



Université
de Limoges



AVRUL
AGENCE POUR LA VALORISATION DE LA
RECHERCHE UNIVERSITAIRE DU LIMOUSIN



GRESE

Groupement de Recherche
Eau Sol Environnement



GéHCO
geosciences.univ-tours.fr



UNIVERSITÉ
FRANÇOIS - RABELAIS
TOURS

Zone
Atelier
LTER FRANCE LOIRE

Projet de Recherche et Développement « METMINES »

CONSEQUENCES DE LA MOBILITE DES METAUX EMIS PAR D'ANCIENS SITES MINIERES SUR LA QUALITE DES SEDIMENTS

Rapport final d'activités - Juillet 2015



Présenté par A. Courtin-Nomade (porteur de projet, Laboratoire GRESE, Université de Limoges)



Ministère
de l'écologie,
du Développement
et de l'Aménagement
durables



agence de l'eau
Loire-Bretagne



l'Europe
s'engage
dans
le bassin de la Loire



ETABLISSEMENT
PUBLIC
LOIRE



PLAN
LOIRE
GRANDEUR NATURE

Établissement public du ministère de l'écologie,
du développement et de l'aménagement durables

SOMMAIRE

Liste des Figures	3
Liste des Tables.....	7
Liste des Abréviations	9
Préambule	11
1 Le projet : les anciennes mines en amont du bassin de la Loire	13
1.1 OBJECTIFS ET FINALITES.....	13
1.2 CHOIX DES SITES D'ETUDE.....	14
1.3 LES OBJETS D'ETUDE.....	16
1.4 LA METHODOLOGIE ET LES OUTILS ANALYTIQUES MIS EN ŒUVRE POUR REPENDRE AUX OBJECTIFS DU PROJET	17
1.4.1 Spéciation solide des porteurs primaires et secondaires d'éléments potentiellement toxiques	18
1.4.2 Spéciation par voie chimique : quantification de la représentativité des phases porteuses	20
1.4.3 Comportement des phases porteuses et bio-essais - Etude à l'interface solution/solide.....	20
1.4.4 Enregistrement de l'évolution des EM au cours du temps : les archives sédimentaires	21
1.5 LABORATOIRES IMPLIQUES ET PLATE-FORMES TECHNIQUES UTILISEES	22
2 Valorisation scientifique	22
2.1 CONGRES INTERNATIONAUX	22
2.2 ARTICLES	30
3 Le district d'Auzelles : bassin versant du Miodet	31
3.1 PRESENTATION GENERALE DU DISTRICT.....	31
3.2 LES STERILES MINIERES : MINERALOGIE ET STABILITE DU PIEGEAGE	33
3.3 SYNTHESE DES RESULTATS OBTENUS SUR LES SEDIMENTS.....	46
3.4 ENREGISTREMENT SEDIMENTAIRE A L'AVAL DU DISTRICT D'AUZELLES	46
4 Le district de Pontgibaud : bassin versant de la Sioule	50
4.1 PRESENTATION GENERALE DU DISTRICT.....	50
4.2 LES RESIDUS MINIERES DU SITE DE ROURE/LES ROSIERS	53
4.2.1 Composition chimique et minéralogique des résidus miniers de Roure	54
4.2.2 Stabilité des phases porteuses.....	61
4.3 LES RESIDUS MINIERES DU SITE DE PONTGIBAUD	63
4.4 LES RESIDUS MINIERES DU SITE DE BARBECOT	68
4.5 SYNTHESE DES RESULTATS OBTENUS SUR LES SEDIMENTS A L'ECHELLE DU DISTRICT DE PONTGIBAUD	72
4.6 ENREGISTREMENT SEDIMENTAIRE A L'AVAL DU DISTRICT DE PONTGIBAUD.....	73
5 Le district de Brioude-Massiac	75
5.1 PRESENTATION GENERALE DU DISTRICT ET SITES D'ETUDE.....	75
5.2 PHASES PORTEUSES : MINERALOGIE DES EM DANS LES RESIDUS MINIERES ET LES SEDIMENTS.....	77
5.2.1 Les résidus miniers	78
5.2.2 Les sédiments.....	80
5.3 LE SITE DE OUCHE.....	84
5.4 SYNTHESE SUR LE DISTRICT DE BRIOUDE-MASSIAC	95
6 Le district du Châtelet : bassin versant du Cher	96
6.1 PRESENTATION GENERALE DU DISTRICT.....	96
6.2 QUALITE DES SEDIMENTS A L'ECHELLE DU BASSIN VERSANT DU HAUT CHER.....	96
6.3 ENREGISTREMENT SEDIMENTAIRE A L'AVAL DU DISTRICT DU CHATELET	99
7 Bibliographie	101

Liste des Figures

Figure 1. Localisation des principaux districts miniers du Massif Central français (Extrait de la carte minière au 1/1 000 000 de la France ; Béziat et al., 1995). Les districts entourés correspondent à ceux étudiés au niveau de ce projet.....	16
Figure 2. Schéma méthodologique employé pour l'analyse des particules de la fraction solide à l'échelle micrométrique.	20
Figure 3. Localisation des haldes par rapport au cours d'eau du Miodet et carte de prélèvements des résidus miniers.	31
Figure 4. Variations qualitatives de la présence de As, Pb et Zr en fonction de la profondeur de la carotte obtenue sur le barrage situé à l'aval du Miodet. Le calage temporel est réalisé à partir des données des crues indiquées par les flèches (données crues http://www.hydro.eaufrance.fr/ à la station Ambert (Dore)) (Courtin-Nomade et al., <i>in prep</i>).	47
Figure 5. Chronique des (a) Concentrations en As, Pb et Zr et (b) facteurs d'enrichissement pour Pb et As (invariant Al) en fonction de la profondeur pour la carotte sédimentaire d'un barrage à l'aval du Miodet.....	48
Figure 6. Localisation des trois sites étudiés (I) Roure, (II) Pontgibaud et (III) Barbecot du district de Pontgibaud et zoom sur la configuration des haldes par rapport aux cours d'eau.	50
Figure 7. Localisation des points d'échantillonnages et configuration du site de Roure/les Rosiers.	54
Figure 8. (a) Cartographie X élémentaire EPMA en fausse couleur de Pb, As, S et Fe montrant la présence de particules d'anglésite et de beudantite ; (b) cartographie X MEB en niveaux de gris sur un agrégat de trois phases arséniées et plombifères, plumbojarosite riche en As (As-Pb-Jrs), goethite (Gt) et anglésite (Ang).	59
Figure 9. (a) Spectres Raman des quelques phases porteuses de Pb et (b) Image MEB-BSE (Pb-Jrs : plumbojarosite, Gt : goethite, Phoshed : phosphohedyphane, Ang : anglésite, Beud : Beudantite, Kt : Kintoreite, Brt : Barytine).....	60
Figure 10. (a) ACP des quatre groupes chimiques identifiés au sein des déchets miniers en fonction de Al, As, Fe, S, Si et Pb ; (b) AD sur toutes les données chimiques en considérant 2 types de déchets, les scories et les stériles.....	60
Figure 11. Résultats de tests de conformité selon le protocole NF EN 12457-2, (24H S/V = 1/10 <2 mm avec de l'eau déionisée, pH 5,6 ~ eaux naturelles). Les normes sur éluat pour As et Pb sont indiquées par la ligne rouge en pointillés.....	61
Figure 12. Concentrations en As et Pb en mg/kg de matière sèche au cours des tests de lixiviation après 1 jour et 1 an en système fermé.	62
Figure 13. Concentrations en As et Pb relarguées en mg/kg de matière sèche et pourcentage remobilisé par rapport aux concentrations totales de ces éléments au bout d'un an à pH2, 5,6 et 8 (3R : scorie, 6R : stériles fins, 8R : hardpan, 10R : stérile grossier) pour les expériences en batch.....	63
Figure 14. Configuration des haldes de mine de Pontgibaud et points de prélèvements réaslisés.....	64

- Figure 15. Granulométrie des stériles miniers prélevés sur le site de Pontgibaud en fonction de la fraction grossière décroissante..... 65
- Figure 16. Image MEB-BSE des principales phases porteuses de As et Pb au sein des stériles miniers du site de Pontgibaud (Ang : anglésite, Bd : Beudantite, Qtz : quartz, Sph : sphalérite, PbJrs : Plumbojarosite, Gal : Galène). 67
- Figure 17. Carte de prélèvements des résidus miniers sur le site de Barbecot et configuration des haldes par rapport à la Sioule. La photo en bas à gauche représente l'exhaure de galerie tapissée d'oxydes de fer..... 69
- Figure 18. Granulométrie des stériles prélevés sur le site de Barbecot en fonction de la fraction grossière décroissante..... 70
- Figure 19. Images MEB des principales phases porteuses de As et Pb (Ang : anglésite, As-Zn-PbJrs : plumbojarosite riche en As et Zn, As-Zn-OxFe : oxyde de fer riche en As et Zn, (Pb,Ba)SO₄ : barytine plombifère). La photo (d) montre une pseudomorphose de galène dont les produits d'altération ont été identifiés par micro-Raman (les points de couleur indiquent la localisation des spectres Raman de même couleur présentés ci-contre). L'analyse en (e) a été réalisée sur un « oxyde » de fer riche en As et Zn. 72
- Figure 20. (a) Concentrations en As, Pb et Zr et (b) facteurs d'enrichissement pour Pb et As en fonction de la profondeur pour la carotte sédimentaire du barrage de Fades Besserve à l'aval du district de Pontgibaud. 74
- Figure 21. Données Core Scanner XRF des variations de As, Pb et Zr avec la profondeur sur la carotte du barrage de Fades Besserve. Le bas de la carotte à 120 cm représente le matériel le plus ancien. Les évènements de crues majeures sont reportés à titre indicatif et les niveaux de référence de datation absolue sont reportés en vert (1986 et 1963) (Courtin-Nomade et al., *in prep*). 74
- Figure 22. Localisation des divers sites étudiés (point rouge) au sein du district de Brioude-Massiac et aperçu de la configuration des haldes par rapport aux cours d'eau locaux. 76
- Figure 23. Géolocalisation des points de prélèvements des sédiments de fond pour la détermination du bruit de fond géochimique à l'échelle du district de Brioude-Massiac (fond Google Earth) (SAV : Sianne, AAV : Alagnon, DAV : Daü, CAV : Céroux, MAV : Marsanges) 81
- Figure 24. (a) Facteurs d'enrichissement pour As, Pb et Sb par rapport à la somme des terres rares CeLaPr et (b) Indices de géoaccumulation calculés pour As, Pb et Sb pour les sédiments des sites étudiés appartenant au district de Brioude-Massiac par rapport au fond géochimique déterminé à l'échelle nationale par la base de données FOREGS (FO : Fournial, OU : Ouche, LA : Les Anglais, LB : La Bessade)..... 81
- Figure 25. (a) Facteurs d'enrichissement pour As, Pb et Sb par rapport Al pris comme invariant et (b) Indices de géoaccumulation calculés pour As, Pb et Sb pour les sédiments des sites étudiés appartenant au district de Brioude-Massiac par rapport au fond géochimique déterminé à l'échelle de chacun des bassins versants (FO : Fournial – BV Sianne, OU : Ouche – BV Alagnon, LA : Les Anglais – BV Daü, LB : La Bessade – BV Céroux). 82
- Figure 26. Indices de géoaccumulation calculés pour As, Pb et Sb pour les sédiments des sites étudiés appartenant au district de Brioude-Massiac par rapport au fond géochimique déterminé à l'échelle de chacun des bassins versants comparés à ceux obtenus sur les

précipités d'exhaure de galerie du site du Fournial (5FO) et de Ouche (2OU) (FO : Fournial – BV Sianne, OU : Ouche – BV Alagnon, LA : Les Anglais – BV Daü, LB : La Bessade – BV Céroux).	82
Figure 27. Indices QSm calculés pour les sédiments des divers sites du district de Brioude-Massiac. La ligne rouge en pointillés indique le seuil de 0,5 (FO : Fournial, OU : Ouche, LA : Les Anglais, LB : La Bessade ; les échantillons 2OU et 5FO sont des sédiments d'exhaure correspondant à des précipités ocre).....	83
Figure 28. Localisation de l'ancienne mine du Châtelet et carte de prélèvements des sédiments sur le bassin versant du Haut-Cher	96
Figure 29. Granulométrie des échantillons prélevés à l'échelle du bassin versant du Haut Cher dans le périmètre du site du Châtelet. Les points « Thaury » et « Gué Sellat » sont localisés à l'amont du site ; tous les autres échantillons ont été prélevés à l'aval.	98
Figure 30. Evolution des concentrations en As et Zr sur la période 2012-2001. Les évènements de crues sont reportées à titre indicatif (données crues http://www.hydro.eaufrance.fr/ à la station Chambon-sur-Voueize (Tardes)).....	99
Figure 31. Facteurs d'enrichissement pour As pour l'enregistrement sédimentaire du lac de barrage à l'aval des anciennes haldes du Châtelet. Les lignes en pointillés indiquent les niveaux de pollution modéré et élevée.	100

Liste des Tables

Table 1. Analyses réalisées sur les déchets miniers du district d'Auzelles. Les zones en grisé indiquent que les analyses n'ont pas été réalisées soit parce qu'elles n'étaient pas pertinentes ou applicables, soit par manque de matériel.....	32
Table 2. Comparaison des caractéristiques géochimiques et physiques des trois districts étudiés.* stériles + scories.....	51
Table 3. Outils analytiques mis en œuvre pour l'identification des phases porteuses d'EM au sein des résidus miniers sur site de Roure/les Rosiers.	53
Table 4. Résultats des analyses DRX des échantillons de scories et grès.....	55
Table 5. Résultats des analyses chimiques par ICP-MS/ES (moyenne, min, max) pour les éléments majeurs et traces d'intérêt concernant les échantillons de scories, grès (hardpans) et stériles prélevés sur le site de Roure/les Rosiers.....	56
Table 6. Résultats des analyses DRX des échantillons de stériles	57
Table 7. Analyses réalisées sur les stériles miniers du site de Pontgibaud.	64
Table 8. Résultats des analyses chimiques par ICP-MS/ES (moyenne, min, max) pour les éléments majeurs et traces d'intérêt concernant les échantillons de Pontgibaud et de Barbecot.	66
Table 9. Identification par DRX des minéraux des stériles du site de Pontgibaud	68
Table 10. Récapitulatif des analyses de caractérisation des déchets miniers du site de Barbecot.	70
Table 11. Analyses DRX de quelques stériles de Barbecot	71
Table 12. Récapitulatif des analyses chimiques et minéralogiques réalisées sur le matériel du district de Brioude-Massiac (LB : La Bessade, LA : Les Anglais, MS : Marsanges, OU : Ouche, LC : La Chassagne, Fr : Freycenet, Fo : Fournial).	77
Table 13. Compositions chimiques (ICP-MS/ES) (moyenne, min et max) des scories et stériles prélevés sur les sites d'étude du district de Brioude-Massiac	79
Table 14. Composition minéralogique des résidus miniers des sites d'étude du district de Brioude-Massiac.	80
Table 15. Compositions chimiques moyennes des échantillons prélevés à l'amont du Châtelet représentant le bruit de fond géochimique local et des échantillons prélevés à proximité ou à l'aval des haldes. Les facteurs d'enrichissement (FE) sont calculés à part du BF local et de la base de données FOREGS.....	97

Liste des Abréviations

AELB : Agence de l'Eau Loire Bretagne

ALS : Advanced Light Source

DRX : Diffractions des Rayons X

E.M. : Éléments Métalliques

EM : Eléments métalliques

EPL : Etablissement Public Loire

EPMA : Electron Probe Micro-Analysis ou microsonde électronique

FE ou EF: Facteur d'Enrichissement

FEDER : Fond Européen de Développement Régional

MEB : Microscope Electronique à Balayage

μ -SXRD : micro-Scanning X-ray diffraction ou micro-diffraction de rayons X à balayage

TR : Terres rares

XRF : Fluorescence de rayons X (X-ray fluorescence)

Préambule

Le projet METMINES a été rendu possible grâce aux supports financiers de l'Agence de l'Eau Loire Bretagne (AELB) et de l'Etablissement Public Loire (EPL) via le plan Loire Grandeur Nature financé par un fond FEDER. Ce projet a débuté au 01.10.2011 et s'est achevé au 31 Juillet 2015.

Une thèse de doctorat (Dr. S. Ghorbel, 2012 -2015), un stage post-doctoral de 3 mois (M. Vítková, avril à juin 2015), deux stages de master 2 recherche – M2R (B. Poaty, 2013 et T. Waltzing, 2014) et un stage de licence 3 (S. Merel, 2015) ont contribué à ce travail. Les résultats obtenus lors des stages sont intégrés au présent rapport. Les résultats obtenus dans le cadre de ce projet ont été présentés à l'occasion de congrès internationaux et sont en cours de publication (cf § 2 Valorisation des résultats).

1 Le projet : les anciennes mines en amont du bassin de la Loire

1.1 Objectifs et finalités

Drainé dans ses parties nord et centre par la Loire et ses affluents, le Massif central est la plus importante des régions minières françaises. Les exploitations, actives pour certaines jusqu'à la fin du XX^{ème} siècle, ont laissé des quantités de déblais (haldes) riches en éléments métalliques (EM) potentiellement toxiques. Une partie, mobilisée par les agents d'érosion, parvient sous forme dissoute ou particulaire jusqu'aux rivières. Le travail proposé vise à comprendre l'impact des sites miniers localisés en tête de bassin versant, sites réputés exempt de polluants, sur la contamination en éléments métalliques par l'identification des processus de remobilisation et la déconvolution de l'apport anthropique par rapport au bruit de fond géochimique naturel.

L'objectif principal de ce travail était d'identifier les sources de plusieurs éléments métalliques potentiellement toxiques (EM : As, Cu, Cd, Pb, Sb, Zn) présents en grandes quantités dans les haldes. Il s'agissait notamment de discriminer les apports d'origine anthropique, liés aux activités minières, de ceux liés aux fonds géochimiques anormaux identifiés sur différents bassins versants (Alagnon, Céroux, Dore, Sénouire, Sioule...) de la partie amont du bassin de la Loire (Massif Central).

Les objectifs de l'étude ont ainsi été définis :

Objectif 1 : identifier les origines des EM et déterminer les assemblages minéralogiques au niveau des sites étudiés (**détermination de la spéciation solide**)

Objectif 2 : déterminer la stabilité des différentes phases porteuses primaires (source) ou authigènes (secondaire ou tertiaire) et identifier leur rôle dans la rétention des EM au cours du temps

Objectif 3 : caractériser les processus d'atténuation naturelle des EM par redistribution au sein de néo-formations dans les environnements miniers et évaluer la part de limitation naturelle des risques liés à la mobilité des EM au sein des sédiments

Objectif 4 : évaluer le transport des EM vers les sédiments et les sols. Les sédiments, lors de leur déprise au moment des crues, des vidanges...deviennent des sources supplémentaires et un mode de diffusion de la contamination du milieu naturel en aval des sites miniers.

La détermination de la spéciation solide est un volet essentiel dans cette étude car c'est d'elle que dépend la toxicité d'un élément, sa mobilité et la réactivité d'une « phase », au cours de l'altération. La caractérisation de la spéciation a été réalisée en couplant des méthodes physiques conventionnelles et des techniques sensibles et fines, permettant des analyses à l'échelle micrométrique (diffraction de rayons X, microscopie électronique, microspectrométrie Raman, sources à rayonnement synchrotron...). Des techniques de spéciation chimique par fractionnements chimiques (extractions sélectives ou séquentielles) ainsi que des tests de lixiviation en conditions contrôlées ont été employés pour conforter les résultats de la caractérisation physique dans l'évaluation de la stabilité des phases piégeant les EM pour définir un potentiel de remobilisation dans les haldes minières.

L'étude a porté sur les résidus miniers (stériles ou scories) de divers sites situés dans ou à proximité des districts miniers sus-mentionnés et sur des sédiments de fond ou sous forme de carotte, conjointement avec le projet MetOrg de l'Université de Tours. Ces résultats

rendent compte de la remobilisation des EM vers le système hydrographique et doivent permettre d'aider à la gestion du milieu naturel et son aménagement.

La caractérisation des zones sources a permis de mieux comprendre les mécanismes de relargage par l'intermédiaire des sédiments entraînés à l'aval. De plus les sédiments sont souvent retenus temporairement par des ouvrages anciens (seuils, ponts, digues, barrages à l'aval de sites miniers...) et sont donc des zones de stockage secondaire d'EM. Le projet proposait d'analyser la capacité de rétention des EM dans ces sédiments stockés et, de la même manière que pour les haldes, leur potentiel de relargage vers l'aval. Cet objectif a été motivé par la problématique de gestion de tels ouvrages dans le cadre du Grenelle de l'Environnement, de même que la gestion décennale des sédiments de vidange des barrages. Enfin il s'agissait de déterminer les processus d'altération physico-chimiques affectant les sources de plusieurs EM (As, Cu, Cd, Pb, Sb, Zn) fréquents en contextes miniers dans des conditions environnementales et des contextes divers pour estimer leur évolution dans le temps.

Pour cela le projet s'est attaché plus particulièrement aux sites situés sur les bassins versants de **l'Allier, de la Dore et de la Sioule** avec, pour les deux derniers bassins, l'existence de barrages dont les remplissages sont constitués pour partie de sédiments potentiellement impactés par les activités minières amont depuis plus d'un siècle.

Les sédiments lors de leur reprise au moment des crues, des vidanges, peuvent participer à la diffusion de la pollution par leur déstabilisation pouvant entraîner le relargage des métaux et métalloïdes vers la fraction dissoute. Les questions relatives au compartiment sédimentaire des rivières dans ces contextes étaient :

Objectif 5 : Les **sédiments**, dont ceux accumulés au niveau des barrages, permettent-ils un **stockage efficace et stable** sur le long terme des EM ? Dans le cas des sédiments de barrage, la vidange de ces ouvrages ne risque-t-elle pas de favoriser la remobilisation de ces EM sous l'effet des variations des conditions physico-chimiques (e.g. sédiments stockés en conditions anoxiques mais soumis aux conditions atmosphériques oxydantes lors des vidanges, estimation du fonctionnement des strates dans la colonne sédimentaire, etc) ?

Objectif 6 : Y-a-t-il **remobilisation/déstabilisation des EM** aux cours d'évènements de type **crues** depuis les sédiments et les MES ?

Objectif 7 : Peut-on évaluer la **dangerosité des EM vis-à-vis du biota** (à l'aide des tests d'écotoxicité) ?

Le projet devait travailler **en priorité** sur les deux bassins versants concernés par la problématique d'activités minières en amont des barrages à savoir les bassins versants de la Sioule et de la Dore.

1.2 Choix des sites d'étude

Le choix des sites a été motivé par les études antérieures réalisées au sein du GRESE sur des sites différents mais appartenant à ces bassins versants et conforté par l'inventaire réalisé par GEODERIS en 2010. GEODERIS, groupe d'intérêt public mixte BRGM-INNERIS, a établi 31 fiches de sites, hiérarchisés selon le risque environnemental qu'ils représentent, ces 31 sites étant déjà considérés comme sites à risque environnemental majeur en région Auvergne. Parmi ces 31 sites, Roure, Barbecot (tous les deux appartenant au bassin versant de la Sioule, district de Pontgibaud), Auzelles (bassin versant du Miodet, sous-affluent de la Dore, district

d'Auzelles) et Ouche (Bassin versant de l'Alagnon, district de Brioude-Massiac) sont répertoriés comme les quatre premiers sites à risque dans cette région.

Ainsi quatre principaux districts ont été sélectionnés pour ce projet (Figure 1) :

- le district plombo-argentifère de Pontgibaud (production de Pb : 50 000t) appartenant au bassin versant de la Sioule, au niveau duquel trois sites ont été étudiés
 1. les Rosiers/Roure,
 2. Pontgibaud,
 3. Barbecot.
- le district plombo-argentifère d'Auzelles (production de Pb : 6 000t) localisé au niveau du bassin versant du Miodet
- le district à antimoine de Brioude-Massiac (production de Sb pour l'ensemble du district : 33 350t) avec les sites de :
 1. Ouche,
 2. La Chassagne,
 3. la Bessade,
 4. Freycenet,
 5. Osfonds,
 6. Les Anglais,
 7. Fournial,
 8. Marsanges

Le district de Brioude-Massiac comprend plusieurs bassins versants et ceux étudiés sont ceux de l'Alagnon (1), le Céroux (3), le Daü (6), la Sianne (7) et le Marsanges (8). Ce district est intéressant de par son hétérogénéité géologique avec des parties nord et centrale dominées par Sb et une partie sud principalement plombifère.

- le district aurifère du Châtelet (production d'Au : 14,1t).

Ce district, non préalablement ciblé dans le cadre de ce projet, a été abordé avec une approche plus prospective suite aux discussions avec la DREAL Auvergne en septembre 2012. Il fait partie du bassin versant du Cher pour lequel les sédiments du sous-bassin versant incluant le Châtelet et une carotte sédimentaire prélevée dans le lac de barrage à l'aval immédiat ont été analysés.

