un flux d'azote est imposé induisant le déplacement des particules. La modélisation de ce déplacement, basée sur les connaissances de la mécanique des fluides et de la taille des particules initiales a permis de déterminer les caractéristiques du tube nécessaire à leur séparation granulométrique. Les extractions cinétiques mises en œuvre par la suite sur les  $\text{PM}_{10}$  mettent en évidence des concentrations biodisponibles également élevées (par exemple de 200 à 2300 mg/kg pour le Ni dans les  $\text{PM}_{10}$ ).

La bioindication lichénique, souvent employée pour évaluer la qualité de l'air, a été utilisée afin de mettre au point une méthodologie permettant d'évaluer la dispersion des particules émises par l'activité minière. L'application de méthodes statistiques multivariées novatrices adaptées aux données compositionnelles a permis de calculer, puis de représenter géographiquement, un indice de dispersion d'éléments métalliques liés aux activités minières et métallurgiques. Cette méthodologie pourra être utilisée dans le futur pour guider les réseaux de surveillance dans l'implantation de leurs stations de contrôle.

Mots-clés : Ultramafique, Extraction cinétique, mine, lichens, données compositionnelles, éléments métalliques

Bioavailability estimation of nickel, cobalt and manganese in dust from ultramafic soils and development of a bioindication tool using lichen for dust emitted by mining activities in New Caledonia

## Abstract

Trace metal are naturally present in the environment, but beyond a certain threshold, depending on trace metal, they can be toxic. Moreover, the increase of human pressure due to the economic development of mining has significantly risen the risk of pollution in the atmosphere and ecosystems by trace metal. New Caledonia is an optimal site to study the dispersion and characterization of metallic elements rich particles in in the atmosphere such as Ni, Co, Mn and Cr. Indeed, altered ultramafic soil substrates are particularly rich in trace metal (Ni, Co, Mn and Cr) which are extracted by opencast mining and generating particles rich in these elements. One of the objectives of this work is to improve knowledge about the environmental risk of trace metal dispersion in the atmosphere.

Two main atmospheric emission sources have been selected: opencast mine and nickel metallurgical plant. Kinetic extractions have been used to assess extractability and thus potential bioavailability of Ni, Co and Mn on fine fraction of ultramafic soils, less than 100  $\mu\text{m}$  ( $F_{<100 \mu\text{m}}$ ) and  $\text{PM}_{10}$ . Kinetic extractions highlight that even though the potential bioavailable fraction is sometimes low, their related concentration is quite high (for example Ni extracted from  $F_{<100 \mu\text{m}}$  range from 2 to 830 mg/kg) and therefore not negligible. Moreover, kinetic extractions show that ultramafic  $F_{<100 \mu\text{m}}$  fractions from mining soils represent a more durable reserve in trace metal than the same fraction from forest soils.

In order to estimate the potential bioavailable fraction from  $\text{PM}_{10}$ , a new dry separation device has been developed. The device consists in a stainless steel tube in which a nitrogen flow is imposed, resulting in the displacement of particles. The tube characteristic has been determined considering particle transport, fluid mechanics, and soil sample characteristic. Kinetic extractions performed on  $\text{PM}_{10}$  highlight as for  $F_{<100 \mu\text{m}}$ , a high potential bioavailable concentration (for example a range from 200 to 2300 mg/kg for extracted Ni).

Bioindication using lichens, often used to evaluate air quality, has been used to develop a methodology allowing the evaluation of trace metal dispersion from mining activities. Compositional data analysis, an innovative multivariate statistic method was explored to build a synthetic indicator. Once mapped, the synthetic indicator could assess trace metal dispersion from mining activities. This new approach may provide valuable information for the management and protection of ecosystems, identifying the best sites for the installation of costly filtration units, for continued air quality monitoring.

Keywords: Ultramafic, kinetic extraction, mine, lichens, compositional data analysis, trace metal