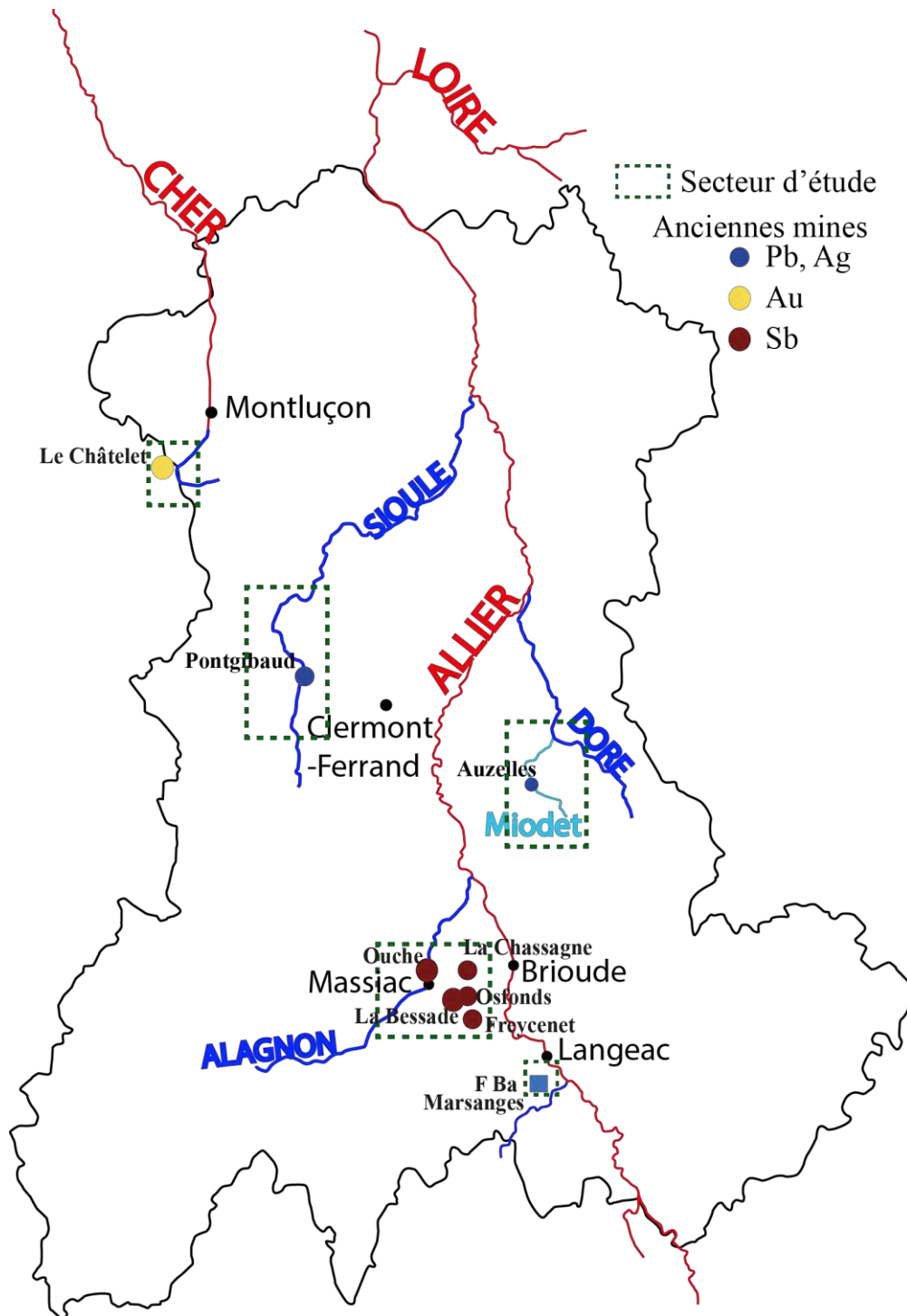


Figure 1. Localisation des principaux districts miniers du Massif Central français (Extrait de la carte minière au 1/1 000 000 de la France ; Béziat et al., 1995). Les districts entourés correspondent à ceux étudiés au niveau de ce projet.

1.3 Les objets d'étude

Le matériel prélevé correspond aux **résidus miniers** (stériles et scories) et aux **sédiments** (de fond ou carottes sédimentaires). Suite aux campagnes de repérage des sites et au regard des configurations des sites choisis il n'apparaissait pas pertinent de travailler sur les sols comme source de contamination. Cependant les roches mères des différents districts à partir desquelles les sols vont se développer, ainsi que les sédiments, qui reflètent les processus

d'érosion et d'altération des sols et des roches mères, ont été étudiés. L'étude intègre donc les processus qui affectent les sols dans ces environnements.

Parmi les **stériles miniers** et les **scories**, *i.e.* les termes sources des EM, 27 échantillons ont été prélevés au niveau du district d'Auzelles, 41 au niveau du district de Pontgibaud et 32 au niveau des sites étudiés du district de Brioude-Massiac. Les critères retenus qui ont permis cet échantillonnage ont été pour

a. **Les stériles :**

- i. la couleur qui donne une première indication sur la minéralogie (présence ou non d'oxydes de fer ou de manganèse par exemple),
- ii. la texture (sable ou argile),
- iii. la présence de niveaux indurés (néo-formations jouant fréquemment un rôle d'atténuation naturelle dans la dispersion des EM)
- iv. la granulométrie (grossier ou fin),
- v. la présence d'efflorescences/précipités.

b. **Les scories :**

- i. la couleur,
- ii. la texture (scorie massive ou pulvérulente)
- iii. la présence d'efflorescences/précipités en surface ou dans les vacuoles

Pour les **sédiments** les échantillons collectés à proximité ou à l'aval des haldes de mine sont distingués des échantillons prélevés pour déterminer le bruit de fond géochimique des bassins-versants étudiés (prélèvements en aval sur des cours des affluents non impactés). De plus, il subsiste souvent des exhaures ou des résurgences d'anciennes galeries au niveau des haldes. Les précipités qui tapissent l'embouchure de ces exhaures ont systématiquement été prélevés, les paramètres physico-chimiques mesurés (pH, O₂, conductivité) et ils ont été analysés chimiquement et minéralogiquement. La contribution de ces exhaures peut être localement et ponctuellement d'importance par rapport aux eaux de ruissellement et eaux interstitielles, leur apport étant souvent non négligeable en EM et, selon l'EM considéré, la précipitation des oxydes de fer ne garantit pas toujours un piégeage pérenne et/ou efficace.

Concernant les bassins versants de la Sioule et du Miodet, deux campagnes de carottage ont également été menées afin d'obtenir un enregistrement sédimentaire de l'évolution des EM d'intérêt au cours du temps depuis l'existence des lacs de barrage construits en aval.

Les résultats relatifs aux sédiments des districts de Pontgibaud et Auzelles sont présentés dans la thèse de S. Ghorbel.

Pour le district de Brioude-Masiac 12 échantillons de sédiments ont été prélevés au niveau des cours d'eau des bassins versants susmentionnés en §1.

Enfin les sédiments du district du Châtelet correspondent à du matériel carotté et aux sédiments de la Tardes et du Cher.

1.4 **La méthodologie et les outils analytiques mis en œuvre pour répondre aux objectifs du projet**

Les divers objectifs du projet étant très interconnectés, une même approche méthodologique peut donc renseigner sur plusieurs objectifs. Schématiquement les objectifs mentionnés précédemment ont été réalisés de la façon suivante.

Objectif 1 : Pour discriminer l'origine des EM et de la pollution au niveau particulière à l'échelle des sites étudiés, nous avons déterminé pour tous ces sites le bruit de fond géochimique local. La méthodologie est détaillée dans la thèse de S. Ghorbel. Le calcul de divers indices (facteurs d'enrichissement - FE, indice d'anthropisation) à partir de ces informations a permis d'évaluer la part des apports anthropiques des apports liés à la

lithologie (cf thèse S. Ghorbel). Les assemblages minéralogiques ont été déterminés par des techniques de spéciation solide présentées en 1.4.1.

Objectif 2 : La stabilité des phases porteuses a été déterminé d'après la minéralogie des objets d'étude et d'après des tests de lixiviation paramétrés menés à plus ou moins long terme et en faisant varier certains paramètres physico-chimiques clés comme le pH.

Objectif 3 : L'étude des sites a toujours intégré une analyse spatiale de la distribution des EM au sein des divers objets d'étude et notamment au sein des sédiments. L'analyse des facteurs d'enrichissement et leur comparaison de l'amont vers l'aval donne une indication de l'existence de processus d'atténuation. L'analyse de la morphologie des phases porteuses dans le compartiment sédimentaire permet également d'identifier de nouvelles précipitations impliquées dans l'immobilisation d'EM.

Objectif 4 : L'évaluation du transport des EM a été appréhendée par la minéralogie (origine détritique, ou pas, des phases porteuses) ainsi que par les FE et l'étude des enregistrements sédimentaires dans les lacs de retenues présents sur trois des quatre districts étudiés. Trois barrages ont été étudiés : celui de Fades-Besserve sur la Sioule, celui de Rochebut sur le Cher et un dernier barrage au niveau du bassin versant de la Dore. Cet objectif 4 est très fortement lié aux objectifs 5 à 7.

Les **objectifs 5 à 7** ont bénéficié de l'étude spatiale du compartiment sédimentaire permettant d'estimer le rôle des barrages dans l'accumulation des EM. De plus l'étude des chroniques d'accumulation d'EM s'est basée sur des carottes sédimentaires qui ont mis en évidence le comportement des EM et l'évolution des concentrations au cours du temps, notamment au cours des épisodes de forts débits. L'estimation de la dangerosité des EM présents au niveau de ces divers sites a été obtenue à l'aide du calcul d'indices de type QSm (permet de prendre en compte plusieurs EM et d'orienter vers la gestion des sédiments) ou via des bio-essais. Ces bio-essais n'ont pas été mis en œuvre sur le matériel sédimentaire des carottes sédimentaires mais sur les sédiments prélevés dans les cours d'eau à l'amont des barrages. L'aspect toxicologique a été développé dans le cadre de la thèse de S. Ghorbel.

Ce projet de recherche repose donc sur une approche pluridisciplinaire et intégrative à toutes les échelles. Il s'est basé à la fois sur la complémentarité d'outils analytiques et sur une approche paramétrée avec pour but d'identifier les phases porteuses primaires et authigéniques d'éléments métalliques et métalloïdes en systèmes anthropisés ou naturels. Cette approche avait pour but d'identifier les processus d'altération physico-chimiques et de définir le(s) cycle(s) supergène(s) de ces éléments ainsi que leur spéciation jusqu'à des échelles micrométriques dont dépend leur toxicité, leur migration et leur biodisponibilité.

1.4.1 Spéciation solide des porteurs primaires et secondaires d'éléments potentiellement toxiques

Cette phase, capitale dans la compréhension des mécanismes de relargage des EM vers les milieux naturels, s'est appuyée sur des analyses globales et (très) ponctuelles (les analyses peuvent s'intéresser à des objets micrométriques voire plus petits). De plus, le fait que les porteurs les plus « efficaces » soient généralement mal cristallisés et de petite taille en font des objets souvent difficiles à caractériser et nécessitent d'avoir recours à des techniques très sensibles. La détermination de la spéciation solide s'est donc basée sur des analyses multi-échelles complémentaires.

Des analyses chimiques et minéralogiques globales ont été menées pour avoir connaissance des teneurs totales. Ces analyses ont été réalisées par :

- Spectrométrie d'induction plasma (ICP-MS/ES) pour connaître la composition chimique totale (environ 70 éléments analysés : majeurs, traces et terres rares). Ces analyses ont été réalisées par des laboratoires certifiés et au GRESE (vérification des mesures par des standards appropriés).
- Diffraction de rayons X (DRX) sur échantillon brut mais aussi sur la fraction $< 63 \mu\text{m}$ pour les sédiments afin d'identifier les fractions les plus riches en phases porteuses d'EM et d'éviter que le signal ne soit dilué par le cortège minéralogique primaire.
- Microscopie électronique à balayage (MEB) pour déterminer la morphologie (permettant d'estimer l'origine détritique ou authigénique) et la taille moyenne des particules et pour connaître la composition des phases porteuses d'EM (analyses semi-quantitatives).

Les analyses chimiques totales, les analyses granulométriques et celles par DRX ont été menées de façon systématique.

Au niveau des sites miniers, le matériel est toujours très hétérogène chimiquement et minéralogiquement. Cette hétérogénéité peut exister à une échelle de moins de $10 \mu\text{m}$. Il faut donc aller jusqu'à des échelles fines pour connaître précisément la distribution des EM. Des analyses physiques et chimiques à plus petite échelle (micro- à nanométrique) et plus ponctuelles ont été menées sur des échantillons préalablement préparés sous forme de lame mince. Quel que soit le matériel considéré, celui-ci est induré grâce à une résine qui polymérise à température ambiante puis est ensuite aminci à $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La distribution des EM a ainsi pu être déterminée par :

- Microscopie électronique à balayage (MEB) permettant de réaliser des cartographies X élémentaire et de visualiser la distribution des EM.
- Microsonde électronique (EPMA) pour accéder aux concentrations absolues des EM dans les phases porteuses.
- Micro-SXRD (sur source synchrotron) pour établir des cartes de distributions minéralogiques à corrélérer avec des cartes de répartition élémentaire acquises par μXRF . La micro-XRD permet également d'accéder à une identification des phases minérales à l'échelle micrométrique ainsi qu'à leur degré de cristallinité et à la taille des particules (phases cryptocristallines, amorphes, monocristaux...). Trois accès sur proposal ont été obtenus à l'ALS de Berkeley pour réaliser ce type d'analyses (Juin & Novembre 2012, Février 2014).
- Micro-spectrométrie Raman ($\mu\text{-RS}$) afin d'obtenir des informations moléculaires avec une résolution spatiale fine ($1 \mu\text{m}^3$) sur l'espèce chimique dans laquelle le métal ou le métalloïde est impliqué et de déterminer la nature des liaisons minéral/EM. Elle renseigne également sur la structure cristalline du matériau et permet d'identifier grâce aux banques de spectres de référence les espèces en présence dans l'échantillon analysé avec un intervalle de confiance supérieur à 95%. Cette technique a l'avantage de permettre l'étude d'échantillons polyphasés, qui nécessite peu de matière. De plus les EM ne constituent pas forcément une phase minérale et peuvent être soit sous forme amorphe soit intégrés par adsorption ou co-précipitation au sein de phases réactives comme les (oxy-)hydroxydes de fer et de manganèse, les argiles... Dans ces cas, le μRS est alors un outil très approprié.

La Figure 2 reprend le schéma méthodologique employé dans le cadre de ce projet.

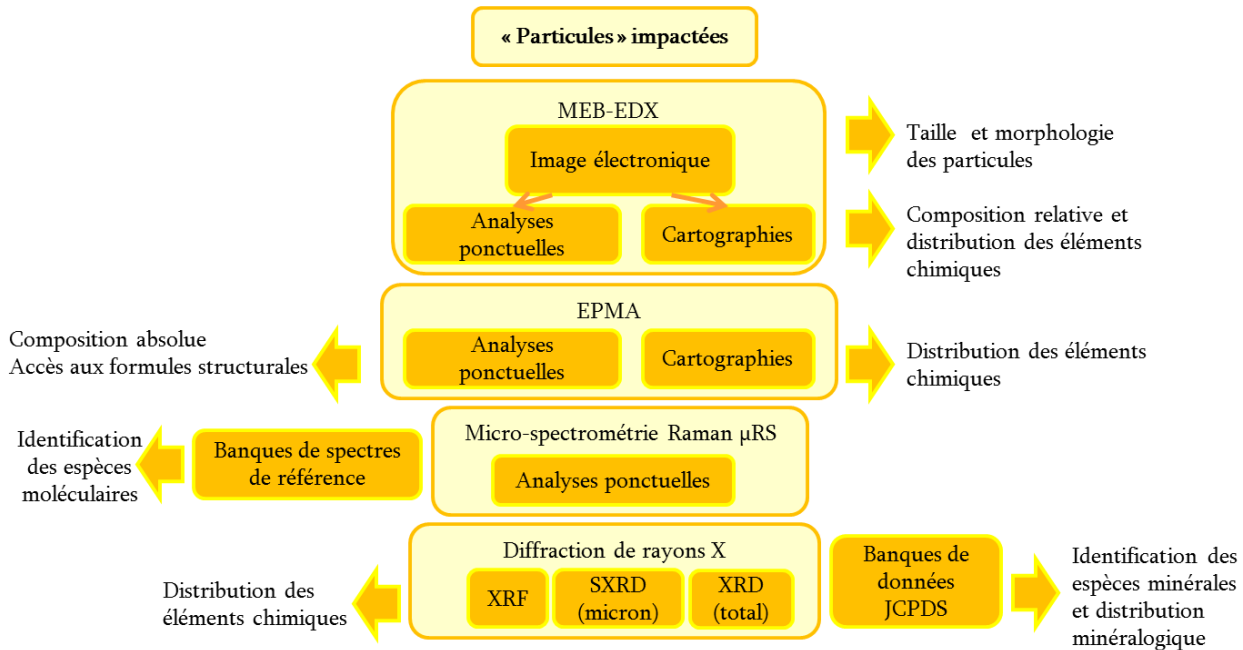


Figure 2. Schéma méthodologique employé pour l'analyse des particules de la fraction solide à l'échelle micrométrique.

1.4.2 Spéciation par voie chimique : quantification de la représentativité des phases porteuses

La spéciation solide des porteurs d'EM dont la détermination a principalement été réalisée par les méthodes présentées en Figure 2 a été complétée par voie chimique (extractions séquentielles) afin de dégager des tendances quant à l'affinité des EM pour certaines fractions mais aussi pour évaluer leur comportement (mobilité des EM / stabilité des phases porteuses) aux cours de variations physico-chimiques qui peuvent affecter le milieu naturel. Cette approche méthodologique renseigne également sur l'influence et l'importance de la fraction organique dans la rétention des EM.

De nombreux protocoles ont été développés et optimisés pour des solides hétérogènes (sols, déchets anthropiques, sédiments) (Kersten et Forstner, 1986 ; Dodd et al., 2000 ; Kierczak et al., 2008) mais leur manque de reproductibilité est leur principal handicap puisque les nombreuses modifications apportées à ces protocoles entraînent une grande variation des résultats obtenus. Pour pallier à cela nous avons choisi d'utiliser le protocole BCR. Ce protocole est une méthode certifiée, validée par le Bureau Communautaire des Référence (BCR) de l'Union Européenne permettant de rendre plus aisée la comparaison des résultats entre les différentes études de spéciation de métaux sur la phase solide dans l'environnement. Le protocole est présenté dans la thèse de S. Ghorbel et dans l'article paru dans *Applied Geochemistry* (cf p. 28).

1.4.3 Comportement des phases porteuses et bio-essais - Etude à l'interface solution/solide.

Les expérimentations mises en œuvre en laboratoire sous forme de batch ont permis d'évaluer la stabilité des phases porteuses à moyen terme, dans les conditions les plus proches des sites mais en contrôlant mieux certains paramètres (*e.g.* pH, force ionique...), simplification du système indispensable pour évaluer le rôle de chacun des multiples

paramètres régissant le système naturel. Ces expérimentations ont également permis d'estimer les concentrations potentiellement relargables dans l'environnement. Des tests de lixiviation à visée prospective ont aussi été effectués en modifiant certaines conditions physico-chimiques afin d'évaluer le devenir des phases porteuses avec des modifications potentielles futures des conditions *in situ*.

Ces divers tests ont été réalisés sur des périodes de temps allant de la journée à l'année. Des tests de conformité de plus courtes durées ont également été réalisés (Norme européenne EN 12457, partie 2 et 3 sur granulaire). Tous les tests ont été réalisés en duplicat. Les analyses des solutions ont été réalisées à la fois sur des échantillons composites mais aussi sur l'échantillon seul et son duplicat et ce, aussi souvent que possible afin de tester la bonne reproductibilité des résultats.

L'impact des lixiviats obtenus au cours des batchs sur sédiments a été évalué grâce à des tests d'écotoxicité. Ces bio-essais permettent d'exprimer une valeur statistique de la toxicité des sédiments impactés par les activités minières dans les cours d'eau. Ces informations sont données à titre prospectif et donnent une indication sur la dangerosité des sédiments impactés en plus des informations fournis par les indices de type QSm.

Des tests croisés ont été réalisés : norme ISO 6341 : 1996 – *Daphnia magna* - pour évaluer l'écotoxicité des métaux et métalloïdes détectés dans le milieu aquatique environnant (toxicité non spécifique ici) et des tests d'écotoxicité aquatique adaptés aux eaux chargées en métaux sur algues, norme ISO14442 : 2006 - *Pseudokirchneriella subcapita*.

Ces bio-essais ont été menés sur les sédiments de fond des cours d'eau du Miodet et de la Sioule. Ces tests ont été réalisés en partenariat avec le CERMN de Caen (Dr. M.P. Halm). Le détail de ces protocoles est présenté dans la thèse de S. Ghorbel.

1.4.4 Enregistrement de l'évolution des EM au cours du temps : les archives sédimentaires

Trois districts ont été choisis pour suivre l'enregistrement sédimentaire dans le temps de l'évolution des EM à l'aval des sites miniers. Cet enregistrement historique de la contamination permet aussi d'appréhender la remobilisation des contaminants lors de la diagénèse précoce (notamment, en contexte anaérobie). Ces campagnes de carottage ont été effectuées en partenariat avec l'équipe du projet «MetOrg» coordonné par C. Grosbois (Université de Tours). Les sites de prélèvement sont des lacs de barrages hydroélectriques localisés à l'aval immédiat des haldes des districts de Pontgibaud, d'Auzelles et du Châtelet, comme définis dans les objectifs du projet.

Les carottes sédimentaires ont été découpées par tranche de 2 cm puisque les critères sédimentologiques (granularité, couleur et texture) étaient homogènes pour les trois carottes obtenues.

La reconstitution d'un modèle d'âge pour chaque carotte sédimentaire grâce aux niveaux d'activité du ^{210}Pb et de ^{137}Cs et à l'identification des niveaux de crue a été obtenue afin de caler dans le temps et dans l'espace chaque échantillon et permettre des comparaisons inter-sites. Les datations ont été réalisées au LSCE (CEA/CNRS, Gif/Yvette) par Irène Lefèvre (Ing. CEA).

L'analyse des paramètres physiques (susceptibilité magnétique, spectrophotométrie, granulométrie, teneurs en eau, densité apparente) a également été réalisée chaque fois que cela a été possible (GéHCO, Université de Tours et Laboratoire certifié INRA Arras).

L'évolution qualitative des EM a été obtenue par Core Scanner XRF au laboratoire EDYTEM (Université de Chambéry) en collaboration avec le Dr. A.L. Develle sur les carottes des bassins versants de la Sioule et du Miodet. Ces analyses permettent d'accéder à une résolution très fine, choisi ici à 5 mm et donc de cibler par la suite les niveaux d'intérêt à

quantifier de façon privilégiée ou de compléter les données quantitatives. Les données XRF ont été obtenues pour 29 éléments : Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Rh, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb, Ag, Cd, Sn, Te, Ba. Les données concernant Ag et Rh ne peuvent être prises en compte par XRF lié à un biais analytique.

La quantification des EM a été réalisée avec une résolution spatiale de 2 cm sur toutes les carottes prélevés (entre 40 et 75 échantillons/carotte) au laboratoire SARM-CRPG (Nancy) puisque ce laboratoire peut réaliser les dosages multi-élémentaires sur de très faibles quantités de matière (environ 1 à 3 g des sédiments, une « tranche » de 2 cm de sédiments représentant environ 10 g de matériel).

1.5 Laboratoires impliqués et plate-formes techniques utilisées

Les intervenants et collaborateurs ayant participé à des degrés divers à ce projet sont : Dr. H. Bril, E. Ducloux, Dr. C. Evrard, P. Fondanèche, Dr. J-F. Lenain, O. Rakotoarisoa & Dr M. Soubrand, GRESE, Université de Limoges, Dr. M. Desmet & Dr. C. Grosbois, GéHCO, Université de Tours, Dr. M.P. Halm, CERMN, Université de Caen, Dr. I. Lefèvre, LSCE, CEA Saclay, Dr. A.L. Develle, EDYTEM, Université de Chambéry et Dr. M. Kunz, ALS-LBNL Berkeley.

Les facilités d'accès et moyens techniques utilisés pendant ce projet ont été les suivants :

- Préparation micro-analytique des échantillons (**GRESE - FST Limoges / FST Tours**)
- Absorption atomique four ou flamme (**GRESE - FST Limoges**)
- Spectrométrie d'émission au plasma, ICP/MS-OEA (**ACME, Canada et SARM-CRPG, Nancy**)
- Diffraction des rayons X (**Service commun, SPCTS, FST Limoges**)
- Micro-spectrométrie Raman (**SPCTS, FST Limoges**)
- Microscopie électronique à balayage (**Service commun de microscopie – SERMIEL – SPCTS, FST Limoges**)
- Microsonde électronique (EPMA) (**Université Bretagne Occidentale, Brest**)
- Micro-diffraction de rayons X (μ SXRD et μ SXRF) (**ALS, Berkeley, USA**)
- Core Scanner XRF (**EDYTEM, Université de Chambéry**)
- Datation radiométrique (^{210}Pb et ^{137}Cs) (**LSCE, CEA/CNRS/UVSQ, Gif sur Yvette**)
- Embarcation quadriga et carottier (**GéHCO, Université de Tours**)
- Expérimentations en laboratoire : tests de lixiviation, extractions séquentielles et sélectives (**GRESE - FST Limoges**)
- Bio-essais (**CERMN, Université de Caen**)

2 Valorisation scientifique

Les résultats obtenus dans le cadre de ce projet ont été présentés à l'occasion de congrès internationaux (2 communications par affichage et 1 communication orale) et sont publiés, en cours de publication ou en préparation (1 publication est parue en 2012, 1 est parue en septembre 2015 et 4 autres sont en préparation).

2.1 Congrès internationaux

Les résumés des interventions sont donnés ci-après ainsi qu'une version des posters présentés, le cas échéant.

- a. Courtin-Nomade, A., Waltzing, T., Ghorbel, S., Grosbois, C., Evrard, C., Bril, H. : As and Pb mobility in a mining impacted watershed, *MinMetPoll workshop*, Orsay, France, Janvier 2015.
- b. Courtin-Nomade, A., Ghorbel, S., Rakotoarisoa, O., Bril, H., Grosbois, C. : Arsenic spatial distribution and transport at the Allier River (France): The case of an upstream mining impacted watershed, *5th International Congress on Arsenic in the Environment*, As 2014, Buenos Aires, Argentina, 11-16 May 2014, p. 237-238 (Résumé étendu disponible).
- c. Ghorbel, S., Courtin-Nomade, A., Poaty, B., Grosbois, C., Soubrand, M. (2013). Spatial dispersion at a watershed scale of some mining-originated metals in various solid materials, *Goldschmidt conference*, Florence, Italie, 25-30 Août 2013.

MinMetPoll workshop, Orsay, France, Janvier 2015 - Communication orale

As and Pb mobility in a mining impacted watershed

Courtin-Nomade A ⁽¹⁾; Waltzing T ⁽¹⁾; Ghorbel S ⁽¹⁾; Grosbois C ⁽²⁾; Evrard C ⁽¹⁾ and Bril H ⁽¹⁾

(1) GRESE, Limoges University, France, alexandra.courtin@unilim.fr; thomas.waltzing@gmail.com; sonda.ghorbel@hotmail.com; catherine.evrard@unilim.fr; hubert.bril@unilim.fr

(2) GéHCO, Tours University, France, cecile.grosbois@univ-tours.fr

KEY WORDS: tailings, sediments, lead, arsenic, mineralogy.

Numerous waste dumps and tailings are common leftover of former mining activities in the French Massif Central (France). This region was one of the highest polymetallic producer in Europe. These activities led to contamination of soils, sediments, biota and alter water quality of the rivers at various scales. This study concerns a watershed affected by former Ag-Pb extraction and where only no-kill fishing practise is allowed because of too high metal contents in fish flesh (local French regulation). Tailings and sediments were studied to establish the major transfer schemes of several metallic elements in order to understand their mobility that leads to contamination of a whole ecosystem.

Results presented here concern tailings and sediment samples, characterized by complementary techniques (e.g., μ -S)XRD, SEM, EPMA, μ -RS) and for which stability of metal-bearing phases was assess using various leaching experiments. Among metallic elements As and Pb bulk concentrations in tailings and sediments are especially high, comparing to the local geochemical background, determined on non impacted rock and sediments upstream, which already indicates anomalous concentrations (enrichment of 5 to 25 for As and 1 000 to 3 000 for Pb in tailings and enrichment factor of 3 to 7 for As and 5 to 350 for Pb in sediments).

Tailings mineralogy still show primary minerals such as sulfides (galena, pyrite and sphalerite), phosphates (monazite, apatite) and/or carbonates ((hydro-)cerussite, dolomite). Sulfates (anglesite, Pb-jarosite and beudantite) are the main secondary metal-bearing phases with scarcer interesting phases accounting for metals mobility such as Fe and/or Pb oxides (e.g., litharge, goethite, plumboferrite) or mimetite. The lowest solubilities obtained on these samples were reached for Pb at pH values between 7 to 9, at a larger range than for As, between 6 to 7. The highest solubility is reached at pH 2 for both elements whatever the considered sample. This represents up to 51% of total Pb and up to 46% of total As released in the environment.

Near the waste dump and downstream, metal-bearing phases are mainly detrital particles in river sediments. Their mineralogy is mainly composed of silicates and clay minerals, phosphates (As and Ag-rich monazite) and sulfates (e.g., anglesite), and secondary phases such as As-rich or Pb-Fe oxides (e.g., As-bearing goethite, plumboferrite). Leaching tests showed that under current physico-chemical conditions, comparing to total concentration, up to 0.07 % (198 μ g/L) of the total As and up to 0.01 % (2 075 μ g/L) of the total Pb are released after 24h respectively, which is much lower than for tailings samples.

Sediments are directly fed by the mine tailings, which, according to their mineralogical composition, lead to pollution of the local river and its ecosystem. Determination of the mineralogy allows understanding the solubility and leaching test experiments results, as well as to forecast the impact of the residues on the water quality at a mid-term scale.

5th International Congress on Arsenic in the Environment, As 2014, Buenos Aires, Argentina – communication par affichage.

Arsenic spatial distribution and transport at the Allier River (France): the case of an upstream mining impacted watershed.

A. Courtin-Nomade

University of Limoges, GRESE, E.A. 4330, 123 avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, FRANCE

C. Grosbois

University F. Rabelais of Tours, EA 6293 GéHCo. Parc de Grandmont, 37200 Tours. FRANCE

S. Ghorbel, O. Rakotoarisoa & H. Bril

University of Limoges, GRESE, E.A. 4330, 123 avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, FRANCE

ABSTRACT: Spatial distribution and transport of As and associated metals were studied in tailings and sediments of a tributary of the Allier River. Because dams are emplaced on this tributary, downstream three mining area (Ag-Pb), this study aims to evaluate if As and Pb may be transported and stored in the sediments of the lake reservoir submitted to occasional flush event.

INTRODUCTION

The Allier River is the main tributary of the largest basin of France (the Loire basin). The Allier River is affected by metallic contamination upstream due to the numerous former mining districts and subsequent metallurgical activities in addition to several dams that induce a non-linearity of the stream. The aims of this study are to identify the sources of polymetallic contamination, especially arsenic, and understand the spatial distribution and transport of these elements all along the stream. For this purpose, waste materials from former mining areas (source) and bed sediments (vector and repository) were studied. The objective is to evaluate the released metal content from mining site and metal transport (particulate or dissolved fraction) towards the Allier River and downstream locations.

MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

Site description and materials

The following results are from the study of the Sioule River watershed, an upstream tributary of the Allier River (Fig. 1) where bed sediments were collected. Two hydro-electrical dams are set up along the Sioule River. Because they are located downstream mining areas (extraction of Ag-Pb, Pontgibaud district – PGT), it is of great concern to evaluate how these sediments in the lake reservoir may store metals and how they may also be a source of metallic contamination in case of occasional flush event. The studied waste materials (mainly tailings) originate from the three main mining areas (I, II and III). Each mining area contains several thousand km³ of material.

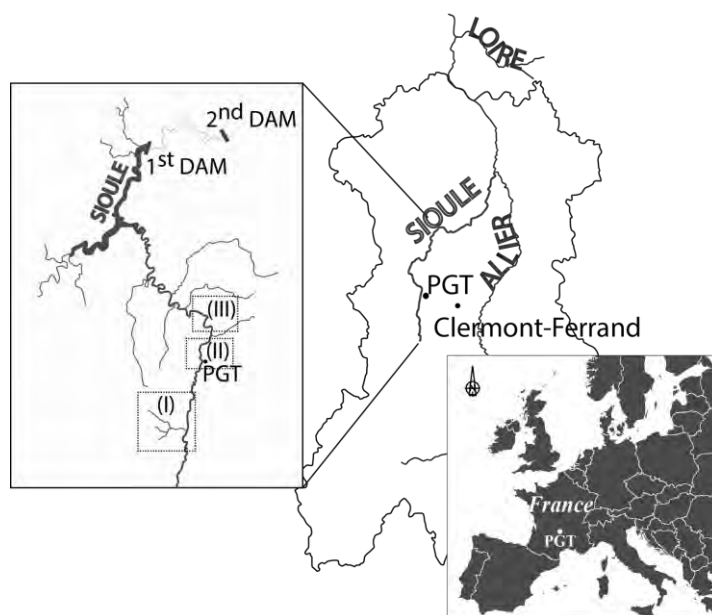


Figure 1. General map of part of the French Massif Central and detailed location of the studied area (PGT) showing the three mining areas along the Sioule River.

EXPERIMENTAL METHODS

Chemical composition was obtained by ICP after an acid digestion protocol (lithium metaborate / tetraborate fusion, nitric acid digestion plus digestion in Aqua Regia, ACME Laboratories). Mineralogical content was determined using conventional analytical techniques such as X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Electron Probe Micro-Analysis (EPMA) and micro-Raman spectroscopy (μ RS). Leaching experiment results on tailings from the site (I) are presented here to illustrate the impact of former mining activities on the sediments quality of the Sioule River sediments. Three types of waste were chosen with various granulometry (6R: clay; 8R: hardpan – clay and sand mixed; 10R: sand). Stability of the waste materials was evaluated by leaching experiment lasting between 1 day to 1 year. The one-day test was performed according to the normalized protocol EN 12457-2 (solid/solution ratio of 10 l/kg). For longer duration experiments, four different pH leaching conditions were studied: 2, 5.6, 8 and 12. Only results at pH 5 and 8 will be presented here corresponding to the current pH values of the Sioule River ($6.7 < \text{pH} < 7.6$).

RESULTS AND DISCUSSION

Mining wastes: chemistry and mineralogy

Tailings are mainly silty to sandy materials. Chemical content of mining materials is given in table 1.

Table 1. Bulk chemical composition (min-max.) of the tailings determined by ICP-MS.

	(I)	(II)	(III)
Pb (%)	1.2 – 6.6	1.2-3.6	1.1-3.4
As (mg/kg)	443 - 8080	600-1335	933-9585
Fe (%)	0.7-8.3	1.0-2.3	1.3-7.1
S _{tot} (%)	0.2-2.3	0.4-1.2	0.4-3.2

Mineralogy of the waste from the site (I) is dominated by sulfates (PbSO_4 , or $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4.\text{OH}_{12}$). Other secondary phases are identified as oxides (PbO and Fe

oxyhydroxides) and phosphates (e.g., $\text{PbFe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$). Arsenic is preferentially associated to plumbojarosite and to a lesser extent to iron oxides (e.g., goethite).

Mining wastes stability over time

Leaching experiment results from the mining area (I) are presented in figure 2.

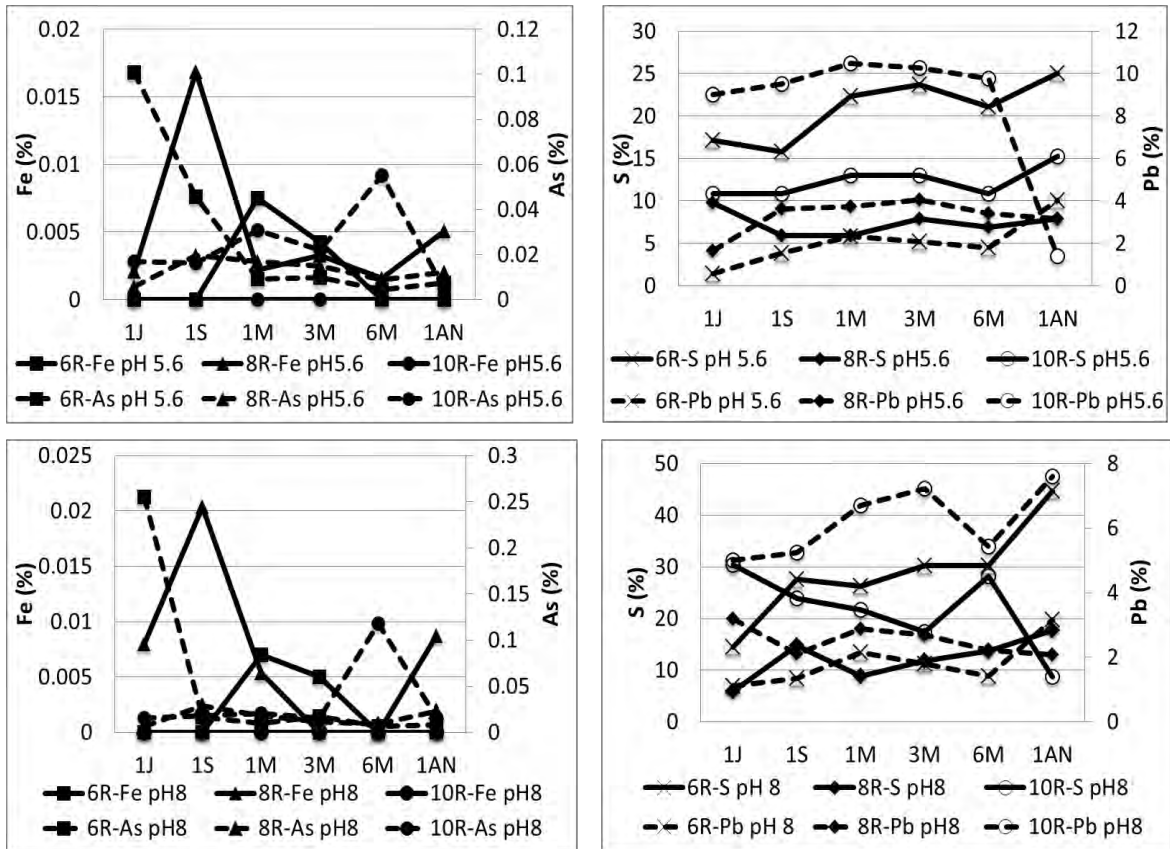


Figure 2. Amount in (%) of As, Fe, Pb and S_{tot} released during a year at pH 5.6 and 8 for three samples presenting different granulometry (from the coarsest to the finest 10R>8R>6R).

Whatever the pH, the highest concentrations of As ($\sim 0.2\%$) are obtained at the beginning of the experiment (1 day) for the finest samples with no clear relationship between As and Fe. On the contrary concentrations of S_{tot} and Pb remain high during all the experiments (respectively up to 50% at pH 8 and up to 10% at pH 5.6 of the total content) whatever the granulometry, roughly showing similar trends.

Sediments: chemistry, mineralogy and quality

Sediments were collected before and after the waste dump of each mining area and their chemical compositions are reported in table 2.

Table 2. Bulk chemical composition of sediments determined by ICP-MS along the Sioule River.

	As	Pb	Fe	Stot
	mg/kg			%
(I) upstream	54	21	2.7	<0.02
(I) downstream	104	342	2.3	0.04
(II) upstream	106	324	2.3	0.03
(II) downstream	112	1349	1.6	0.04
(III) upstream	96	300	1.9	<0.02
(III) downstream	137	1510	1.6	0.09

Sediments quality is directly affected by the proximity of the waste dumps (Fig. 3) as suggested by detritic As and Pb-bearing phases but authigenic phases were also identified (*e.g.*, framboidal pyrite). The mineralogy of As and Pb-rich phases is close to the one reported for the tailings plus silicates and clay minerals containing no (or little) As or Pb.

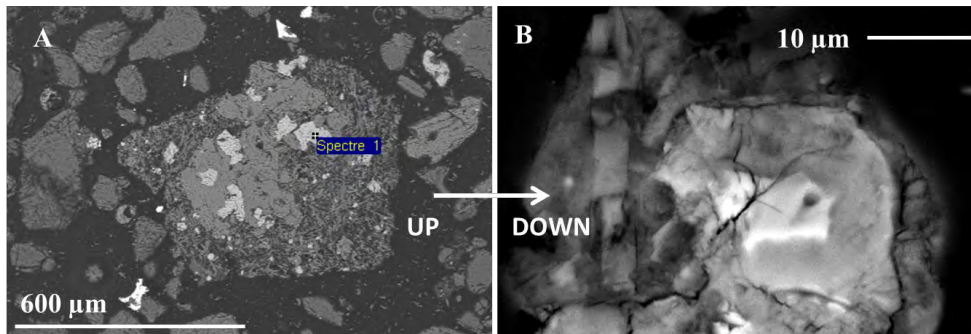


Figure 3. SEM photographs of sediments upstream (A-before site I) and downstream (B-after site III) the Sioule River.

CONCLUSIONS

Tailing materials constitute a non-negligible part of the Sioule River sediments. Leaching experiments forecast the stability of these materials and show a higher mobility of S_{tot} and Pb (solid and dissolved transport) comparing to As and Fe (re-precipitation). Solid transport thus mainly explain the As enrichment of sediments downstream the mining site.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support is provided by the AELB and the FEDER-EPL.

REFERENCES

EN 12457-2, 2002. Characterisation of Waste – Leaching – Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges. Part 2. One Stage Batch Test as a Liquid to Solid Ratio of 10 for Materials with Particle Size Below 4 mm (Without or With Size Reduction). AFNOR Norm.

Goldschmidt conference 2013, Florence, Italie – Communication par affichage

Spatial dispersion at a watershed scale of some mining-originated metals in various solid materials

S. GHORBEL^{1*}, A. COURTIN-NOMADE¹, B. POATY¹, C. GROSBOIS² AND M. SOUBRAND¹

¹University of Limoges, GRESE, FST, 123 avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex France. (*correspondence : sonda.ghorbel@hotmail.fr, alexandra.courtin@unilim.fr, marilyne.soubrand@unilim.fr, nedvyp@yahoo.fr)

²University of Tours, GEHCO, Parc de Grandmont
37200 Tours, France (cecile.grosbois@univ-tours.fr)

The french Massif Central, the main metallogenic area in France, is one of the most mining-impacted county. It belongs to the Loire River basin, the largest french basin. This study deals with a former Ag-Pb mining district (Miodet sub-basin, 30 km long and 100 km²) located in the upstream part of the Loire basin catchment. The french Massif Central was the first area for Ag-Pb production in France. Mining activities in the studied district lasted between 1873 and 1901 and generated waste materials which constitute today dumps on ~ 24,600 m². Around 6000 t of Pb and 6 t of Ag were extracted during that period. Nowadays 100,000 m³ of tailings are still exposed to atmospheric conditions, overhanging the Miodet River.

Both tailings, located at the beginning of the Miodet watershed, and sediments, collected all along the river, have been sampled to evaluate the spatial dispersion of various metals (especially As, Fe, Mn, Pb and Zn) at a basin scale, 100 years after the end of mining activities. In addition, the aim of this study is to evaluate the accumulation and stability of the metal host phases within the Miodet River as well as to estimate how the anthropogenic activities infer on metals dissemination.

The results from the combination of mineralogical (SEM, (μ-)XRD) and geochemical (leaching experiments, chemical speciation) approaches will be presented, that allow determining the partitioning and the post-depositional redistribution (mobilization/sequestration) of metals and metalloids as well as to assess their mobility.

2.2 Articles

Un article paru en 2012 intitulé «*Weathering of Sb-rich mining and smelting residues: Insight in solid speciation and soil bacteria toxicity*» dans une special issue à *Chemie der Erde*. Cet article s'intéresse à la minéralogie des résidus miniers, à la distribution de As et Sb au niveau du site de Ouche et à l'effet des concentrations en As et Sb sur les bactéries autochtones.

Courtin-Nomade, A., Rakotoarisoa, O., Bril, H., Grybos, M., Forestier, L., Foucher, F., Kunz, M. (2012). Weathering of Sb-rich mining and smelting residues: insight in solid speciation and soil bacteria toxicity, *Chemie der Erde*, 72, 29-39.

Le travail réalisé sur les stériles miniers disposés en surplomb du cours d'eau du Miodet a été proposé pour publication dans la revue *Applied Geochemistry* pour une special issue «*Slags and Tailings Impact*». Cet article a été accepté en septembre 2015.

Courtin-Nomade, A., Waltzing, T., Evrard, C., Soubrand, M., Lenain, J.F., Ghorbel, S., Grosbois, C., Bril, H. Arsenic and lead mobility: from tailings to the aqueous compartment.

Quatre autres articles sont en cours de rédaction : un article portera sur les sédiments du Miodet s'appuyant sur les données de la thèse de S. Ghorbel, un autre concernera la minéralogie des résidus miniers du site de Roure/les Rosiers, les deux derniers traitent des données relatives à l'enregistrement sédimentaire au niveau des barrages à l'aval des districts de Pontgibaud et d'Auzelles.

3 Le district d'Auzelles : bassin versant du Miodet

3.1 Présentation générale du district

Ce district plombo-argentifère, dont l'exploitation a cessé en 1900, a généré des volumes importants de déchets (estimation à 100 000 m³) qui correspondent principalement à des stériles issus des process de traitements des minéralisations (broyage et résidus de laverie). De plus amples informations relatives à l'historique du district d'Auzelles sont disponibles dans la thèse de S. Ghorbel (Chap. 2 §I.1). Ces déchets sont disposés à flanc de colline et surplombent le cours d'eau du Miodet, un sous-affluent de la Loire par la Dore et l'Allier (Figure 3). Ce cours d'eau est concerné par l'arrêté préfectoral du 10 Mars 2010 qui interdit toute consommation des poissons pêchés au regard des concentrations mesurées en Cd ($0,166 \pm 0,023$ mg/kg) et Pb ($1,56 \pm 0,22$ mg/kg) dans les truites à proximité du terril. Ces teneurs dépassent le seuil réglementaire de consommation CE n°1881/2006 fixé respectivement à 0,05 et 0,3 mg/kg (rapport DDAF63, 2009). Les premières études réalisées afin d'établir cet arrêté préfectoral semblaient montrer une relation entre ces teneurs et la présence des déchets miniers entreposés et exposés aux conditions atmosphériques.

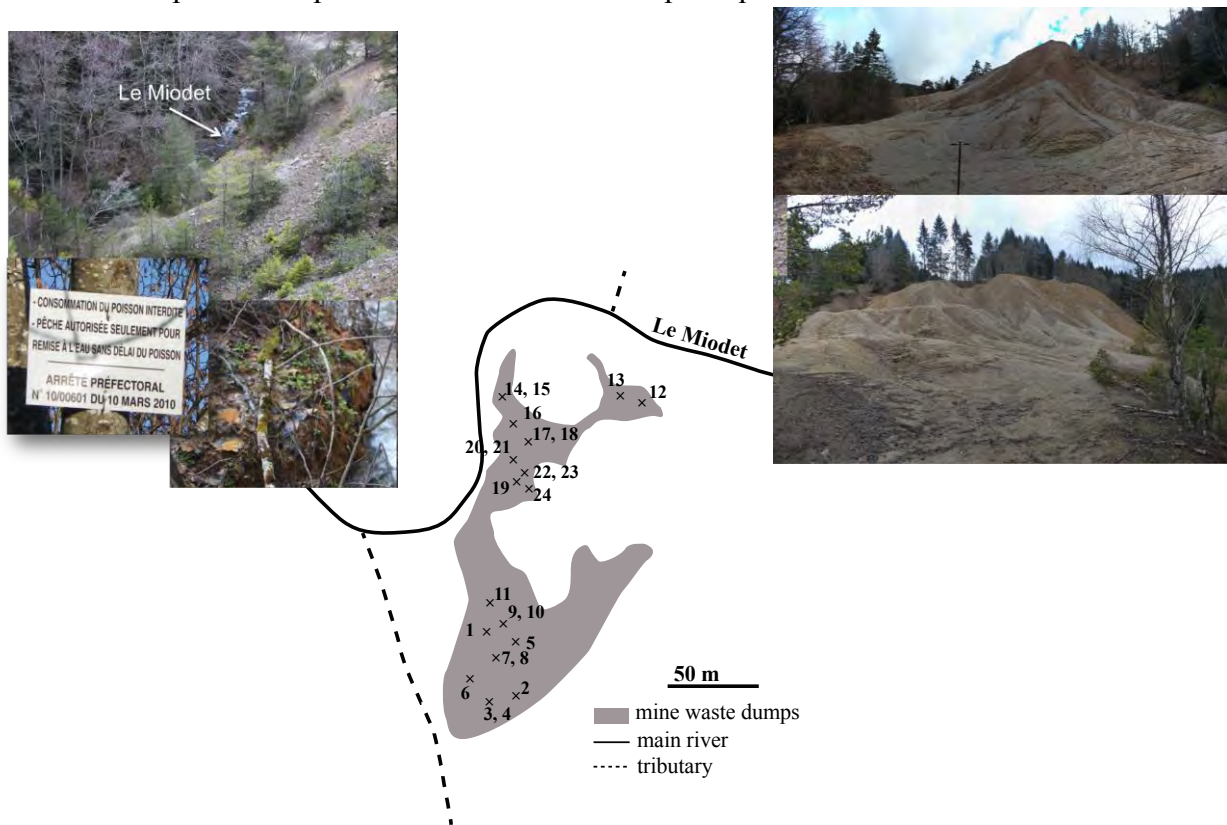


Figure 3. Localisation des haldes par rapport au cours d'eau du Miodet et carte de prélèvements des résidus miniers.

La Table 1 récapitule les analyses réalisées sur les 27 échantillons de résidus miniers prélevés. Les analyses chimiques totales, les analyses granulométriques et celles par DRX ont été menées de façon systématique. Ces données ont permis d'orienter les analyses complémentaires à mener sur une sélection d'échantillons considérés comme représentatif de la diversité des objets présents sur le site.

Table 1. Analyses réalisées sur les déchets miniers du district d'Auzelles. Les zones en grisé indiquent que les analyses n'ont pas été réalisées soit parce qu'elles n'étaient pas pertinentes ou applicables, soit par manque de matériel.

Label échantillon	Texture	Analyses totales ICP-MS/AES	Analyses granulométriques	Extractions BCR	DRX	MEB	Raman	μSXR	EPMA
1	Sableux	x	x	x	x	x	x		x
2	Argileux	x	x	x	x	x	x	x	x
2O	Argileux	x			x				
3	Sableux	x	x		x				
4	Argileux	x	x		x				
5	Sableux	x	x		x				
6	Sableux	x	x		x				
7	Argileux	x	x		x				
8	Argileux	x	x		x				
9	Sableux	x	x		x				
10	Argileux	x	x		x				
11	Sableux	x	x	x	x	x		x	
12	Sableux	x	x	x	x	x	x		
13	Sableux	x	x	x	x	x	x	x	x
14	Sableux	x	x		x				
15	Argileux	x	x	x	x	x		x	x
16	Sableux	x	x		x				
17	Sableux	x	x		x				
18	Sableux	x	x	x	x	x	x	x	
19	Argileux	x	x		x	x	x	x	
19O	Argileux	x							
19A	Sableux	x	x	x	x				
20	Argileux	x	x		x				
21	Argileux	x	x		x				
22	Concrétions	x			x			x	
23	Concrétions	x			x				
24	Sableux	x	x		x	x	x	x	

3.2 Les stériles miniers : minéralogie et stabilité du piègeage

Les données relatives à la distribution de As et Pb au sein des déchets miniers et l'évaluation de la mobilité de ces éléments sont présentées dans le papier soumis à *Applied Geochemistry*. La version jointe ci-après est une version provisoire qui ne tient pas compte des corrections demandées par les reviewers.

Cet article reprend les principales caractéristiques des phases porteuses. Cependant ces échantillons ont également été analysés par μ -SXRD et les résultats ne sont pas encore publiés. Quelques échantillons de sédiments ont aussi été examinés par cette technique malgré la petite taille des particules (souvent $< 10 \mu\text{m}$) rendant leur localisation très difficile. Le travail réalisé par les deux étudiants de M2R a porté sur les déchets miniers d'Auzelles. Leurs résultats ont été partiellement intégrés à l'article.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apgeochem

Arsenic and lead mobility: From tailing materials to the aqueous compartment



Alexandra Courtin-Nomade ^{a,*}, Thomas Waltzing ^b, Catherine Evrard ^a,
Marilyne Soubrand ^a, Jean-François Lenain ^a, Emmanuelle Ducloux ^a, Sonda Ghorbel ^a,
Cécile Grosbois ^c, Hubert Bril ^a

^a Université de Limoges, GRESE, E.A. 4330, 123 Avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

^b KONIAMBO NICKEL SAS, Route Territoriale 1, Site de Vavouto – 98833 Voh, BP 679–98860 Koné, New Caledonia

^c Université François Rabelais de Tours, EA 6293 GÉHCO, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 June 2015

Received in revised form

18 September 2015

Accepted 21 September 2015

Available online 26 September 2015

Keywords:

Tailings

Lead

Arsenic

Mineralogy

Leaching tests

ABSTRACT

This study concerns the mineralogy of the tailings of a former Ag–Pb mine (Auzelles district, France) and the contribution of the waste materials to the heavy metal dissemination in the environment. Accumulation of metals in fish flesh was reported and this pollution is attributed to past mining activities. Tailings were studied to establish the major transfer schemes of As and Pb in order to understand their mobility that leads to contamination of a whole ecosystem. Mineralogical investigation, solubility and compliance tests were performed to assess the stability of the metal-bearing phases. Among the various metallic elements measured, As and Pb show the highest bulk concentrations (up to 0.7% and 6.3% respectively) especially for samples presenting near neutral pH values. According to X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX), Electron Probe Micro-Analysis (EPMA) and micro-Raman spectrometry (μ RS), tailings mineralogy still contain primary minerals such as sulfides (e.g., galena, pyrite), phosphates (monazite, apatite) and/or carbonates (e.g., (hydro-)cerussite, dolomite, siderite). Sulfates (e.g., anglesite, lanarkite, plumbojarosite and beudantite) are the main secondary metal-bearing phases with other interesting phases accounting for metals mobility such as Fe and/or Pb and/or Mn oxides (e.g., lepidocrocite, goethite -up to 15 wt% of Pb was measured-, plumbiferite-type phase, mimetite). The lowest Pb solubilities were obtained at pH 8–9 and at a larger range than for As for which the lowest solubilities are reached around pH 6–7. At this minimum solubility pH value, Pb concentrations released still over exceed the National Environmental Quality Standards (NEQS), whatever the samples. The highest solubility is reached at pH 2 for both elements whatever the considered sample. This represents up to 51% of total Pb and up to 46% of total As remobilized and concentrations exceeding the NEQS. As and Pb released mainly depends on the Fe/Mn oxides (e.g., goethite, lepidocrocite) and carbonates (cerussite) which are the less stable phases. Compliance tests also show that Pb concentrations released are higher than the upper limit for hazardous waste landfills. Determination of the mineralogy allows understanding both the solubility and leaching test experiments results, as well as to forecast the impact of the residues on the water quality at a mid-term scale.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Numerous waste dumps and tailings are common leftover of former mining activities all over the world and the French Massif Central in France is no exception. This region was one of the highest

polymetallic producers in Europe until the mid-20th century. These activities led to contamination of soils, sediments, biota and alter water quality of the rivers at various scales (see examples for this area, e.g., Bossy et al., 2010; Courtin-Nomade et al., 2012, 2010, 2003; Grosbois et al., 2012, 2009, 2007; Pascaud et al., 2013). Numerous studies have demonstrated the high toxicity of As and Pb in aqueous medium (water column and sediment) at all trophic levels: microorganisms, fish and algae (e.g., Macdonald et al., 2000; Moriarty et al., 2014; Shuhaimi-Othman et al., 2012; Wetzel et al.,

* Corresponding author.

E-mail address: alexandra.courtin@unilim.fr (A. Courtin-Nomade).

2013). Mineralogy of As and Pb host phases in mining environments has been also extensively studied (Courtin-Nomade et al., 2003; Donahue and Hendry, 2003; González-Corrochano et al., 2014; Hayes et al., 2012; Savage et al., 2000; Smuda et al., 2007; Yang et al., 2009) showing the importance of sulfates and Fe/Mn oxides in their sequestration. Depending on the mineralized vein paragenesis and the local lithology, Pb is identified as anglesite, the most frequent sulfate, plumbojarosite or beudantite (Arenas-Lago et al., 2014; Frau et al., 2009; Murray et al., 2014; Néel et al., 2003; Romero et al., 2010; Roussel et al., 2000) and its affinity with Fe and Mn compounds have been also highlighted (Courtin-Nomade et al., 2009; Miler and Gosar, 2012; Sejkora et al., 2012). Arsenic can be naturally attenuated in mining environments when associated to jarosite, iron oxides or present as scorodite or pharmacosiderite (Asta et al., 2009; Bossy et al., 2010; Craw et al., 2002; Drahota et al., 2009; Gault et al., 2005; Kocourková et al., 2011; Lee et al., 2005).

This study concerns a watershed affected by former Ag–Pb extraction belonging to the Auzelles district in the French Massif Central, and where only no-kill fishing practice is allowed (local French regulation) because of too high metal contents in fish flesh according to European limits. Results presented here concern tailings samples, characterized by complementary techniques (X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscope (SEM), Electron Probe Micro-Analysis (EPMA) and micro-Raman spectroscopy (μ -RS)) and for which stability of metal host phases was assessed using various leaching experiments.

This study is the first one concerning the Ag–Pb Auzelles district and thus aims: (i) to characterize the mineralogy of the tailings, and especially to identify the As and Pb host phases; (ii) to determine the evolution with time of these host-phases (e.g., weathering susceptibility, remobilization of As and Pb, impact on the water quality, natural attenuation) and establish the major transfer schemes of the metallic elements from the tailings in order to understand their mobility that leads to the contamination of the aqueous compartment.

2. Materials and methods

2.1. Site and materials description

The Auzelles district is located in the southeastern part of the French Massif central. The lithology of this area corresponds to migmatites with intrusive granite. The Miodet River (30 km long) crossed through this district and is a sub-tributary of the Loire River by the Dore River then by the Allier River (Fig. 1). The Miodet basin has a total surface area of approximately 100 km². Around 6t of Ag and 6000t of Pb were extracted from the district of Auzelles until the last 19th century (<http://www.sigminesfrance.brgm.fr>) to be treated in the Pontgibaud fundery located several thousand kilometers away on the western part of Clermont-Ferrand (Fig. 1). The activities began in 1869 and ceased in 1901 even if exploration operations occurred until 1960 (<http://www.sigminesfrance.brgm.fr>). The main mineralization consists of galena (PbS) and the accessory mineralization consists of sphalerite (ZnS), chalcopyrite (CuFeS), pyrite (FeS₂), arsenopyrite (FeAsS) and cerussite (PbCO₃) in a gangue of granite, quartz and clays, barite and carbonates (dolomite CaMg(CO₃)₂, calcite CaCO₃, siderite FeCO₃, ankerite Ca(Fe,Mg,Mn)(CO₃)₂) (<http://www.sigminesfrance.brgm.fr>).

These previous mining activities generated large volume of waste, estimated here to represent 100 000 m³. These residues are treatment residues from physical–chemical processes (crushing and flotation) and are deposited on a slope overhanging the Miodet River (Fig. 1). They constitute large heaps of more or less coarse sandy material affected by retrogressive erosion due to meteoric

water runoffs and present scarce vegetation if any. Thus erosional processes led to solid transport by runoff waters, wind and gravity toward this river. Tailings particles could directly feed the sediments affecting their quality. Alteration processes may also occur, leading to remobilization of heavy metals by oxidation and hydrolysis.

Furthermore the waste dumps are located 21.7 km away from a dam reservoir constituting a favorable settling system that may accumulate heavy metals. A prefectural decree was established in March 2010 prohibiting consumption of fishes caught all along the Miodet River. Indeed, Pb and Cd were measured within the trout fished near the tailings and downstream, exceeding the European consumption regulation (CE n°1881/2006) set at 0.3 and 0.05 mg/kg respectively (<http://www.puy-de-dome.gouv.fr>).

Twenty-seven samples of tailings have been collected with a plastic scoop on the heap according to the following criteria: texture, grain size, color and location. They have been air dried at room temperature and then sieved at <2 mm with Teflon mesh to remove any vegetation debris. Part of this fraction was used to prepare 30 μ m thick thin sections using epoxy resin polymerized at low temperature (<40 °C) and another part was crushed with an agate mortar for X-ray diffraction, chemical analysis, solubility and leaching experiments.

2.2. Analytical techniques

2.2.1. Chemical parameters and characterization

The pH values of the waste materials were determined according to the normalized protocol NF ISO 10390. Chemical compositions were obtained by ICP-MS or ES (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry or Emission Spectrometry, ACME, certified laboratory, Can) following a Lithium metaborate/tetraborate fusion and nitric acid digestion. An aqua regia digestion was also performed for the precious and base metals. Some chemical analyses were also done by AAS-GF and AAS-F (Atomic Adsorption Spectrometer-Graphite Furnace or Flame, GRESE, Fr) after a four acid digestion using HNO₃, HF + HClO₄ and HCl using a hot plate. All measurements were performed on duplicates and some measurements were triplicate randomly. Reference materials were also used for quality control (STD SO-18 ACME standard). Analytical error was within 1% for major elements and within 10% for trace elements.

2.2.2. Solid characterization

The grain size distribution has been determined by the INRA certified laboratory (Laboratoire d'Analyses des Sols d'Arras, Fr) using five grain size classes according to the normalized protocol NF \times 31–107. X-ray diffraction (XRD) was performed using a BRUKER D8 advance diffractometer (SPCTS, Limoges, Fr) and obtained from 2 to 80° 2 θ with a step size of 0.02° and an acquisition time of 2s/step using CuK_{2,1,2} ($\lambda = 1.5418$ Å) radiation. Indexation was obtained with the EVA software and ICDD database.

Secondary (SE) and backscattered electron (BSE) images were obtained with a Philips XL30 scanning electron microscope (SEM) equipped with an EDX system (electron dispersive spectrometer X-ray analyzer) (SERMIEL, SPCTS, Limoges, Fr). The accelerating voltage was fixed at 20 kV and samples were coated with carbon prior analysis.

Micro-Raman spectroscopy (μ RS) analyses were performed using a Jobin Yvon 6400 Raman spectrometer (SPCTS, Limoges, FR), combined with a 100 \times objective, which results in a spatial resolution of one micron. The excitation source is an Ar⁺ laser (Coherent Radiation or Spectra Physics) operating at 514.5 nm. The incident power was limited to 2–5 mW with additional filters (D1 or D2). More experimental details on this setup have already been described in Courtin-Nomade et al. (2010).

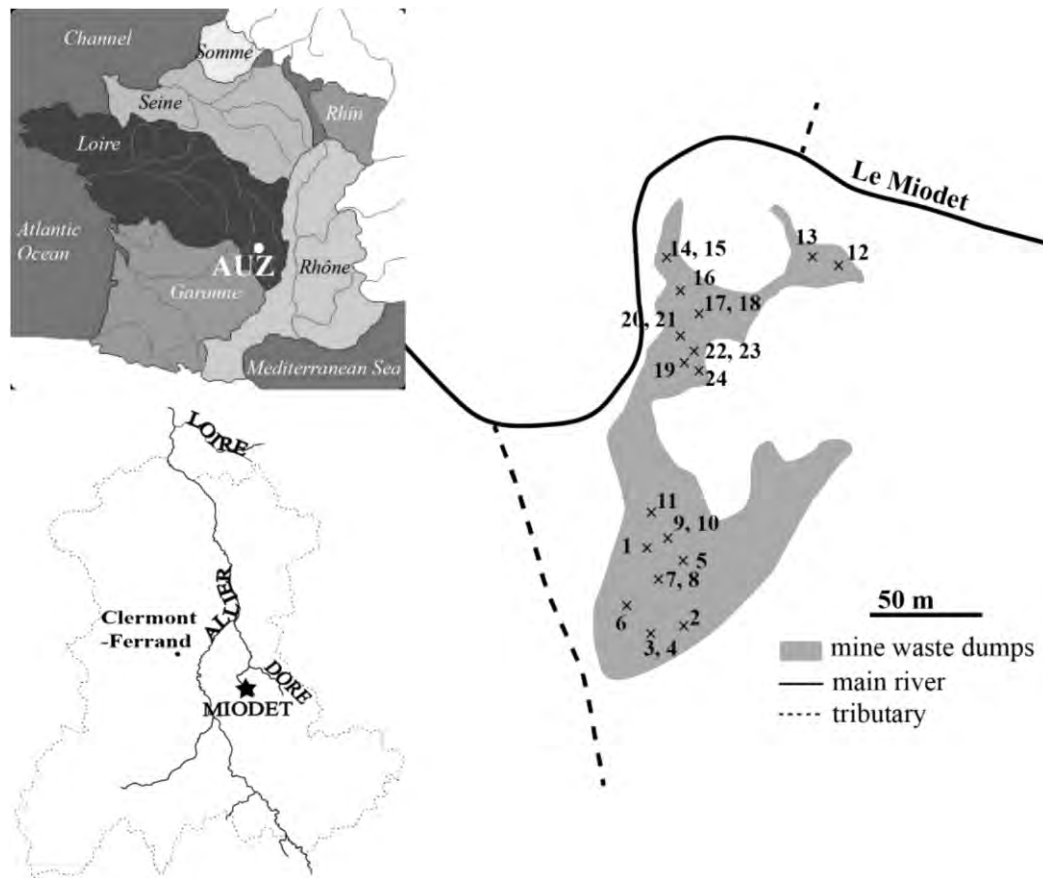


Fig. 1. Location of the Auzelles district at the scale of the Loire River basin and spatial configuration of the tailings and the local River (sample free areas are covered by vegetation). The star in the bottom left map indicates the location of the waste mine.

2.2.3. EPMA

BSE imaging and quantitative analysis were obtained with a Cameca SX100 electron microprobe at the technological platform "Microsonde Ouest" (Université Bretagne Occidentale, Fr). Prior to calibration and analysis, a general scan was carried out in order to detect all chemical elements present and avoid any possible interference. Quantitative analyses for oxides and sulfides, and compositional mapping were performed with a focused beam of 1 μm diameter, at an accelerating voltage of 15 kV and 4 nA beam current.

2.2.4. BCR

The metal and metalloids distribution and reactivity in tailing samples was assessed using the modified BCR (European Community Bureau of Reference) three step sequential extraction procedure (Pérez-Cid et al., 1998). This protocol was chosen because this is a standardized protocol that easily allows comparison from one study to another one. It has already been performed successfully in previous studies (Álvarez-Valero et al., 2009; Cappuyens et al., 2007; Pascaud et al., 2013; Zhai et al., 2014). The different extraction reagents and the ratio of solid/solution for each extraction are shown in Table 1. For each sample, extraction procedure was applied on two subsamples. The solutions were filtered through a 0.45 μm cellulose acetate filters, acidified with HNO_3 and

stored at 4 °C until analysis by ICP.

2.2.5. Leaching tests

The mobility of As and Pb was assessed using leaching tests on crushed samples, the finely grounded materials enhancing the surface contact with the leachate and accelerating the kinetics of reaction. The chosen liquid/solid (L/S) ratio at 1/100, together with the finely grounded material, should indicate the quantity of pollutants that may be leach out, i.e. that may be available under environmental conditions on the long term. First experiments, carried out with deionized water at pH 6 and an ionic strength of 0.01 M (NaNO_3), aimed to determine the kinetics of reaction and the time for the system to reach a pseudo-equilibrium. The leachate was sub-sampled after 30 min, 1h30, 4 h then twice a day until the concentrations of As and Pb in the leachate were stable. According to the kinetics, the contact time chosen for the solubility tests was 260 h (11 days). Based on that time, following tests aimed to highlight the pH effect on the metal host phases solubility. These solubility tests were performed with a range of pH from 2 to 9 in order to simulate both Acid Mine Drainage (AMD) phenomena and pH values encountered in case of lime stabilization for instance. The pH values were adjusted and maintained adding droplets of HNO_3 or NaOH if necessary; the pH was verified twice a day. Ionic strength was fixed at 0.01 M by NaNO_3 to ensure that the observed

trends are due to pH variations, as for the kinetic tests. Leaching tests were duplicated for 2 of the 4 samples and show a standard deviation lower than 7%.

Eventually, the EN 12457-2 compliance test protocol, corresponding to static leaching test, was applied on crushed materials to determine the leachable content of As and Pb in tailings. In sum, 45 g of materials was mixed with 450 ml of double deionized water (18.2 M Ω cm⁻¹) during 24 h at a L/S ratio of 10. Leaching solutions were filtered through a 0.45 μ m cellulose acetate filters, acidified with HNO₃ and stored at 4 °C until analysis by ICP-MS. The pH was not adjusted during the leaching test.

3. Distribution of the heavy metals

Collected samples show high heterogeneity in size particles from clay to sand grain size (Table 2). Determination of the pH indicates two categories of samples: those presenting acidic pH values (pH ~ 4.6, n = 16) and those presenting neutral pH values (pH ~ 6.7, n = 11), the pH range being from 4.1 to 7.8 (Table 2).

For experimental tests, *i.e.* sequential extraction, solubility and leaching tests, eight representative samples (#1, 2, 11, 12, 13, 15, 18 & 19) were selected according to the abundance on site of the sample type based on the color/grain size/texture, their As and Pb contents and their mineralogical composition (Tables 2 and 3). Among these materials, samples # 11, 12, 15, 18 & 19 show acidic pH values on the contrary to samples # 1, 2 & 13 characterized by near-neutral pH values.

3.1. Chemical composition

When comparing to the natural French geochemical background, the concentrations of heavy metals from the waste materials are extremely higher, by a factor of 70–600 for Pb and by a factor of 30–50 for As (Table 2). Lead is the most abundant heavy metal with concentrations particularly high of several percent (up to 6.3%; Table 2). Waste materials are also enriched in Cd, S, Sb and Zn comparing to the natural French geochemical background.

Statistical tests were implemented to decipher whether As and Pb concentrations in the collected samples depend on pH values and/or grain size distribution. The concentration data were log transformed to homogenize their variance. The better links to grain size were shown with coarse/fine log-ratio: GRAN = log(200_2000 faction/2_20 faction) (Fig. 2). The log-ratio eliminates the spurious correlations between fractions that sum to 100%. When plotted against grain size and pH, the data exhibit high variability (Fig. 2). To get more reliable results the robust Spearman correlation associated with Monte-Carlo exact test (10 000 samples) were used. We were not able to show any As dependence (Fig. 2 and Table 4).

On the contrary, the correlation between Pb and grain size is highly significant with an error risk less than 0.2%, indicating that the smaller are the grains, the higher the Pb concentrations are (Fig. 2 and Table 4).

3.2. Mineralogical characterization

Mineralogy of the tailings has been determined by XRD (data not shown here) but because of the analytical detection limit of this technique, the characterization was completed by μ RS (Fig. 3). The morphology and quantification of the metals concentrations were obtained after SEM observations (Figs. 4 and 5) and EPMA measurements (Fig. 4). Table 3 gives the main As and Pb-host phases identified in the waste materials.

Tailing materials are composed of primary minerals: quartz, Ca–Na- and K-feldspars, clay minerals (vermiculite, chlorite, clinocllore, muscovite and illite), apatite and monazite, Ti-oxides (rutile and anatase) and carbonates (calcite, dolomite and siderite). In the region 1200–600 cm⁻¹ (symmetric stretching of the CO₃²⁻ group; Sun et al., 2014), Raman spectra of dolomite and siderite exhibited a band at the same spectral position, 722 cm⁻¹, and one sharper at 1085 cm⁻¹ for siderite and 1095 cm⁻¹ for dolomite ascribed to the ν_1 (CO₃) (Rull et al., 2004) (Fig. 3). Other characteristic bands for siderite were measured at 180 and 282 cm⁻¹ (Das and Hendry, 2011; Isambert et al., 2006) and those for dolomite were found at 174 and 296 cm⁻¹ (Sun et al., 2014). At higher wave number regions, bands at 1188, 1328, 1355, 1441 and 1472 cm⁻¹ were also assigned to siderite and bands at 1440 cm⁻¹ is also observed for dolomite.

Secondary metal host phases were determined and among them the main Pb and As host phases are summarized in Table 3 and Fig. 4a. These secondary phases correspond to minerals of the mineralization paragenesis or to newly formed phases within the waste materials resulting from supergene alteration. The most abundant phases are sulfates and carbonates such as anglesite, PbSO₄ (Fig. 4), lanarkite Pb₂(SO₄)O (Fig. 4b), plumbojarosite PbFe₆(SO₄)₄(OH)₁₂ and (hydro-)cerussite PbCO₃ or Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ (Figs. 4 and 5). Raman spectra with bands around 1000 cm⁻¹ are typical of sulfate. Anglesite and plumbojarosite are well identified and they both show sharp bands indicating well-crystalline phases. Bands at 133, 441, 453, 610, 643, 980, 1060 and 1160 cm⁻¹ were ascribed to anglesite (Bouchard and Smith, 2003); those measured at 141, 220, 310, 356, 437, 453, 565, 625, 1007, 1102 cm⁻¹ are in agreement with previous identification of plumbojarosite (Frost et al., 2006) (Fig. 3). The large band centered at 830 cm⁻¹ on the plumbojarosite Raman spectrum is ascribed to (AsO₄)³⁻ stretching vibrations (Frost et al., 2007). Indeed, chemical analyses on plumbojarosite show that As can be present up to 2.5 wt.% within this mineral by substitution with SO₄²⁻ group (Jambor, 1999) (Fig. 4a).

Anglesite is also easily recognizable from the plumbojarosite according to its massive and large size (several ten μ m) when plumbojarosite forms aggregates of small size particles (few μ m) (Fig. 5).

Cerussite was described as a secondary mineral in the mineralization paragenesis. Its Raman spectra show a sharp bands at 1055 cm⁻¹ (very strong ν_1 vibration) and wider bands at 151, 179, 245, 668, 685, 699, 841, 1374 and 1477 cm⁻¹ (Aze et al., 2006; Martens et al., 2004). A sharp and very strong band at 104 cm⁻¹ is also noticed but was not reported for cerussite in other studies.

Table 1
Sequential extraction protocol (BCR).

Fraction	Chemical reagents	Volume (ml)	Solid-solution ratio (g/ml)	Sonication time and power
F1: Exchangeable fraction	Acetic acid (CH ₃ COOH) 0.11 mol/l	20 ml	0.025	20 W for 7min
F2: Reducible fraction	Hydroxylammonium (HONH ₂ ·HCl) 0.10 mol/l (reagent brought back to pH2 with nitric acid 69%)	20 ml	0.025	20 W for 7min
F3: Oxidizable fraction	Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂) 30%	10 ml	0.05	20 W for 2min
	Ammonium acetate (C ₂ H ₃ O ₂ NH ₄) 1 mol/l (reagent brought back to pH2 with nitric acid 69%)	25 ml	0.02	20 W for 6min

Table 2

Main physical-chemical characteristics of the waste materials (concentrations, pH and grain size distribution) and natural geochemical background at the French scale (mean, min and max values). Highlighted samples are those used for leaching tests.

Tailings	Ag	As	Cd	Fe	Mn	Pb	S	Sb	Zn	pH					
	mg/kg			%	mg/kg	%		mg/kg			g/kg				
											<2 μm	2/20 μm	20/50 μm	50/200 μm	200/2000 μm
1	39	688	21	1.2	464	1.4	0.5	46	2579	7.8	27	28	4	9	932
2	77	799	163	1.5	697	4.7	1.4	73	5883	6.3	132	445	243	108	72
20	72	999	38	1.7	464	3.9	0.9	73	2849	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	41	849	3	1.3	310	1.8	0.5	44	541	4.4	47	27	35	40	851
4	63	700	8	2.0	619	4.0	0.8	57	1259	4.7	288	350	41	25	296
5	56	903	14	1.6	464	2.9	0.6	68	1805	6.3	48	105	77	365	405
6	58	566	57	1.5	697	3.4	0.6	46	5048	6.2	158	617	105	27	93
7	67	501	85	1.2	542	4.4	1.4	67	5654	6.8	139	352	315	135	59
8	70	698	10	1.5	387	4.5	0.4	73	1164	6.5	123	310	249	163	155
9	24	547	18	1.4	542	1.1	0.6	31	2080	7.4	48	95	161	579	117
10	61	652	17	1.9	232	3.9	0.5	42	1448	6.3	216	555	135	42	52
11	22	653	4	1.6	697	1.2	0.2	29	404	4.6	61	106	210	540	83
12	48	1014	1	1.3	l.d.	1.8	0.6	83	726	4.3	68	50	67	346	469
13	63	678	18	1.4	542	3.1	0.3	63	1533	6.9	102	232	171	314	181
14	34	399	0	1.0	l.d.	1.1	0.2	38	216	4.5	38	12	13	43	894
15	39	652	1	1.4	77	4.0	0.3	43	404	4.5	172	249	141	169	269
16	57	387	1	0.7	l.d.	2.0	0.4	51	305	4.3	47	27	7	141	778
17	59	937	3	1.0	l.d.	2.9	0.6	64	474	4.1	66	164	157	251	362
18	45	3199	3	4.1	l.d.	3.1	1.0	93	1495	4.2	84	135	125	209	447
19	115	697	134	1.6	77	6.0	1.8	75	5519	5.1	30	61	7	19	883
190	81	916	6	2.0	l.d.	6.0	1.1	95	694	4.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19A	40	841	1	1.5	l.d.	1.5	0.5	52	723	n.d.	39	49	30	52	830
20	105	880	4	1.7	l.d.	6.3	1.0	92	826	5.1	153	286	256	248	57
21	111	737	92	1.6	l.d.	5.9	1.5	70	3923	5.3	142	304	302	211	41
22	35	7062	11	13.6	232	2.2	1.1	145	2798	5.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23	5	101	1	11.4	4257	0.3	0.1	8	124	5.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24	44	696	14	1.8	387	1.9	0.7	47	2316	6.1	79	138	149	354	280
Tailings n = 24				mg/kg		%		mg/kg		%		mg/kg		mg/kg	
Mean Value				57		1028		27		2.4		649		3.1	
Min				5		101		0		0.7		77		0.3	
Max				115		7062		163		13.6		4257		6.3	
French geochemical background ^a n = 118				mg/kg		g/kg		mg/kg							
Mean Value				0		21		0		24		677		49	
Min				0		2		0		2		5		8	
Max				2		224		7		62		4319		904	

^a determined according to the FOREGS database on topsoils.

Beudantite $PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$, plumboferrite-type phase $Pb_2Fe_{(11-x)}Mn_xO_{19-2x}$, $x = 1/3$ (Fig. 5) and mimetite (Figs. 4a and 5) $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ were also identified in some samples but are less frequent. Raman spectrum obtained on mimetite shows typical bands at 313, 339, 372, 420 and 808 with a shoulder at 778 cm^{-1} (Frost et al., 2007) but the band at 970 is assigned to SO_4^{2-} ν_1 symmetric stretching mode (Frost et al., 2011). Beudantite can be distinguished from plumbojarosite according to its morphology, as it appears more massive than plumbojarosite (Fig. 5) and contains higher As concentrations (Fig. 4). As for numerous phases, Zn is present within beudantite with Zn ~2 wt.%. Plumboferrite-type phase corresponds to very fine particles, always presenting a turbostratic texture and may contain some Ag, As and also Zn (Fig. 4c) and could only be inferred by EPM and SEM-EDX analyses. Due to the texture and the thinness of the phase, Raman spectrum on this phase (not shown) mainly shows characteristic bands of epoxy resin, notably those near 1350 and 1450 cm^{-1} (CH_2 and CH_3 groups; Edwards et al., 2007; Rodriguez-Mella et al., 2014); furthermore no Raman spectrum of a plumboferrite reference material was published before. Iron (hydr)-oxides were also identified and may contain some As and/or Pb. They mainly correspond to goethite α - $FeOOH$, lepidocrocite γ - $FeOOH$ and hematite Fe_2O_3 (Figs. 3 and 5). Raman spectra obtained on Pb-rich goethite show bands at 294, 398, 680, 1297 cm^{-1} (Courtin-Nomade et al., 2010) with a supplementary band noticed at 220 cm^{-1} , not reported for goethite reference material spectrum. Lepidocrocite was also identified by

Raman analyses showing bands at 217, 248, 297, 345, 391, 530, 660 and 1300 cm^{-1} (Courtin-Nomade et al., 2012; Criado et al., 2013). A mixture of goethite/lepidocrocite was also frequently identified within the samples. As and Pb are commonly associated to goethite and lepidocrocite, this latest mineral being more widely identified within samples presenting near-neutral pH. The Pb concentrations are particularly high in these Fe-oxides, up to 7 wt.% in lepidocrocite and up to 15 wt.% in goethite, that may imply its coprecipitation and probable small size particles of these iron oxides as already suggested by Lu et al. (2011) and Rahimi et al. (2015) for lepidocrocite. Arsenic was also measured in these phases, at lower concentrations than Pb (up to 3 wt.%). Some Mn oxides have also been detected but were not formerly identified. According to SEM-EDX semi-quantitative analyses some Pb–Mn oxides show composition close to the one of cesarolite ($PbH_2Mn_3O_8$) (mean composition: Mn = 39 wt.%, Pb = 42 wt.%), when some others contain significant amount of Fe (example of typical composition Fe = 8.6 wt.%, Mn = 29.8 wt.% and Pb = 27.8 wt.%). Zinc is frequently associated to these (Fe-) (Pb-)Mn oxides (Zn ~3 wt.%). Sulfides are also still present within the tailings with the most abundant identified as arsenopyrite, galena, pyrite (sometimes arsenian pyrite), troilite and sphalerite (Table 3). They present sometimes alteration features with authigenic phases forming coating on these minerals or filling the porosity (Fig. 5).

Concerning the samples chosen for the leaching experiments, samples #1, #2 and #13 have the particularity to contain (Pb-)

Table 3

Visual description of the 24 samples and As and Pb-bearing phases identified in the waste materials according to the analytical techniques. Highlighted samples are those used for leaching tests.

Samples#	Visual description	Mineral name	Chemical formula	Identified by	Detected in sample#
1	Gray coarse sand	Mimetite	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$	μ RS, EPMA	1
2	Ochreous and blueish clay	(Hydro-) Cerussite	$PbCO_3/Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	XRD, μ RS, EPMA	1, 2, 20, 5, 6, 8, 9, 13, 24
20	Ochreous clay level in 2	PbMn-oxide (cesarolite type)	$PbH_2Mn_3O_8$	SEM-EDX, EPMA	9, 13
3	Yellow sand	Anglesite	$PbSO_4$	XRD, μ RS, SEM-EDX, EPMA	1, 20, 3, 4, 8, 11, 12, 14, 15, 16,
4	Clayey				17, 18, 19, 190, 19A, 20, 23, 24
5	Fine brown sand	Corkite		XRD, μ RS, SEM-EDX	11, 19, 190, 20, 24
6	Yellow sand	Lanarkite	$Pb_2(SO_4)O$	XRD, EPMA	1, 12
7	Gray-blueish clay	Litharge		XRD, SEM-EDX	1, 20, 7
8	Red-ochreous clay	Beudantite	$PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$	XRD, SEM-EDX, EPMA	3, 4, 5, 12, 15, 18, 190, 19A, 22
9	Gray fine sand	Plumbojarosite	$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$	XRD, μ RS, SEM-EDX, EPMA	1, 2, 20, 11, 12, 16, 17, 18, 19, 21
10	Red and blueish clay				
11	Ochreous coarse sand	PbFe-oxide (plumboferrite type)	$Pb_2Fe_{(11-x)}Mn_xO_{19-2x}$ $x = 1/3$	SEM-EDX, EPMA	13
12	Ochreous fine sand	Hematite	Fe_2O_3	XRD, EPMA	4
13	Ochreous sand				
14	Fine brown sand				
15	Clayey	Goethite	α -FeOOH	XRD, μ RS	15, 24
16	Light yellow sand				
17	Orange coarse sand	Lepidocrocite	γ -FeOOH	XRD, μ RS	11, 24
18	Coarse sand with Fe crusts				
19	Yellow sand	Galena	PbS	XRD, SEM-EDX, EPMA	1, 2, 7, 21
190	Ochreous level in 19				
19A	Blueish level in 19	Troilite	FeS	μ RS, SEM-EDX, EPMA	24
20	Ochreous clay				
21	Blueish clay	Sphalerite	ZnS	μ RS, SEM-EDX, EPMA	1, 6
22	Concretions				
23	Concretions	Pyrite	FeS_2	XRD, μ RS, SEM-EDX, EPMA	1, 2, 7, 19
24	Brown sand				

carbonates as well as plumboferrite-type and Mn oxides. Samples #11, #12, #15 and #18 are mainly composed of sulfates (anglesite, plumbojarosite and beudantite). Iron oxides are more widespread whatever the sample but lepidocrocite is more likely present with

carbonate-rich samples and goethite and hematite in the other ones. Furthermore it is noteworthy that samples with the highest content of carbonates show unaltered or few altered sulfides on the contrary to the other samples.

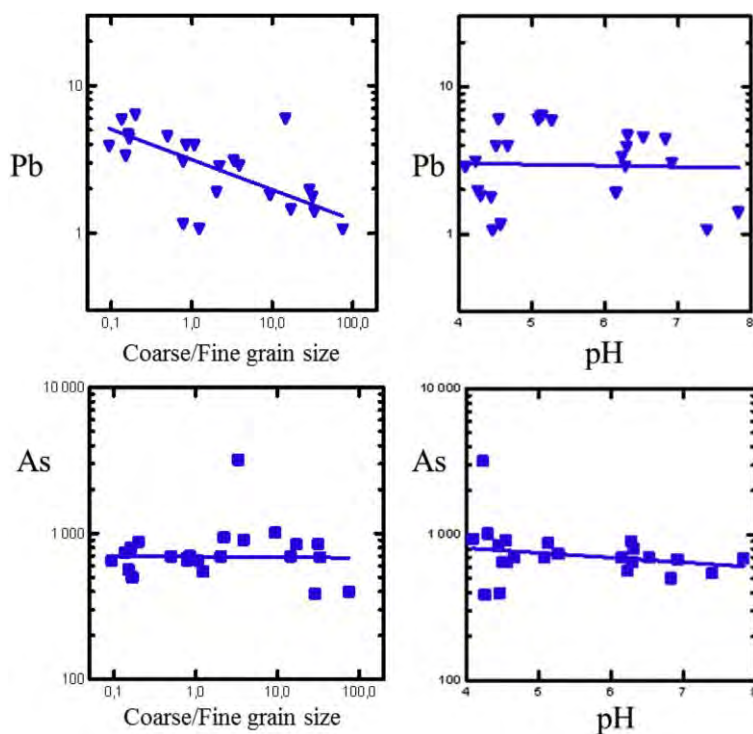
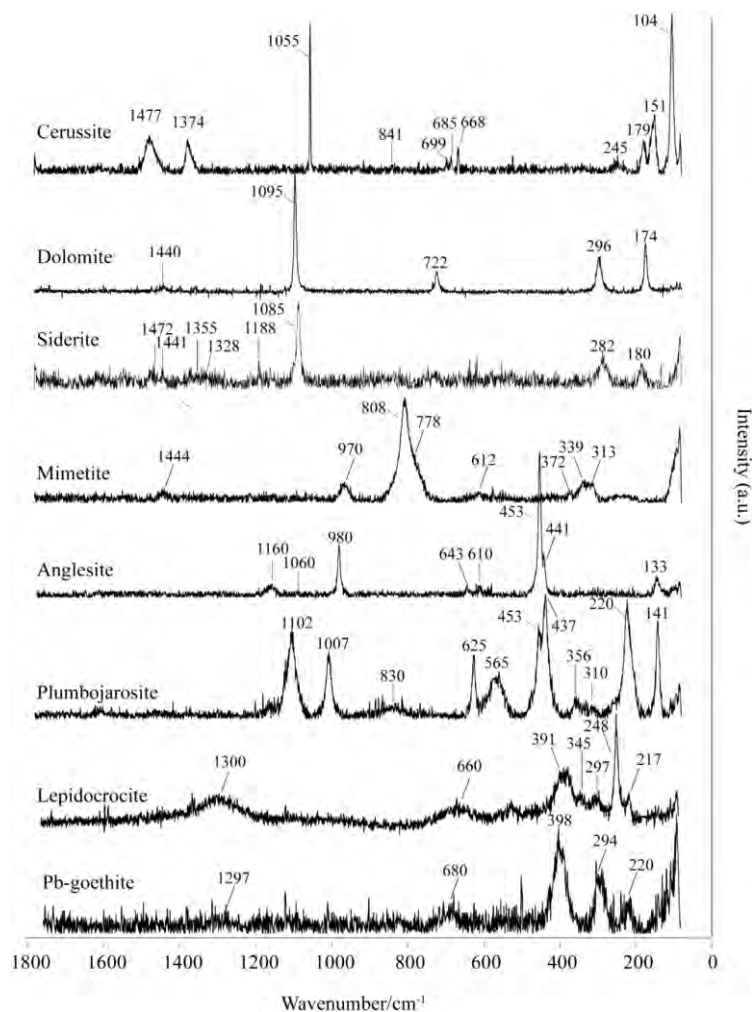


Fig. 2. Pb and As relations to grain size distribution and pH.

Table 4Usual and exact tests for the Spearman rank correlations (bilateral). The usual significance limit is $p < 5\%$ (significant value is highlighted).

	Spearman Rho	Asymptotic error risk	MC Rho value	MC error risk
Pb vs. Granulometry	-0.61	0.1%	-0.63	0.2%
Pb vs. pH	0.15	60%	0.11	60%
As vs. Granulometry	0.08	62%	0.11	61%
As vs. pH	-0.32	10%	-0.35	9%

**Fig. 3.** Raman spectra of some heavy metal host phases identified within the tailing samples.

3.3. Chemical extraction

The proportion of As and Pb in the various host phases based on their reactivity is estimated by BCR application whose results are given in Fig. 6.

Chemical extractions results presented here only concern 4 representative samples (#1, 2, 12 and 18) which give the general trend of As and Pb behavior and distribution whatever the sample. According to the BCR results, As is predominantly found in the

residual fraction (61% for #2, 72% for #12, 75%–99% for #1 and 18) while the “exchangeable” fraction represents only 0.01–2% (Fig. 6).

The oxidizable fraction represents about 20% of total As for sample #1 (18%), #2 (22%) and #12 (17%) and only 2% for #18 (Fig. 6). Finally the easily reducible fraction of As represents 10% of the sample #2 and 6% of #1 and 12 and is not detected in the sample #18 (Fig. 6). The results for #18 sample for which As-rich plumbojarosites were observed, suggest that As is incorporated into the crystal structure by substitution of sulfates by arsenate

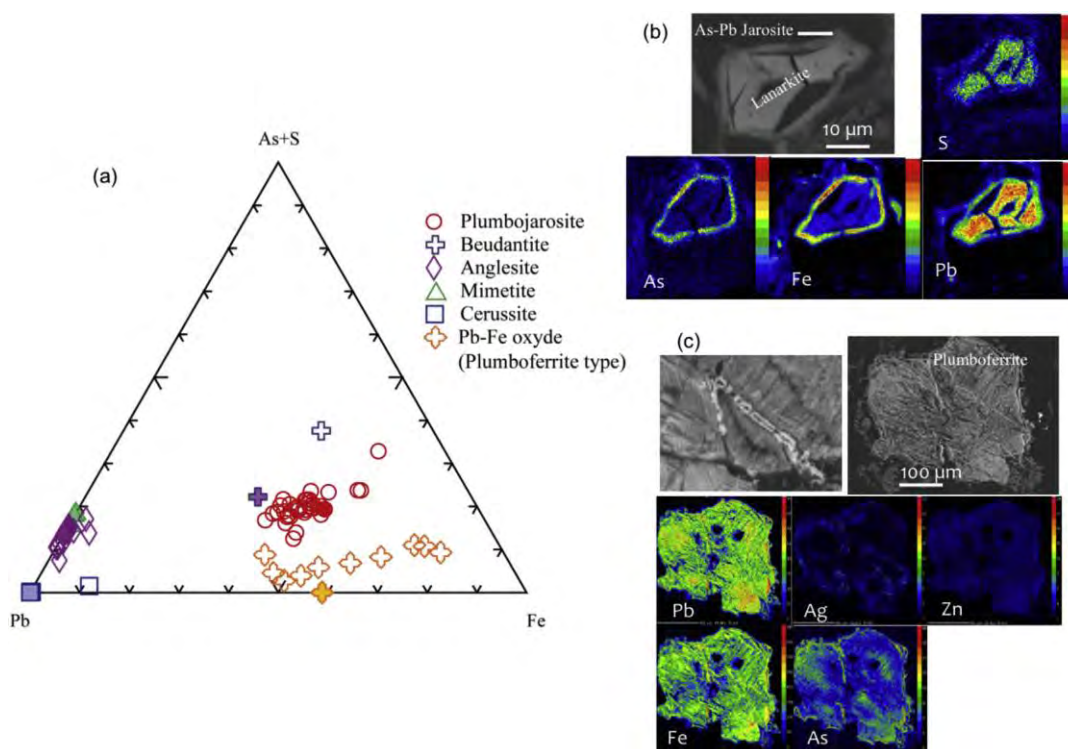


Fig. 4. (a) Ternary diagram of EPMA data of the main As and Pb host phases; SEM microphotographs and X-ray elemental map after EPMA of (b) lanarkite with a rim of As–Pb plumbojarosite and (c) Plumboferrite-type phase showing associated Ag, As and Zn.

(Chen et al., 2012; Frau et al., 2009). The reducible fraction corresponds to the arsenic detected with iron and manganese oxides. The oxidizable fraction is supposed to correspond to the elements associated with organic matter (OM) but in our case we assume that the samples contain an infinitesimal amount of OM based on the total C measurement around 0.2% (data not shown). It is more likely that the arsenic oxidized fraction is related to sulfide phases by micro-inclusion in their structure. The As host phases of the residual fraction are assumed to correspond to beudantite and plumbojarosite.

In the same way, Pb in sample #18 is predominantly found in the residual fraction (85%) (Fig. 6). This coincides with the large quantities of highly stable plumbojarosite detected by XRD and SEM-EDX. This residual fraction represents 27% of sample #2, 48% of #1 and 58% of #12 (Fig. 6). The oxidizable fraction, the largest fraction for the sample #2 (45%), can be related to the presence of galena, well preserved in this sample (Fig. 6). The easily reducible fraction (4–16%) is attributed to iron oxides but can also correspond to anglesite (Fig. 6). The “exchangeable” fraction (2–16%) is the adsorbed lead and lead-related carbonates such as cerussite that is frequent in samples #1 & 2 (Fig. 6).

The behavior of Pb and As appears to be similar despite the heterogeneity of the samples. The #18 sample is however clearly distinct from the 3 others. This is linked to its mineralogy and the stability of its host phases (anglesite, beudantite and plumbojarosite). It is also possible that reactions to extract the fractions F1, F2 and F3 were not complete, meaning that some phases remain intact, and that the residual fraction is overestimated. However, the BCR results are satisfactory as the sum of the various fractions is equal to the total fraction with less than 10% error.

4. Potential impact of the heavy metals on the environment

4.1. Solubility tests

The solubility experiments were performed on the same samples analyzed by BCR. The results are presented Fig. 7. The four samples show a maximum of solubility for both As and Pb at pH = 2.

The amount of As released comparing to its total content represents 44% of As for sample #1, 45% of As for sample #2, c.a. 2–3 mg/L of As released respectively, 27% of As for sample #12 (0.8 mg/L) and 6% of As for sample #18 (0.7 mg/L) (Fig. 7).

The minimum solubility is reached at neutral pH ($6 < \text{pH} < 7$). Samples #2, 3 and 12 show a minimum solubility at pH 7, which correspond to 2.1 $\mu\text{g/L}$ of As released from sample #1 (0.04% As_{tot}), 2.5 $\mu\text{g/L}$ of As from sample #2 (0.03% As_{tot}) and 1.9 $\mu\text{g/L}$ from sample #12 (0.07% As_{tot}) (Fig. 7). The minimum solubility for sample #18 is obtained at pH 6 with 3.5 $\mu\text{g/L}$ of As released (0.03% As_{tot}). An increase in the released concentrations is then observed at pH 9; the highest As concentrations measured in the leachate at this value represent 0.4% of sample #1, i.e., 10 $\mu\text{g/L}$ As_{tot} , 17 $\mu\text{g/L}$ of As for sample #2 (0.2% As_{tot}) and 256 $\mu\text{g/L}$ of As for sample #18 (2.6% As_{tot}). Only sample #12 releases 2.3 $\mu\text{g/L}$ of As (0.08% As_{tot}) (Fig. 7). For basic pH values, arsenate and arsenite anions are desorbed but arsenic in sample #12 is largely present as beudantite, which should be stable under these conditions.

For Pb, at acidic pH (=2), 112 mg/L of Pb is released, corresponding to 50% of the total concentration of Pb for sample #1, 127 mg/L for sample #2 (27% of Pb_{tot}), 68 mg/L for sample #12 (37% Pb_{tot}) and 34 mg/L for sample #18 (11% Pb_{tot}) (Fig. 7). This is in

A. Courtin-Nomade et al. / *Applied Geochemistry* 63 (2015) 310–321

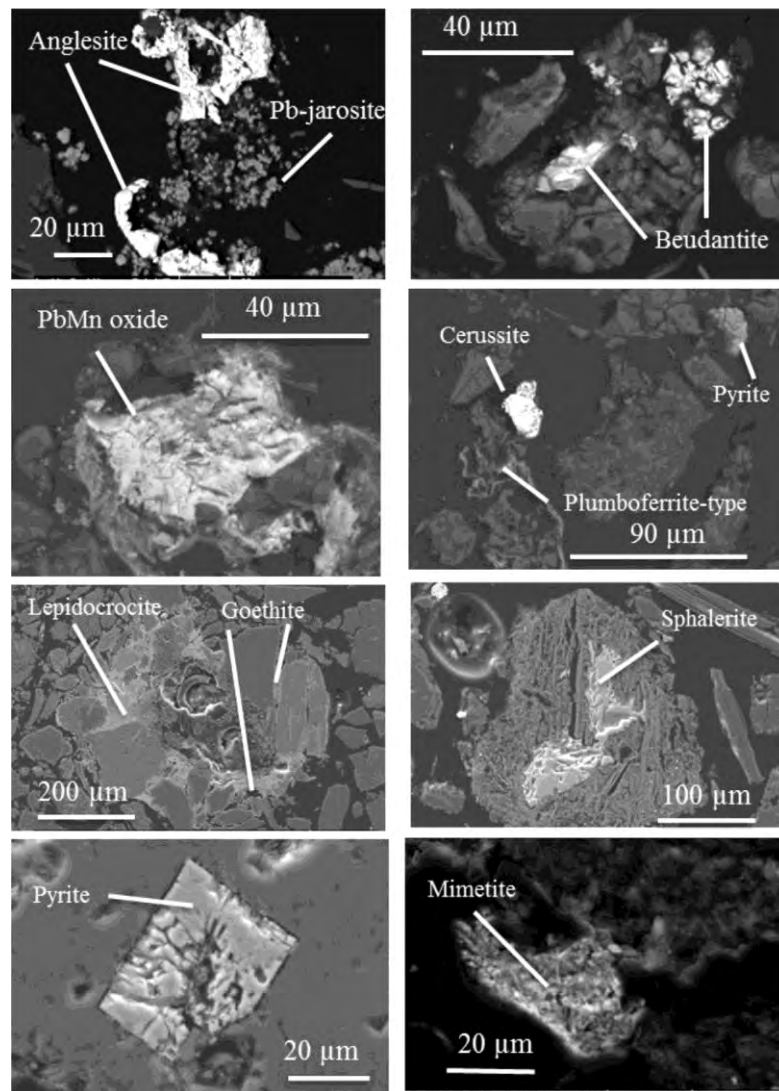


Fig. 5. SEM microphotographs of the main As and Pb host phases.

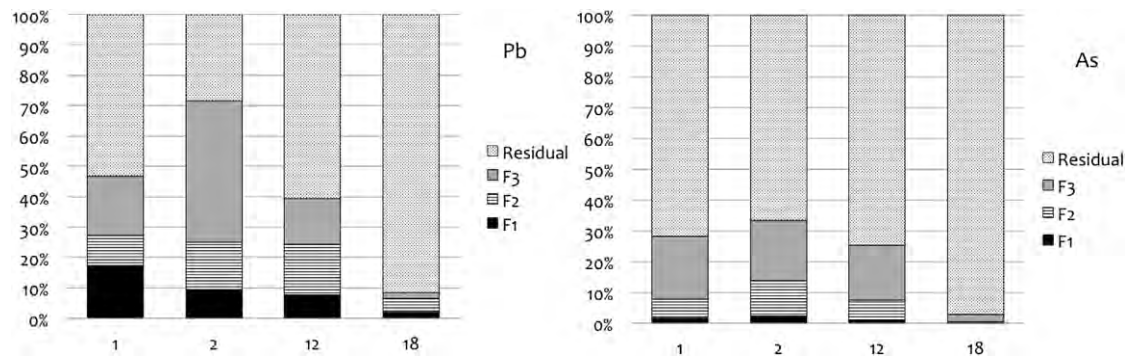


Fig. 6. Sequential extraction results according to the BCR protocol for Pb and As (F1 exchangeable fraction, F2 reducible fraction, F3 oxidizable fraction).

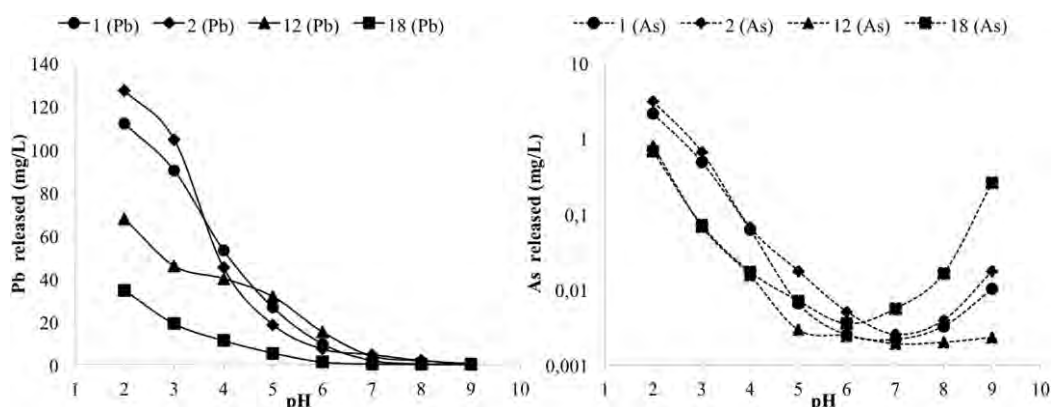


Fig. 7. Concentrations of As and Pb released in mg/L according to pH variation; solubility tests performed at pH values between 2 and 9 on four representative samples.

agreement with the BCR results and the mineralogy; the richest samples in carbonates show the highest concentrations of Pb released at acidic pH values. The amount of Pb released decreases with increasing pH to reach a releasing capacity less than 0.1% of the total Pb content and the minimum of solubility is reached at pH = 8–9: 90 $\mu\text{g/L}$ of Pb for sample #1 (0.04% Pb_{tot}), 100 $\mu\text{g/L}$ of Pb for sample #2 (0.02% Pb_{tot}), 230 $\mu\text{g/L}$ of Pb for sample #12 (0.01% Pb_{tot}) and only 30 $\mu\text{g/L}$ of Pb for sample #18 (0.01% Pb_{tot}) (Fig. 7). These results are in good agreement with previous studies (Al-Abed et al., 2007, 2006).

Released As concentrations at pH 2 and 9 are all over the National Environmental Quality Standards for EU priority substances (NEQS), with AA-EQS (Annual Average-Environmental Quality Standards) value fixed at 4.2 $\mu\text{g/L}$, except for sample #12 (<http://www.ineris.fr>). They however are below that limit at *in situ* pH values. Concerning Pb concentrations measured in the leachates at pH 2, 9 or *in situ* near neutral pH, they all over exceed the AA-EQS value fixed at 1.2 $\mu\text{g/L}$ (<http://www.ineris.fr>).

4.2. Compliance tests

In order to evaluate the immobilization of As and Pb through the waste materials, compliance tests were performed on selected samples #2, 11, 13, 15, 19. Concentrations measured after 24 h were compared to limits established by EULFD (European Landfill Directive, EUFLD, 2002). The EN 12457 limits were established for the purpose of waste disposal on landfills and to characterize waste as inert, non-hazardous and hazardous materials (Ettler et al., 2009, 2005; Nikolić et al., 2013). The results are presented in Table 5.

The metals of interest, As and Pb, show very different behavior: As is not remobilized on the contrary to Pb. Except sample #2, Pb concentrations for all the samples are over the highest limits indicating these materials cannot even be considered as hazardous wastes landfills. However Pb contents in samples #2 and 13 are the same (Table 3). It is noteworthy that the presence of carbonates does not fully explain the leachability behavior of Pb when it seems

more likely to be the case for Cd. Indeed samples #2 and 13 are constituted by carbonates and they both show the highest concentrations in Cd and Zn. The main mineralogical difference between these two samples is the presence of more abundant Pb–Mn oxides (cesarolite-type) and Pb–Fe oxides (plumboferrite-type) within sample #13 when sulfates dominate the mineralogy of sample #2. Concerning the other samples, the main mineralogical difference with samples #2 and 13 is that Pb is associated to abundant Fe oxides. The highest Pb concentrations are measured for samples with the highest content of Fe oxides (#11 and 15). These results can be explained regarding the reported solubility constants for anglesite ($K_{\text{sp}} = 10^{-7.7}$) and plumbojarosite ($K_{\text{sp}} = 10^{-11.42}$ – $10^{-28.4}$) (Eary, 1999; Forray et al., 2010; Gaboreau and Vieillard, 2004), appearing quite stable, cerussite $K_{\text{sp}} = 10^{-13.13}$, also ensuring good immobilization of Pb but with a more pH dependent behavior, and goethite $K_{\text{sp}} = 10^{-0.5}$ (Eary, 1999), the less stable mineral among the other host phases. However all the plumbojarosites analyzed at that site contain As that may increase its solubility (Frau et al., 2009).

The compliance tests are performed with deionized water at pH around 5.5, which is a value for which the minimum of solubility of As is reached when it is still not the case for Pb (Fig. 7). At the end of the tests the pH remains quite stable for samples with carbonates (pH ~5 for #2 & 13) but lower values are measured ($4 < \text{pH} < 4.3$) for the other samples. However this pH value well represents the pH of meteoric water and thus gives a good overview of the potential mobilization of heavy metals from that wastes.

5. Conclusion

Under supergene conditions, sulfides are oxidized and associated metals are remobilized as well as production of acidity. Galena, the dominant sulfide at this studied site, is directly oxidized in anglesite which then will be dissolved and will release Pb^{2+} and SO_4^{2-} ions (Batonneau et al., 2000). Pyrite and carbonate such as siderite, when oxidized, will liberate directly Fe and SO_4^{2-} in

Table 5
Compliance test results of some tailing samples according to the EU waste acceptance criteria. Underlined samples exceed the upper limit value.

(Mg/kg)	2	11	13	15	19	Limit value for inert waste landfills	Limit value for non-hazardous waste landfills	Limit value for hazardous waste landfills
As	0.01	0.01	0.1	0.02	0.03	0.5	2	25
Pb	38	123	215	185	100	0.5	10	50

solution. These secondary phases may form if they are in a super-saturated state. Among the predominant phases, plumbojarosite and beudantite are more stable and result in minimal release of As and Pb. Lead is also present as Pb–Mn oxides or as Fe–Mn phases such as plumboferrite-like phases, the latest appearing unstable under low acidic pH (5.5). The adsorbed metal elements, particularly on Fe and Mn oxides are the most mobile as already observed in some previous studies (Audry et al., 2006; Lee et al., 2005). Carbonated phases are very unstable under acidic conditions but anglesite also tends to be dissolved in acidic conditions (Bigham et al., 2013). However, in this study, the presence of these abundant carbonates allows neutralizing acidity generated by sulfides oxidation but they do not prevent the heavy metals release from the waste material toward the aqueous compartment. Indeed, leaching tests show that As and especially Pb are mobile, with concentrations in the leachates often exceeding the AA-EQS.

At the Auzelles district, tailing materials affect the local river and its ecosystem by solid transport but also by dissolved metals inputs. The knowledge of the heavy metals mineralogy and their susceptibility to weathering should help in sustainable waste management and in the remediation choices between stakeholders and policy makers.

Acknowledgments

This study is part of the MetMines program for which financial support was provided by the French Water Agency – Agence de l'Eau Loire Bretagne (AELB, France) and the European regional funding (FEDER – PRESAGE 35624) via the Plan Loire Grandeur Nature/Etablissement Public Loire (EPL). The study is a part of the Observation Network of the Loire River Basin Sediments (OSLA/ZAL). We would like to thank Patrice Fondanèche for the time he spent with Thomas during the AAS–GF analyses, Elie Dhivert, Marc Desmet, Anthony Foucher and Lauren Valverde for their help with samples collection.

References

- Al-Abed, S.R., Hageman, P.L., Jegadeesan, G., Madhavan, N., Allen, D., 2006. Comparative evaluation of short-term leach tests for heavy metal release from mineral processing waste. *Sci. Total Environ.* 364, 14–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.021>.
- Al-Abed, S.R., Jegadeesan, G., Purandare, J., Allen, D., 2007. Arsenic release from iron rich mineral processing waste: influence of pH and redox potential. *Chemosphere* 66, 775–782. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.045>.
- Álvarez-Valero, A.M., Sáez, R., Pérez-López, R., Delgado, J., Nieto, J.M., 2009. Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure. *J. Geochem. Explor.* 102, 87–94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2009.02.005>.
- Arenas-Lago, D., Lago-Vila, M., Rodríguez-Seijo, A., Andrade, M.L., Vega, F.A., 2014. Risk of metal mobility in soils from a Pb/Zn depleted mine (Lugo, Spain). *Environ. Earth Sci.* 72, 2541–2556. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-014-3161-5>.
- Asta, M.P., Cama, J., Martínez, M., Giménez, J., 2009. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *J. Hazard. Mater.* 171, 965–972. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.097>.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2006. Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Sci. Total Environ.* 363, 216–236. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.05.035>.
- Aze, S., Vallet, J.-M., Baronnat, A., Grauby, O., 2006. The fading of red lead pigment in wall paintings: tracking the physico-chemical transformations by means of complementary micro-analysis techniques. *Eur. J. Mineral.* 18, 835–843. <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0835>.
- Batonneau, Y., Bremard, C., Laureys, J., Merlin, J.C., 2000. Microscopic and Imaging Raman Scattering Study of PbS and its Photo-oxidation Product, vol. 31, pp. 1113–1119.
- Bossy, A., Grosbois, C., Beauchemin, S., Courtin-Nomade, A., Hendershot, W., Bril, H., 2010. Alteration of As-bearing phases in a small watershed located on a high grade arsenic-geochemical anomaly (French Massif Central). *Appl. Geochem.* 25, 1889–1901.
- Bouchard, M., Smith, D.C., 2003. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. *Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 59, 2247–2266. [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00069-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00069-6).
- Cappuyens, V., Swennen, R., Niclaes, M., 2007. Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb–Zn mining: a combined geochemical and mineralogical approach. *J. Geochem. Explor.* 93, 78–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2006.10.001>.
- Chen, L., Li, J.-W., Rye, R.O., Benzel, W.M., Lowers, H.A., He, M.-Z., 2012. Mineralogical, chemical, and crystallographic properties of supergene jarosite-group minerals from the Xitieshan Pb–Zn sulfide deposit, northern Tibetan Plateau, China. *Mineral. Petrol.* 107, 487–499. <http://dx.doi.org/10.1007/s00710-012-0258-y>.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C., Lenain, J.-F., 2003. Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine—Enguiales, Aveyron, France. *Appl. Geochem.* 18, 395–408. [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00098-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00098-7).
- Courtin-Nomade, A., Grosbois, C., Marcus, M.A., Fakra, S.C., Beny, J.M., Foster, A.L., 2009. The weathering of a sulfide orebody: speciation and fate of some potential contaminants. *Can. Mineral.* 47, 493–508.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Bény, J.M., Kunz, M., Tamura, N., 2010. Sulfide oxidation observed using micro-Raman spectroscopy and micro-X-ray diffraction: the importance of water/rock ratios and pH conditions. *Am. Mineral.* 95, 582–591.
- Courtin-Nomade, A., Rakotoarisoa, O., Bril, H., Grybos, M., Forestier, L., Foucher, F., Kunz, M., 2012. Weathering of Sb-rich mining and smelting residues: insight in solid speciation and soil bacteria toxicity. *Chem. Erde – Geochem.* 72, 29–39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2012.02.004>.
- Craw, D., Koons, P.O., Chappell, D.A., 2002. Arsenic distribution during formation and capping of an oxidised sulphidic minesoil, Macraes mine, New Zealand. *J. Geochem. Explor.* 76, 13–29. [http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742\(02\)00202-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6742(02)00202-9).
- Criado, M., Martínez-Ramírez, S., Fajardo, S., Gómez, P.P., Bastidas, J.M., 2013. Corrosion rate and corrosion product characterisation using Raman spectroscopy for steel embedded in chloride polluted fly ash mortar. *Mater. Corros.* 64, 372–380. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.201206714>.
- Das, S., Hendry, M.J., 2011. Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes. *Chem. Geol.* 290, 101–108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.001>.
- Donahue, R., Hendry, M.J., 2003. Geochemistry of arsenic in uranium mine mill tailings, Saskatchewan, Canada. *Appl. Geochem.* 18, 1733–1750. [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00106-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00106-9).
- Drahota, P., Rohovec, J., Filippi, M., Mihaljević, M., Rychlovský, P., Červený, V., Pertold, Z., 2009. Mineralogical and geochemical controls of arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the Mokrosko-West gold deposit. *Czech Repub. Sci. Total Environ.* 407, 3372–3384. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.009>.
- Early, L.E., 1999. Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Appl. Geochem.* 14, 963–987. [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00049-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00049-9).
- Edwards, H.G.M., Beale, E., Garrington, N.C., Alia, J.-M., 2007. FT-Raman spectroscopy of pigments on a Hindu statue, Kali Walking on Siva. *J. Raman Spectrosc.* 38, 316–322. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1645>.
- Ettler, V., Mihaljević, M., Šebek, O., Strnad, L., 2005. Leaching of APC residues from secondary Pb metallurgy using single extraction tests: the mineralogical and the geochemical approach. *J. Hazard. Mater.* 121, 149–157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.02.001>.
- Ettler, V., Johan, Z., Kříbek, B., Šebek, O., Mihaljević, M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Appl. Geochem.* 24, 1–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.10.003>.
- Forray, F.L., Smith, A.M.L., Drouet, C., Navrotsky, A., Wright, K., Hudson-Edwards, K. A., Dubbin, W.E., 2010. Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 215–224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.09.033>.
- Frau, F., Ardau, C., Fanfani, L., 2009. Environmental geochemistry and mineralogy of lead at the old mine area of Bacca Locci (south-east Sardinia, Italy). *J. Geochem. Explor.* 100, 105–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.01.005>.
- Frost, R.L., Wills, R.-A., Weier, M.L., Martens, W., Mills, S., 2006. A Raman spectroscopic study of selected natural jarosites. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 63, 1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2005.03.034>.
- Frost, R.L., Bouzaid, J.M., Palmer, S., 2007. The structure of mimetite, arsenian pyromorphite and hedyphane – a Raman spectroscopic study. *Polyhedron* 26, 2964–2970. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2007.01.038>.
- Frost, R.L., Palmer, S.J., Xi, Y., 2011. Raman spectroscopy of the multi anion mineral arsenitumite Pb₂Cu(AsO₄)(SO₄)(OH) and in comparison with tsumebite Pb₂Cu(PO₄)(SO₄)(OH). *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 83, 449–452. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2011.08.063>.
- Gaboreau, S., Vieillard, P., 2004. Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3307–3316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.040>.
- Gault, A.G., Cooke, D.R., Townsend, A.T., Charnock, J.M., Polya, D.A., 2005. Mechanisms of arsenic attenuation in acid mine drainage from Mount Bischoff, western Tasmania. *Sci. Total Environ.* 345, 219–228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.030>.
- González-Corrochano, B., Esbrí, J.M., Alonso-Azcárate, J., Martínez-Coronado, A., Jurado, V., Higuera, P., 2014. Environmental geochemistry of a highly polluted area: the La Union Pb–Zn mine (Castilla-La Mancha region, Spain). *J. Geochem. Explor.* 144, 345–354. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.02.014>.
- Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Martin, F., Bril, H., 2007. Transportation and evolution of trace element bearing phases in stream sediments in a mining –

- influenced basin (Upper Isle River, France). *Appl. Geochem.* 22, 2362–2374.
- Grosbois, C., Schäfer, J., Bril, H., Blanc, G., Bossy, a., 2009. Deconvolution of trace element (As, Cr, Mo, Th, U) sources and pathways to surface waters of a gold mining-influenced watershed. *Sci. Total Environ.* 407, 2063–2076. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.012>.
- Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I., Moatar, F., 2012. Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). *Sci. Total Environ.* 435–436, 290–305. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.056>.
- Hayes, S.M., Webb, S.M., Bargar, J.R., O'Day, P.A., Maier, R.M., Chorover, J., 2012. Geochemical weathering increases lead bioaccessibility in semi-arid mine tailings. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5834–5841. <http://dx.doi.org/10.1021/es300603s>.
- Isambert, A., De Resseguier, T., Gloter, A., Reynard, B., Guyot, F., Valet, J.-P., 2006. Magnetite-like nanocrystals formed by laser-driven shocks in siderite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 243, 820–827. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.060>.
- Jambor, J.L., 1999. Nomenclature of the alunite supergroup. *Can. Mineral.* 37, 1323–1341. <http://dx.doi.org/10.2113/gscanmin.38.5.1298>.
- Kocourková, E., Sracek, O., Houzar, S., Cempírek, J., Losos, Z., Filip, J., Hřelová, P., 2011. Geochemical and mineralogical control on the mobility of arsenic in a waste rock pile at Dlouhá Ves, Czech Republic. *J. Geochem. Explor.* 110, 61–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jgechem.2011.02.009>.
- Lee, P.K., Kang, M.J., Choi, S.H., Touray, J.C., 2005. Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea. *Appl. Geochem.* 20, 1687–1703. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.04.017>.
- Lu, P., Nuhfer, N.T., Kelly, S., Li, Q., Konishi, H., Elswick, E., Zhu, C., 2011. Lead coprecipitation with iron oxyhydroxide nano-particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4547–4561. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.035>.
- Macdonald, R.W., Barrie, L.A., Bidleman, T.F., Diamond, M.L., Gregor, D.J., Semkin, R.G., Strachan, W.M.J., Li, Y.F., Wania, F., Alae, M., Alexeeva, L.B., Backus, S.M., Bailey, R., Bewers, J.M., Gobeil, C., Halsall, C.J., Harner, T., Hoff, J.T., Jantunen, L.M.M., Lockhart, W.L., Mackay, D., Muir, D.C.G., Pudykiewicz, J., Reimer, K.J., Smith, J.N., Stern, G., Schroeder, W.H., Wagemann, R., Yunker, M.B., 2000. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Sci. Total Environ.* 254, 93–234. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00434-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00434-4).
- Martens, W.N., Rintoul, L., Klopogge, J.T., Frost, R.L., 2004. Single crystal raman spectroscopy of cerussite. *Am. Mineral.* 89, 352–358.
- Miler, M., Gosar, M., 2012. Characteristics and potential environmental influences of mine waste in the area of the closed Mežica Pb–Zn mine (Slovenia). *J. Geochem. Explor.* 112, 152–160. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jgechem.2011.08.012>.
- Moriarty, M.M., Lai, V.W.-M., Koch, I., Cui, L., Combs, C., Krupp, E.M., Feldmann, J., Cullen, W.R., Reimer, K.J., 2014. Speciation and toxicity of arsenic in mining-affected lake sediments in the Quinsam watershed. *Br. Columbia. Sci. Total Environ.* 466–467, 90–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.005>.
- Murray, J., Kirschbaum, A., Dold, B., Mendes Guimarães, E., Pannunzio Miner, E., 2014. Jarosite versus Soluble Iron-Sulfate Formation and Their Role in Acid Mine Drainage Formation at the Pan de Azúcar Mine Tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina. *Minerals* 4, 477–502. <http://dx.doi.org/10.3390/min4020477>.
- Néel, C., Bril, H., Courtin-Nomade, A., Dutreuil, J.P., 2003. Factors affecting natural development of soil on 35-year-old sulphide-rich mine tailings. *Geoderma* 111, 1–20.
- Nikolić, I., Đurović, D., Blečić, D., Zejak, R., Karanović, L., Mitsche, S., Radmilović, V.R., 2013. Geopolymerization of coal fly ash in the presence of electric arc furnace dust. *Min. Eng.* 49, 24–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.007>.
- Pascaud, G., Leveque, T., Soubrand, M., Bousset, S., Joussein, E., Dumat, C., 2013. Environmental and health risk assessment of Pb, Zn, as and Sb in soccer field soils and sediments from mine tailings: solid speciation and bioaccessibility. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 4254–4264. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-2297-2>.
- Pérez-Cid, B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1998. Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Anal. Chim. Acta* 360, 35–41. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00718-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00718-6).
- Rahimi, S., Moattari, R.M., Rajabi, L., Derakhshan, A.A., Keyhani, M., 2015. Iron oxide/hydroxide (α,γ -FeOOH) nanoparticles as high potential adsorbents for lead removal from polluted aquatic media. *J. Ind. Eng. Chem.* 23, 33–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.039>.
- Rodríguez-Mella, Y., López-Morán, T., López-Quintela, M.A., Lazzari, M., 2014. Durability of an industrial epoxy vinyl ester resin used for the fabrication of a contemporary art sculpture. *Polym. Degrad. Stab.* 107, 277–284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2014.02.008>.
- Romero, F.M., Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Alvares, L.N., Pérez-Vázquez, R., 2010. Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements. *Appl. Geochem.* 25, 716–727. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.02.004>.
- Roussel, C., Néel, C., Bril, H., 2000. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci. Total Environ.* 263, 209–219. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00707-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00707-5).
- Rull, F., Martínez-Frías, J., Sansano, a., Medina, J., Edwards, H.G.M., 2004. Comparative micro-Raman study of the Nakhla and Vaca Muerta meteorites. *J. Raman Spectrosc.* 35, 497–503. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1177>.
- Savage, K.S., Tingle, T.N., O'Day, P. a., Waychunas, G. a., Bird, D.K., 2000. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, mother Lode gold district, Tuolumne County, California. *Appl. Geochem.* 15, 1219–1244. [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00115-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00115-8).
- Sejkora, J., Škovíra, J., Čejka, J., Plášil, J., 2012. Cu-rich members of the beudanticite-seginitite series from the Krupka ore district, the Krušné hory Mountains, Czech Republic. *J. Geosci.* 54, 355–371. <http://dx.doi.org/10.3190/jgeosci.055>.
- Shuhaimi-Othman, M., Nadzifah, Y., Nur-Amalina, R., Umirah, N.S., 2012. Deriving freshwater quality criteria for iron, lead, nickel, and zinc for protection of aquatic life in Malaysia. *ScientificWorldJournal* 2012, 861576. <http://dx.doi.org/10.1100/2012/861576>.
- Smuda, J., Dold, B., Frieze, K., Morgenstern, P., Glaesser, W., 2007. Mineralogical and geochemical study of element mobility at the sulfide-rich Excelsior waste rock dump from the polymetallic Zn-Pb-(Ag-Bi-Cu) deposit, Cerro de Pasco, Peru. *J. Geochem. Explor.* 92, 97–110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jgechem.2006.08.001>.
- Sun, J., Wu, Z., Cheng, H., Zhang, Z., Frost, R.L., 2014. A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 117, 158–162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.014>.
- Wetzel, M.A., Wahrendorf, D.-S., von der Ohe, P.C., 2013. Sediment pollution in the Elbe estuary and its potential toxicity at different trophic levels. *Sci. Total Environ.* 449, 199–207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.016>.
- Yang, J.S., Lee, J.Y., Baek, K., Kwon, T.S., Choi, J., 2009. Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions. *J. Hazard. Mater.* 171, 443–451. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.021>.
- Zhai, Y., Liu, X., Chen, H., Xu, B., Zhu, L., Li, C., Zeng, G., 2014. Source identification and potential ecological risk assessment of heavy metals in PM2.5 from Changsha. *Sci. Total Environ.* 493, 109–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.106>.

3.3 Synthèse des résultats obtenus sur les sédiments

Une partie de ce travail a donné lieu à une présentation par affichage pour la conférence Goldschmidt 2013 et reproduite ci-après. Les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de S. Ghorbel montrent un transfert particulière depuis les haldes vers le compartiment sédimentaire du Miodet au-delà de la zone immédiate des haldes (cf point aval à 7 km du site). Les facteurs d'enrichissement (FE) indiquent un lien fort entre les teneurs en Pb dans les sédiments et la présence des résidus miniers alors que ceux obtenus pour As sont nettement liés à la lithologie du bassin étudié.

Ces données sont confortées par la minéralogie des phases porteuses en Pb qui évolue radicalement au-delà des haldes. Elle est alors dominée par des sulfates (*e.g.*, anglesite - PbSO_4 - et plumbojarosite $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$) et des carbonates ((hydro-)cerussite PbCO_3) alors que ces phases porteuses sont absentes en amont. Quant à As, la minéralogie est peu modifiée au-delà des haldes avec la prédominance de cet élément associé aux oxydes fer (*s.l.*). La seule différence est l'intégration de As au sein de sulfates de type plumbojarosite ($\text{PbFe}_6(\text{AsO}_4, \text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$). Les sulfates assurent un piégeage stable dans les conditions du site mais la présence de carbonates, plus sensibles aux variations physico-chimiques, laisse supposer un relargage potentiel de Pb au cours du temps.

L'indice QSm permettant d'évaluer la dangerosité des sédiments indique la nécessité de réaliser des tests d'écotoxicité plus approfondis. Les résultats des bio-essais réalisés dans le cadre de la thèse tendent à montrer un impact plus fort à proximité des stériles même si celui-ci n'est pas négligeable non plus en aval, à plus grande distance des haldes.

3.4 Enregistrement sédimentaire à l'aval du district d'Auzelles

L'accord pour une campagne d'échantillonnage a été obtenu en août 2014. Une carotte longue de 1,50 m a été obtenue et dix échantillons de surface ont été prélevés à la benne Ekman. Un stage post-doctoral de 3 mois dans le cadre d'un échange ERASMUS + avec la Czech University of Life Sciences de Prague a été réalisé par Dr. M. Vítková au laboratoire GRESE (Limoges). Ce stage a porté sur 3 échantillons prélevés en surface à la benne Ekman dont la localisation spatiale correspond à la zone aval du lac, la zone centrale et la zone la plus proche du parement. Le but était de tester en laboratoire la mobilité des EM par des tests de conformité EN 12457-2 et TCLP et en faisant varier les rapports L/S et le potentiel redox. Ce travail s'est fait en parallèle de la caractérisation des phases porteuses par DRX, MEB et μ -Raman. Ces résultats devraient être valorisés dans les mois prochains.

Les premiers résultats montrent que les concentrations en surface varient entre 120 et 560 mg/kg de Pb et que l'échantillon aval est le moins riche en Pb. Des analyses chimiques complémentaires sur les 10 échantillons de surface sont en cours. Les analyses minéralogiques sur ces 3 échantillons ont montré que les phases porteuses de Pb étaient des d'oxydes de Mn mal cristallisés, des oxydes Ti-Fe, des oxyhydroxydes de Fe et des sulfates de type beudantite ou plumbojarosite. L'interprétation des données sur les tests de lixiviation et sur l'effet des paramètres physico-chimiques sont en cours de dépouillement.

La datation radiométrique ainsi que l'analyse qualitative des éléments chimiques d'intérêt par Core Scanner XRF (Figure 4) ont pu être réalisées. Le barrage concerné ayant été mis en service en 1903, la carotte de sédiments prélevée ne reflète donc pas l'intégralité du matériel sédimentaire déposé et accumulé depuis 112 ans. La datation réalisée ici n'a pas permis de dater l'âge de la base de cette carotte. Le ^{210}Pb en excès ne présente aucune décroissance ce qui impliquerait que tout le matériel sédimentaire est jeune et aucune différence entre le haut

et le bas de la carotte quel que soit le radionucléide mesuré n'est observée. De plus le pic de ^{137}Cs le plus récent correspondant à l'accident de Tchernobyl (1986) n'a pu être détecté. De ce fait seule une approximation du taux de sédimentation peut être calculée. Nous supposons donc que cette carotte de 1,50m de sédiments correspond à du matériel plus jeune que 1986 et représente à peine 30 ans d'accumulation. Il y aurait donc environ 6 m de sédiments accumulés dans la zone prélevée au sein de ce barrage qui, à notre connaissance, n'a jamais été curé en 112 ans. Cela impliquerait un taux de sédimentation d'environ 5,6 cm/an. Cette approximation est en accord avec la hauteur des sédiments dans la retenue qui varie entre 3 et 9 m. Le modèle d'âge présenté par la suite s'appuie sur cette hypothèse et est corrigé des événements de crues majeures connues sur la Dore.

Les données XRF présentées en Figure 4 concernent Zr car c'est un bon indicateur des épisodes de crues avec des concentrations plus élevées sur ces périodes liées à l'apport plus important de matériel détritique grossier, plus facilement transportable. Les données pour As et Pb sont également présentées. En accord avec les précédents résultats sur les sédiments du Miodet en amont du barrage, As est probablement présent en faibles concentrations par rapport à Pb (parfois sous le seuil de détection et/ou de quantification du Core Scanner). De plus l'évolution avec la profondeur montre une tendance générale assez linéaire et seuls cinq événements sont identifiés.

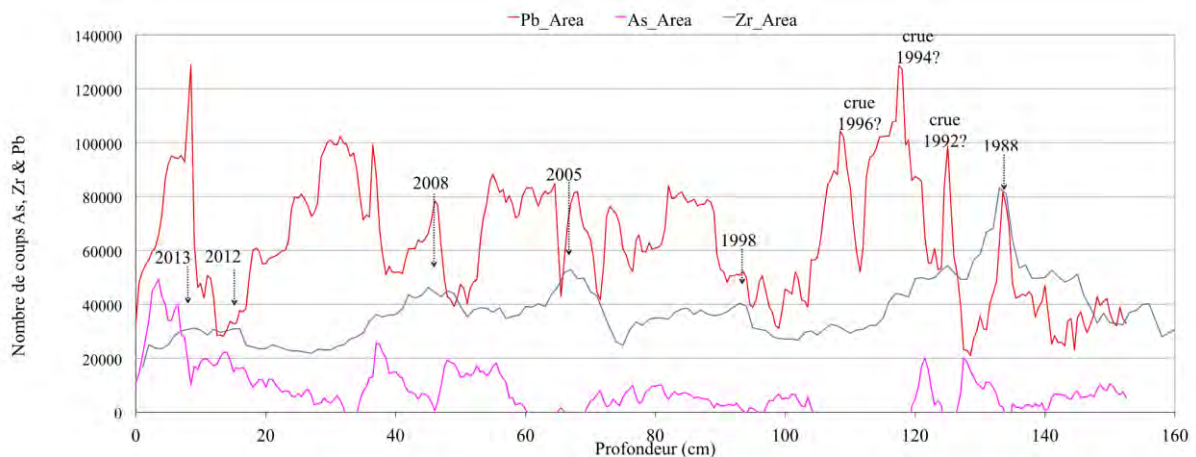


Figure 4. Variations qualitatives de la présence de As, Pb et Zr en fonction de la profondeur de la carotte obtenue sur le barrage situé à l'aval du Miodet. Le calage temporel est réalisé à partir des données des crues indiquées par les flèches (données crues <http://www.hydro.eaufrance.fr/> à la station Ambert (Dore)) (Courtin-Nomade et al., *in prep*).

Au contraire de As, la courbe obtenue pour Pb montrent de nombreux pics, certains fins très contraints temporellement, d'autres beaucoup plus larges donc correspondant à des événements plus étalés dans le temps. Les nombreux pics fins sont ceux pour lesquels le nombre de coups est maximal et deux pics majeurs sont identifiés à 8,5 (~ 2013) et à 117,5 cm de profondeur (~1992). Des pics plus larges, indiquant une détection de Pb sur de plus longues périodes sont également observés. Nous pouvons noter pour certains pics de Pb une très bonne corrélation avec les épisodes de crues connus (base de données <http://www.hydro.eaufrance.fr/>) et bien identifiés grâce aux pics de Zr. Cette corrélation crue/pic de Pb n'est cependant pas systématique (pic à 117,5 non corrélé avec un épisode connu). Ces données préliminaires montrent des apports réguliers et récents en EM au sein de ce lac de barrage. Ces premières observations demandent toutefois à être confrontées aux données quantitatives.

Le profil des concentrations en Pb et Zr montre qu'il n'y a pas systématiquement concordance des pics entre ces deux éléments a contrario de ce que l'analyse XRF avait indiqué (Figure 5a). Cela est lié à la plus faible résolution spatiale de l'analyse quantitative ICP (analyse tous les 2 cm) par rapport à l'analyse XRF Core Scanner (tous les 5 mm) ce qui ne permet pas une superposition directe des données obtenues par ces deux techniques. Elles sont complémentaires mais non transposables.

Les analyses chimiques quantitatives montrent des teneurs très élevées en Pb ($Pb_{\min} = 372,1$ mg/kg, $Pb_{\max} = 1591,3$ mg/kg) et dans une moindre mesure en As ($As_{\min} = 114,9$ mg/kg, $As_{\max} = 371,9$ mg/kg). Ces valeurs sont très supérieures à celles du $PNEC_{\text{sols humides}}$ 1,6 mg/kg pour As (le $PNEC_{\text{sédiment}}$ pour As n'est pas défini) et du $PNEC_{\text{sédiment}}$ pour Pb de 53,4 mg/kg. L'analyse de la carotte montre de nombreux pics de concentrations en Pb, beaucoup plus nombreux que ceux en As, ces derniers étant plus fins et mieux contraints (Figure 5). L'absence de concomitance systématique des pics entre As et Pb reflète des distributions parfois différentes au sein des phases qui constituent le sédiment (Figure 5b).

Rapporter aux caractéristiques de la lithologie locale d'après le bruit de fond géochimique calculé précédemment, les facteurs d'enrichissement obtenus pour As et Pb en fonction de Al indiquent un enrichissement mineur à modéré pour As ($1,7 < FE < 5,3$) et élevés à extrêmement élevés pour Pb ($12,7 < FE < 52,8$) (Figure 5b).

Cette chronique sédimentaire montre donc des apports particuliers réguliers de matériel fortement contaminés depuis l'amont vers le réservoir sur des périodes récentes, ces apports étant fortement corrélés aux épisodes de crues mais pas uniquement.

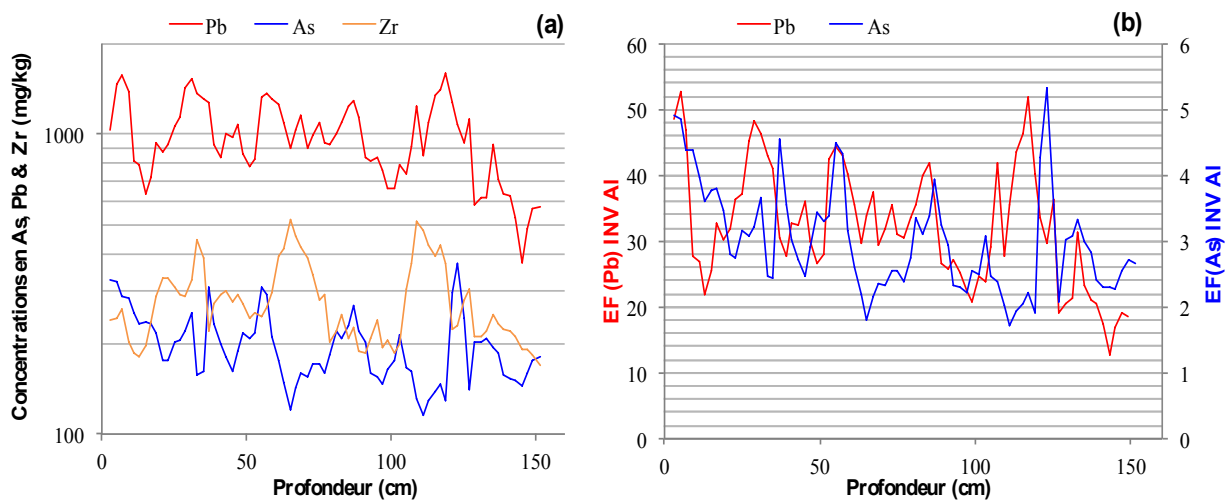


Figure 5. Chronique des (a) Concentrations en As, Pb et Zr et (b) facteurs d'enrichissement pour Pb et As (invariant Al) en fonction de la profondeur pour la carotte sédimentaire d'un barrage à l'aval du Miodet.



SPATIAL DISPERSION AT A WATERSHED SCALE OF SOME MINING-ORIGINATED METALS IN VARIOUS SOLID MATERIALS



Université de Limoges
GRESE
Groupe de Recherche
Eau Sol Environnement
FR 145 GRESE

Laboratoire GeoHydrosystèmes Continentaux
Département Géosciences Environnement

S. GHORBEL^{1*}, A. COURTIN-NOMADE¹, C. GROSBOIS², B. POATY¹ AND M. SOUBRAND¹

¹University of Limoges, GRESE, FST, 123 avenue A. Thomas, 87060 LIMOGES Cedex FRANCE

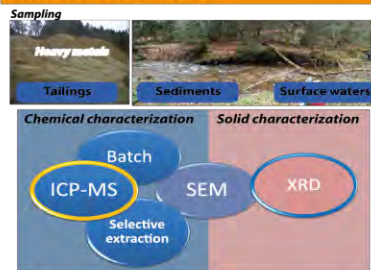
²University of Tours, GEHCO, Parc de Grandmont 37200 Tours FRANCE

OBJECTIVES

River sediments in the french Massif Central are ones of the most mining-impacted. The study area belongs to the Loire River basin, the largest french basin. This study deals with a **former Ag-Pb mining district** (Miodet sub-basin, 30 km long and 100 km²) located in the upstream part of the **Loire catchment**. Mining activities in the studied district lasted between 1873 and 1901 and generated waste materials which constitute today ~ 100,000 m³ of tailings, still exposed to atmospheric conditions. Both **tailings**, located upstream of the Miodet watershed, and **sediments**, collected all along the river, have been sampled to evaluate the spatial dispersion of various metals (especially **As, Fe, Mn, Pb** and **Zn**) at a basin scale.

The aim of this study is to quantify the **metal stock in bed sediments** and to evaluate **stability of the metal host phases** within the Miodet River as well as to estimate how the anthropogenic activities infer on **metals dissemination**.

METHODOLOGY



Operating conditions for single extraction procedures (SEP)
(after Audry et al., 2006)

Fraction Sample	Weight (mg)	Reagents	Shaking time, Temperature
F1 - exchangeable/carbonate	500	10 mL NaOAc 1 M + HOAc (pH = 5) pH adjustment with HOAc 5 M	5 h at 25 °C
F2 - Fe/Mn-oxides (reducible)	200	12.5 mL ascorbate solution (pH = 8)	24 h at 25 °C
F3 - organic matter/sulfides (oxidizable)	1000	8 mL H2O2 30% m/v + NaOH (pH = 5)	2 h at 85 °C
		then 3 mL H2O2 30% m/v + NaOH	2 h at 85 °C
		then 5 mL NH4OAc	30 min at 25 °C
TMC - total metal content	30	HCl 12 N + HNO3 14 N + HF 26 N	2 h at 110 °C

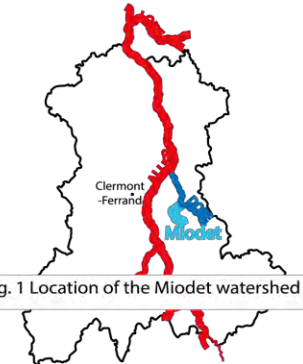


Fig. 1 Location of the Miodet watershed

X-Ray diffraction:

Bruker D8 Advance diffractometer with Cuka, radiation. The analyses range is from 5 to 70°2-theta with step size = 0.012° and a counting time = 1s

Scanning electron microscopy:

Analyses are performed with a Philips XL30 scanning electron microscope (SEM) at 20KV coupled

RESULTS

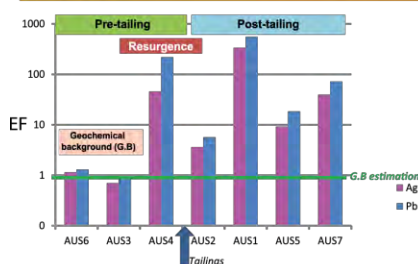


Fig. 2. Enrichment factors compared to local geochemical background at the Miodet watershed.

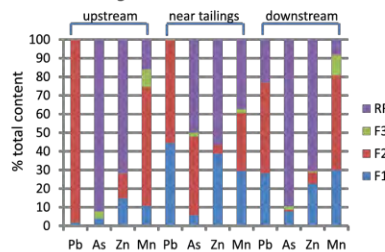


Fig. 3. Chemical partitioning of trace metals at various locations according to SEP (RF: Residual Fraction).

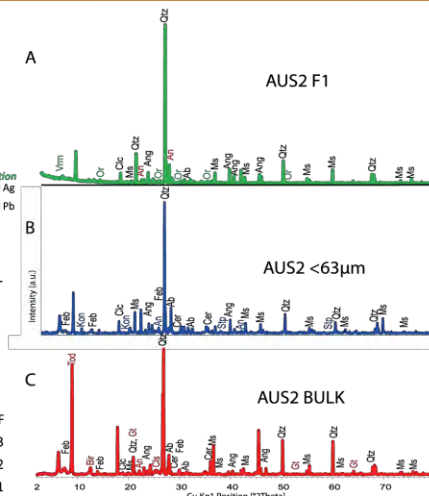


Fig. 4. X-ray diffractograms of the most impacted sediments (AUS2) sampled at the Miodet River (Qtz: quartz; Ms: muscovite; Ab: albite; Or: orthoclase; Cl: clinoclone; Vrm: vermiculite; An: anorthoclase; Ang: anglesite; Feb: fibroferrite; Tod: todorokite; Cer: cerussite; Gt: goethite; Bir: birnessite; Stp: stilpnomelane; Kon: Koninckite).

TAILINGS

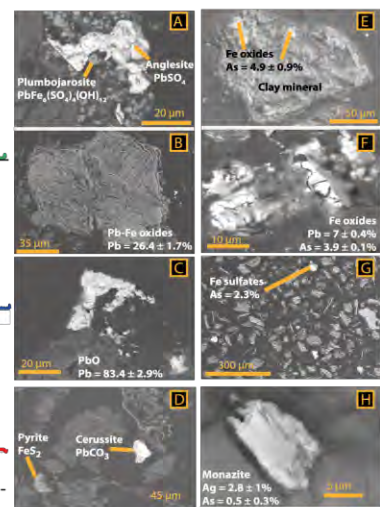


Fig. 5. SEM-BSE images of representative trace bearing phases from the Miodet watershed tailings (A, B, C, D) and in the sediments (E, F, G, H).

CONCLUSION

Enrichissement factors (EF) of As and Pb are notably higher than the geochemical background with a maximum of Pb EF = 337.87 corresponding to the tailings' nearest sample. However EF remain high downstream that underscores an impact of former mining activities.

Chemical and physical approaches indicate different distribution of As and Pb depending on the sample's location: As is mainly observed associated with Fe oxides phases (F2 and RF) when Pb is preferentially associated to easily exchangeable fraction (F1 - essentially carbonate here) and Fe/Mn phases (F2). According to the mineralogy and confirmed by the SEP, Pb seems to be more easily mobilized than As.

Mineralogical investigations also show the presence of both primary and authigenic As and Pb-phases (e.g. cerussite vs Pb-jarosite), in the sediments pointing out solid transport and alteration processes.

Reference: Audry et al. (2006). Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage, the Science of the total environment, 216-236

4 Le district de Pontgibaud : bassin versant de la Sioule

4.1 Présentation générale du district

L'historique général du district est présenté dans la thèse de S. Ghorbel (Chap. 2 §I.2). La découverte et l'exploitation des premiers filons dans la région de Pontgibaud datent vraisemblablement de l'Antiquité. Par la suite, la vocation minière de cette région s'est très largement affirmée jusqu'au XIX^{ème} siècle (Négroni, 1981). Le district filonien de Pontgibaud est l'un des plus importants du Massif Central, tant sur son extension connue (une quarantaine de kilomètres), que par sa production en Ag et Pb (Bouladon et al., 1964). Au cours de la période la plus active des exploitations, entre 1853 et 1897, la production est estimée à 50 000t de plomb-métal et 100t d'argent (Bouladon et al., 1964, CCTP-BRGM). L'arrêt définitif des exploitations de Ag et Pb a eu lieu en 1898 (Bouladon et al., 1964, Négroni, 1981, CCTP-BRGM). La minéralisation du district de Pontgibaud est donc complexe. Elle est caractérisée par la coexistence dans le même faisceau filonien de toute une gamme de paragenèse, allant de l'association arsénopyrite-scheelite, aux sulfo-antimoniures de plomb, de cuivre et d'argent, avec prédominance de la galène.

Une carte générale du district ainsi que les sites étudiés est présentée en Figure 6.

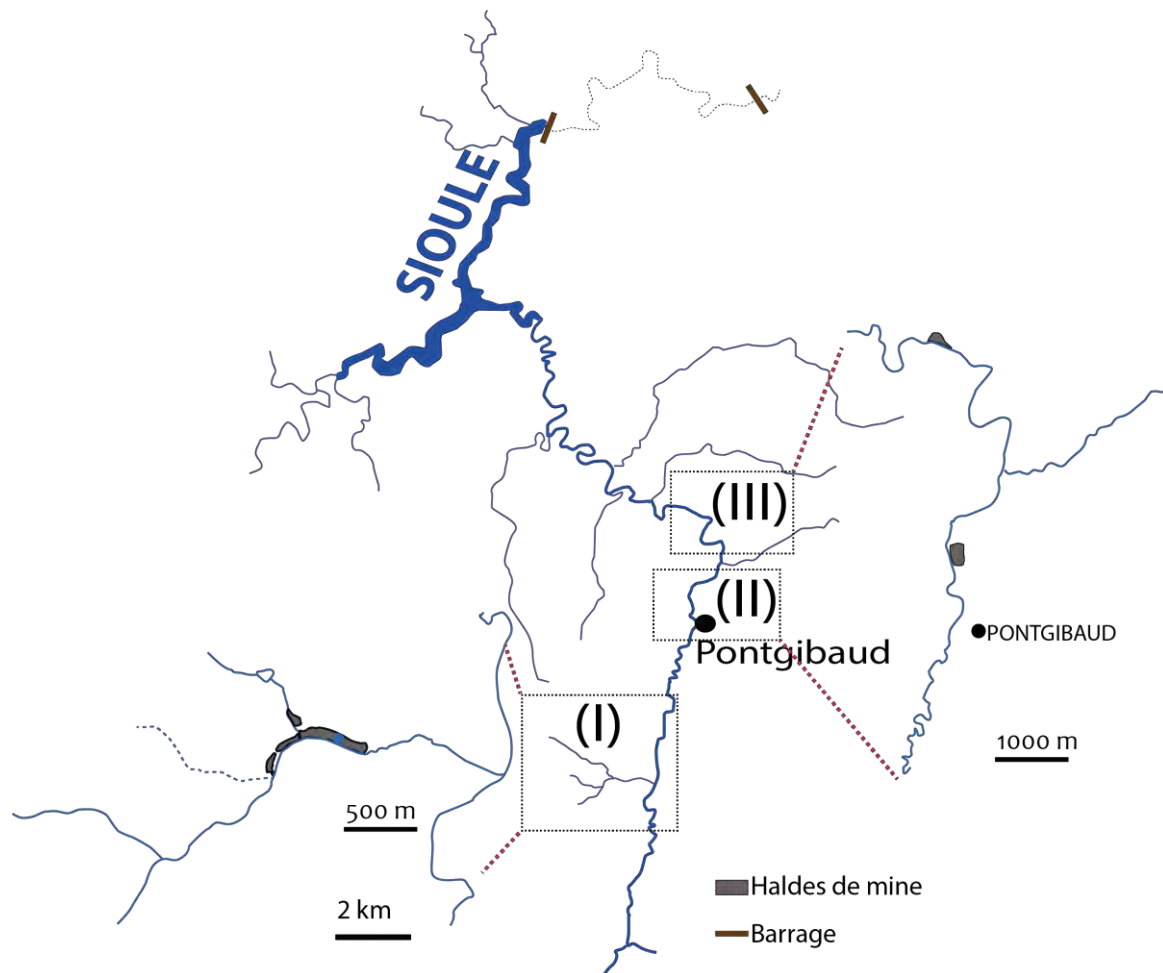


Figure 6. Localisation des trois sites étudiés (I) Roure, (II) Pontgibaud et (III) Barbecot du district de Pontgibaud et zoom sur la configuration des haldes par rapport aux cours d'eau.

A titre de comparaison les caractéristiques géochimiques et les volumes de déchets dans chacun des trois sites du district sont présentés en Table 2. Les déchets miniers présentent des valeurs de pH acides pour les trois sites, leur lessivage par les eaux de pluies entraînant une acidification du milieu. Le site de Roure/les Rosiers est celui qui présentent le volume le plus important de déchets quand celui de Barbecot montrent les concentrations les plus élevées en As et Pb.

Table 2. Comparaison des caractéristiques géochimiques et physiques des trois districts étudiés.* stériles + scories.

	Les Rosiers/Roure (I)	Pontgibaud (II)	Barbecot (III)
Pb (%)	1,2 – 6,6	1,2-3,6	1,1-8,98
As (mg/kg)	443 - 8080	600-1335	933-9585
Fe (%)	0,7-8,3	1,0-2,3	1,3-7,1
S _{tot} (%)	0,2-2,3	0,4-1,2	0,4-3,2
pH	4,1 ± 0,5	4,4 ± 0,3	4,2 ± 0,3
m ³	260 000	86 000*	60 000

Les résultats obtenus sur les sédiments de ce district sont présentés dans la thèse de S. Ghorbel. Dans la suite de ce rapport nous présenterons successivement les données concernant les stériles miniers et les scories issus des trois sites du district de Pontgibaud, de l'amont vers l'aval. Une synthèse partielle des résultats a été présentée sous forme d'affiche au congrès *5th International Congress on Arsenic in the Environment 2014* (ci-après).



ARSENIC SPATIAL DISTRIBUTION AND TRANSPORT AT THE ALLIER RIVER (FRANCE): THE CASE OF AN UPSTREAM MINING IMPACTED WATERSHED

Alexandra COURTIN-NOMADE¹, Cécile GROSBOIS², Sonda GHORBEL¹, Ony RAKOTOARISOA¹, Hubert BRIL¹,
¹University of Limoges, GRESE, E.A. 4330, Limoges, FRANCE; ²University F. Rabelais de Tours, EA 6293 GÉHCo., Tours, FRANCE

The Allier River is the main tributary of the largest basin of France (the Loire basin). This river is affected by metallic contamination upstream due to the numerous former mining districts and subsequent metallurgical activities. The aims of this study are to identify the sources of polymetallic contamination, especially arsenic, and understand the spatial distribution and transport of these elements all along the stream. For this purpose, waste materials from former mining areas (source) and bed sediments (vector and repository) were studied.

Bed sediments samples are from the Sioule River watershed, an upstream tributary of the Allier River (Fig. 1). Two hydro-electrical dams are set up along the Sioule River. Because they are located downstream mining areas (extraction of Ag-Pb, Pontgibaud district – PGT), it is of great concern to evaluate how these sediments in the lake reservoir may store metals and how they may also be a source of metallic contamination in case of occasional flush event. The studied materials are tailings and bed sediments originate from the three main mining areas (I, II and III - Fig. 1 & 3). Each mining area contains several thousand km² of material.



Figure 1. General map of part of the French Massif Central and detailed location of the studied area (PGT) showing the three mining areas along the Sioule River.

As and Pb mobility in TAILINGS

Tailings are mainly silty to sandy materials. Chemical content of mining materials is given in table 1 and an overview of their mineralogy in figure 2.

	(I)	(II)	(III)
Pb (%)	1.2 – 6.6	1.2-3.6	1.1-3.4
As (mg/kg)	443 - 8080	600-1335	933-9585
Fe (%)	0.7-8.3	1.0-2.3	1.3-7.1
S _{tot} (%)	0.2-2.3	0.4-1.2	0.4-3.2

Table 1. Bulk chemical composition (min-max.) of the tailings determined by ICP-MS.

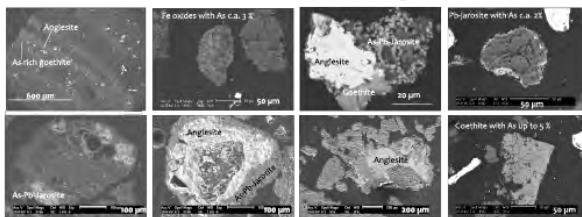


Figure 2. Tailings mineralogy, very similar from one mining site to another, is mostly constituted by sulfates (PbSO₄ or PbFe₂(SO₄)₂OH₂) and iron oxyhydroxides (goethite or amorphous Fe forms) both containing As and Pb.

Stability of the waste materials was evaluated by leaching experiment lasting between 1 day to 1 year. The one-day test was performed according to the normalized protocol EN 12457-2 (S/L 10 l/kg). Experiment results at pH value 5.6 allow forecasting the action of meteoric and runoff waters at the surface of the tailings. As and Pb concentrations released both exceed the limit guidelines of the European Norms (EN) for eluates (Fig. 3).

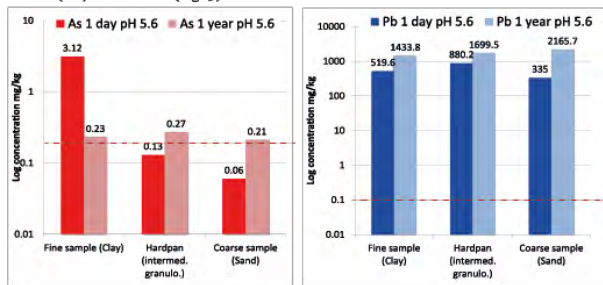


Figure 3. As and Pb concentrations (mg/kg) from leaching experiments after 1 day and 1 year for tailings samples of different granulometry from site (I).

Acknowledgments: Financial support was provided by the Agence de l'Eau Loire Bretagne (AELB) and the European funding FEDER via the EPL-Plan Loire Grandeur Nature. This study is part of the MetMin project which integrates the OSLA program (ZA Loire).

As and Pb distribution in SEDIMENTS

Sediments were collected before and after the waste dump of each mining area and their chemical compositions are reported in table 2.

	As mg/kg	Pb mg/kg	Fe %	Stot %
(I) upstream	54	21	2.7	<0.02
(I) downstream	104	342	2.3	0.04
(II) upstream	106	324	2.3	0.03
(II) downstream	112	1349	1.6	0.04
(III) upstream	96	300	1.9	<0.02
(III) downstream	137	1510	1.6	0.09

Table 2. Bulk chemical composition of sediments determined by ICP-MS along the River.

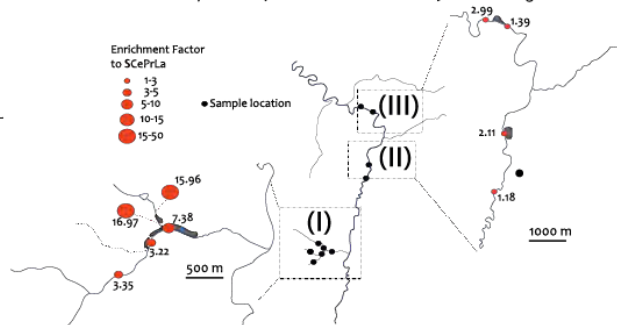


Figure 4. Bed sediments samples location and calculated EF to the sum of Ce, Pr & La, after the background was specifically determined for the studied area.

Sediments' quality is directly affected by the proximity of the waste dumps as highlighted by the enrichment factor (Fig. 4). It is also illustrated by their mineralogy, largely influenced by tailings nearby with As and Pb-rich phases close to the one reported for the tailings plus silicates and clay minerals but containing no (or little) As or Pb (Fig. 5).

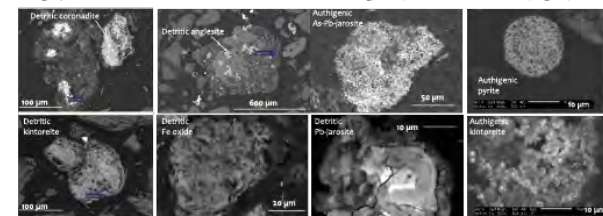


Figure 5. Bed sediments mineralogy showing the prevalence of detrital particles in comparison to authigenic phases.

4.2 Les résidus miniers du site de Roure/les Rosiers

Les analyses réalisées sur le matériel de Roure/les Rosiers sont résumées en Table 3. 18 échantillons ont été collectés sur les halde du site de Roure/les Rosiers (Figure 7). Les échantillons sont classés en 3 types :

- les scories (3 échantillons) qui présentent des textures vésiculaires et sont composés principalement de verre et de silicates, essentiellement du quartz (cf § 4.1).

- les stériles de granulométries fine (« argiles ») et grossière (« sables ») (10 échantillons, 5 de chaque type) dont le cortège minéralogique primaire est dominé par le quartz et la muscovite.

- les grès ou hardpan (3 échantillons) sont observés là où la fluctuation de la nappe est la plus importante liée à la proximité des cours d'eau locaux dont les niveaux varient en fonction des saisons (Courtin-Nomade et al., 2003). Ces indurations riches en fer (5,9%) et soufre (S_{tot} : 1%), restent ainsi très localisées au niveau du site et présentent une granulométrie sablo-limoneuse. Ils sont également très riches en Pb (5,4%), Sb (543 mg/kg) et As (2234 mg/kg).

Table 3. Outils analytiques mis en œuvre pour l'identification des phases porteuses d'EM au sein des résidus miniers sur site de Roure/les Rosiers.

Label échantillon	Texture	Analyses totales ICP-MS/ES	Analyses granulométriques	DRX	MEB	Raman	μ SXRD	EPMA
1R	Stériles grossiers	x		x	x		x	
1RA	Stériles fins	x		x	x	x	x	x
2R	Stériles fins	x		x				
3R	Scories	x		x	x			x
4R	Scories	x		x	x	x	x	
6R	Stériles fins	x		x	x	x	x	x
7R	Stériles grossiers	x		x	x		x	x
8R	Hardpan	x		x	x	x	x	x
9R	Stériles grossiers	x	x	x	x	x	x	x
10R	Stériles grossiers	x	x	x	x	x	x	x
11R	Hardpan	x		x				
12R	Hardpan	x		x				
13R	Stériles grossiers	x	x	x	x		x	
14R	Stériles grossiers	x		x	x	x	x	x
16R	Stériles fins	x		x	x			x
19R	Scories	x		x				

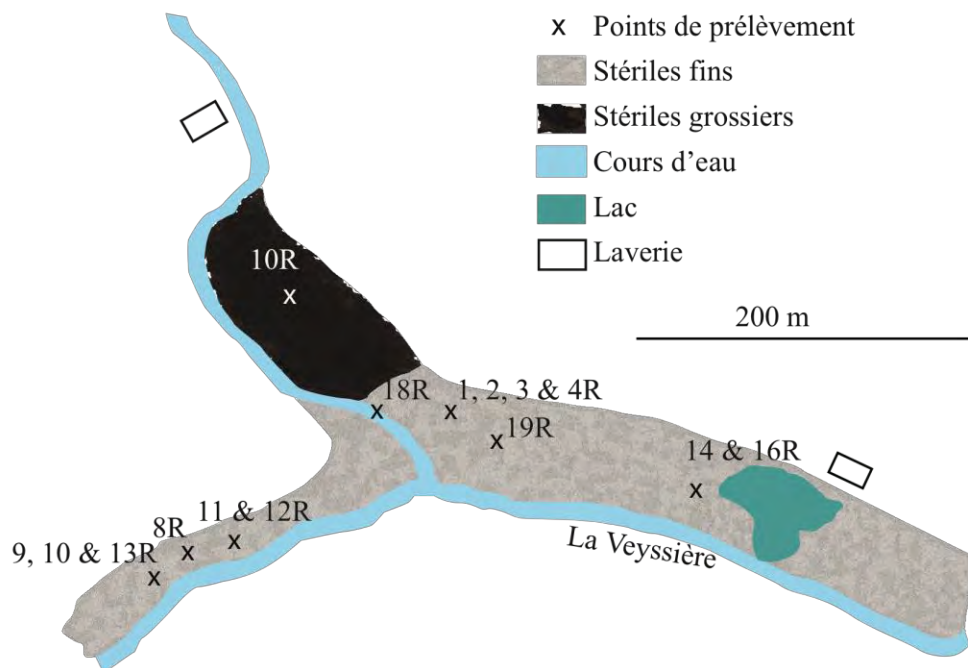


Figure 7. Localisation des points d'échantillonnages et configuration du site de Roure/les Rosiers.

4.2.1 Composition chimique et minéralogique des résidus miniers de Roure

Les résultats des analyses chimiques (Table 5) réalisées sur les échantillons de Roure montrent que tous les types d'échantillons sont riches en EM et les plus détectés sont As et Pb. Les stériles représentent le matériel le plus riche en Pb ($Pb_{max} = 6, 6\%$) surtout ceux de granulométrie fine tout comme As, plus abondant dans les stériles fins ($As_{max} = 8000 \text{ mg/kg}$) mais aussi très présent dans les grès. Bosso et al. (2008) considère une concentration en Pb dans les résidus miniers très forte au-delà de 1,2% de Pb. Ces teneurs maximales en Pb sont en effet dans la gamme haute des concentrations mesurées dans de tels environnements, le $PNEC_{sols}$ pour Pb étant estimé à 166 mg Pb/kg en Europe (EU-VRAR(Pb), 2008). Dans tous les types d'échantillons du site on retrouve des objets dont les concentrations sont au-delà de cette valeur.

Les analyses des échantillons de Roure par DRX ont révélé que tous les types d'échantillons présents renferment des phases silicatées, principalement du quartz et de la muscovite caractéristique de la minéralogie primaire. Les phases plombifères sont présentes sous formes d'oxydes (e.g., litharge PbO), de sulfates (e.g anglésite $PbSO_4$, lanarkite $Pb_2(SO_4)O$), et de phosphates (e.g., kintoreite $PbFe^{3+}_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$) (Table 6).

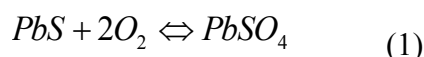
a. Les scories

Les scories sont les résidus produits au cours des processus pyrométallurgiques (Lottermoser, 2002). A Roure, les scories sont chimiquement très hétérogènes et les phases porteuses de Pb sont également très variées (silicates, verres, oxydes/hydroxydes, sulfures...).

Les caractéristiques des scories dans les métallurgies de Pb diffèrent selon la nature des minerais primaires et le procédé métallurgique utilisé. Par conséquent, la caractérisation des scories dans ces rejets est complexe. De nombreuses études traitent de la minéralogie et l'altération de scories minières de différentes exploitations métallifères. Cependant, plus rares sont celles qui traitent spécifiquement des scories provenant de la métallurgie de Pb. On peut citer principalement Davis et al. (1993), Kucha et al. (1996), Gee et al. (1997), Ettler et al. (2002, 2003), Deneele (2002) et Seigneur (2006).

Les résultats des analyses DRX sont présentés dans la Table 4. Outre le quartz qui est la phase majeure dans tous les échantillons de scories de Roure, ceux-ci sont également très riches en Al et Fe sous forme par exemple d'hématite, magnétite et méta-alunogène (échantillon 19R, Tab. 4). Les phases plombifères secondaires identifiées sont l'anglesite, la lanarkite et le phosphohedyphane ($\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) (Figure 9a). Ces deux premières phases sont communément rapportées par différents auteurs comme phases courantes dans les scories des anciennes activités pyrométallurgiques de Pb (Gee et al., 1997 ; Ettler, 2000, Ettler et al., 2002, 2003 ; Deneele, 2002 ; Lottermoser, 2005 ; Seigneur, 2006 ; Bosso et al., 2008).

L'anglesite et la lanarkite sont tous les 2 les produits d'altération de la galène (Bosso et al., 2008). Cette dernière est instable sous condition oxydante et réagit avec l'oxygène de l'atmosphère (Davis et al., 1993) selon la réaction (1) :



Aucune galène n'a été détectée au sein des scories ce qui laisse supposé son altération avancée et qui explique l'abondance des sulfates secondaires détectés ici.

Table 4. Résultats des analyses DRX des échantillons de scories et grès

PHASES	Scories			Grès		
	3R	4R	19R	8R	11R	12R
Quartz SiO_2	x	x	x	x	x	x
Graphite C	x	x				
Muscovite $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$					x	x
Biotite						
Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$					x	
Ankerite $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2,\text{SO}_4)_2$		x		x		
Montmorillonite $(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n(\text{H}_2\text{O})$						x
Magnetite Fe_2O_3			x			
Wuestite FeO					x	
Hematite Fe_2O_3			x			
Pyrrhotite Fe_7S_8				x		
Meta-alunogène $\text{Al}_4(\text{SO}_4)_6.27(\text{H}_2\text{O})$			x			
Anglesite PbSO_4		x		x	x	x
Lanarkite $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$	x					
Litharge PbO				x		
Segnitite $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$		x				

Table 5. Résultats des analyses chimiques par ICP-MS/ES (moyenne, min, max, avec n = nombre d'échantillon) pour les éléments majeurs et traces d'intérêt concernant les échantillons de scories, grès (hardpans) et stériles prélevés sur le site de Roure/les Rosiers

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	TOT/C	TOT/S	Ag	As	Ba	Cu	Ni	Pb	Sb	W	Zn	
		wt. %													mg/kg			%			mg/kg			
Scories	moyenne	60.8	14.6	11.9	1.1	1.2	0.2	2.4	0.6	0.2	0.1	0.0	4.1	0.3	23.7	531.0	1840.7	41.1	43.2	1.0	37.2	177.5	106.3	
	min	54.3	8.5	5.3	0.3	0.2	0.1	2.2	0.4	0.1	0.0	0.0	0.7	0.1	5.1	56.2	834.0	22.3	16.4	0.1	6.7	79.5	39.0	
	max n= 3	71.8	19.6	18.5	2.4	2.4	0.3	2.7	0.8	0.3	0.3	0.1	7.3	0.7	60.3	1137.1	3130.0	61.7	88.5	2.5	86.8	271.4	225.0	
Grès (hardpans)	moyenne	63.2	10.6	5.4	0.8	0.3	0.4	2.8	0.5	0.1	0.1	0.0	0.9	0.4	29.5	1653.7	1373.0	3278.5	11.2	3.6	208.0	23.8	199.0	
	min	54.3	4.8	4.5	0.2	0.1	0.1	1.8	0.2	0.1	0.0	0.0	0.2	0.1	17.7	578.6	1277.0	100.7	9.4	1.8	30.2	14.5	84.0	
	max n= 3	67.9	14.2	5.9	1.1	0.4	0.8	3.3	0.7	0.2	0.1	0.0	1.7	1.0	41.2	2234.3	1514.0	6456.3	14.2	5.4	542.7	39.6	263.0	
Stériles	Argileux	moyenne	53.9	13.5	7.2	0.8	0.1	0.2	3.6	0.7	0.3	0.0	0.0	0.6	1.1	96.6	5125.7	5294.2	223.2	8.9	4.4	220.1	26.8	1068.0
		min	43.8	10.4	3.6	0.6	0.1	0.2	2.8	0.6	0.2	0.0	0.0	0.2	0.6	96.6	1763.3	2121.0	160.0	7.0	2.7	80.7	20.2	506.0
		max n= 5	63.6	15.8	11.9	1.0	0.2	0.2	4.1	0.8	0.5	0.0	0.0	1.2	2.3	>100	8078.3	9462.0	339.0	11.5	6.6	316.3	35.7	1689.0
	Sableux	mean value	82.3	6.5	1.4	0.3	0.1	0.1	2.3	0.3	0.0	<0.01	0.0	0.1	0.4	62.2	865.9	1699.4	37.9	2.9	2.4	76.8	15.1	161.6
		min	80.9	5.6	1.0	0.3	0.0	0.1	1.6	0.3	0.0	<0.01	0.0	0.1	0.2	40.5	678.0	997.0	18.7	2.1	1.3	51.8	8.7	117.0
		max n= 5	84.7	7.2	1.8	0.3	0.1	0.2	2.9	0.4	0.1	<0.01	0.0	0.2	0.5	87.5	1233.2	2504.0	61.7	3.6	3.0	102.6	17.9	222.0

b. Les stériles

Les stériles miniers représentent de grandes quantités de résidus de natures diverses, qui résultent de l'extraction minière proprement dite et des processus de traitements physiques et chimiques pour la séparation du minerai (e.g. flottation). Les stériles sont cependant riches en éléments métalliques (As, Pb, Sb,...) généralement toxiques à faible concentration, sous différentes formes chimiques et minéralogiques (e.g. Courtin-Nomade et al., 2003 ; 2009 ; 2010). Les résultats des analyses chimiques (Table 5) montrent que les stériles de Roure n'échappent pas à ces observations, et les phases porteuses de ces éléments métalliques sont généralement des silicates, sulfates et des oxydes. Les différentes phases identifiées dans les échantillons de stériles par DRX sont présentées en Table 6.

Trois principales familles de phases porteuses de Pb ont été identifiées (Figure 8 et Figure 9) et sont présentées ci-après par ordre d'importance en proportion:

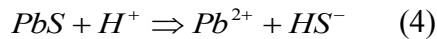
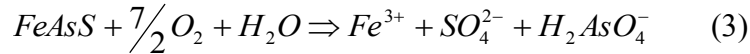
- i. Les sulfates : les plus abondants. Ils correspondent à de l'anglésite (PbSO_4), de la beudantite $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ de la plumbojarosite ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$) (Figure 8 et Figure 9), de la beaverite $\text{PbCu}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ et de la Scotlandite (PbSO_3).
- ii. Les phosphates. Ils sont présents sous forme de plumbogummite ($\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$) et kintoreite ($\text{PbFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$)
- iii. Les oxydes de fer ou fer-manganèse. Les oxydes de fer riches en EM correspondent principalement à de la goethite et des oxydes de FeMnPb ont été identifiés de formule chimique proche de celle de la magnetoplumbite $\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$.

Table 6. Résultats des analyses DRX des échantillons de stériles de Roure/les Rosiers

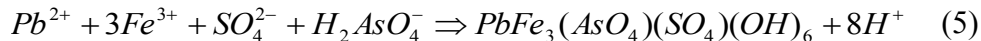
PHASES	Stériles fins (argileux)					Stériles grossiers (sableux)				
	1RA	2R	6R	7R	16R	1R	9R	10R	13R	14R
Quartz SiO_2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Muscovite $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	x	x	x	x	x	x	x	x		
Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$						x				
Sanidine (K,Na) $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$								x		
Microcline KAlSi_3O_8								x	x	
Oxydes de fer <i>s.l.</i> (dont Magnetite Fe_2O_3 et Goethite $\alpha\text{-FeOOH}$)									x	
Oxydes de fer										
Vermiculite										x
$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$										
Monticellite CaMgSiO_4		x								
Kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$			x							
Montmorillonite										
$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2,n}(\text{H}_2\text{O})$										
Anglésite PbSO_4	x						x		x	x
Scotlandite PbSO_3							x			
Beudantite $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	x	x	x	x	x			x		
Plumbojarosite (PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂) ou jarosite plombifère		x	x	x	x					
Beaverite					x					
$\text{PbCu}(\text{Fe}, \text{Al})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$						x				
Kintoreite $\text{PbFe}^{3+}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$				x		x				

Parmi ces phases, certaines sont classiquement observés dans les stériles miniers, d'autres sont moins fréquentes comme :

(i) La beudantite est un minéral appartenant au super groupe des jarosites (Jambor, 1999). Cette phase a été détectée dans plusieurs échantillons de stériles fins et grossiers. Roussel et al. (2000) explique la formation de la beudantite, comme étant la résultante de l'oxydation de l'arsenopyrite et de la galène, selon la formule (3) et (4) :



Et la combinaison des As, Fe et Pb libérés par ces réactions permet la formation de la beudantite, comme le présente la formule (5).



Dans les résidus miniers de Plombières (Belgique) (Kucha et al., 1996), la beudantite a également été identifiée dans des oxydes de fer, et sa précipitation traduit de fortes concentrations en As et Pb dès lors que les oxydes de fer contiennent du soufre.

Parmi les sulfates détectés dans les stériles de Roure, nous avons identifié la présence de barytine surtout dans les échantillons de stériles grossiers (Figure 9). Ce minéral est important puisque des substitutions entre Ba et Pb peuvent avoir lieu et ce mécanisme peut ainsi assuré un piégeage très stable de Pb dans le temps (Courtin-Nomade et al., 2008). Cependant aucune barytine plombifère n'a été détectée ici alors qu'il est détecté dans d'autres haldes de mine du district.

(ii) La kintoreite $PbFe^{3+}_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$ est un minéral appartenant au super groupe jarosite (Jambor, 1999 ; Pring et al., 1995) comme la beudantite. La kintoreite est une phase secondaire qui résulte de l'oxydation de la galène, en présence de solutions fortement concentrées en $PO_4/(As+S)$ (Pring et al., 1995) (Figure 9).

(iii) Les diverses analyses ont montré la présence dans certains échantillons (1R par ex.) de particules d'oxydes de FeMnPb (Figure 9) et qui contiennent aussi As (2,07 % elt. - % élémentaire) et Sb (3,91 % elt.). Des phases similaires ont déjà été observées dans les stériles de Butte (Montana, USA) par Davis et al. (1997) qui propose une action biochimique pour leur précipitation. La formation de cette phase d'oxydes MnFePb pourrait être la conséquence de la succession de réactions incluant : (1) la bioaccumulation de Mn dans les stériles par les bactéries, suivie par la formation biochimique de l'oxyde de Mn et l'adsorption du Pb ; ensuite (2) l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{4+} qui résulte de la précipitation des oxydes de Mn, suivie de la sorption du Pb et de la formation des oxydes Mn-Pb; enfin (3) de la réaction de remplacement et d'hydratation du $PbO-Pb(OH)_2$.

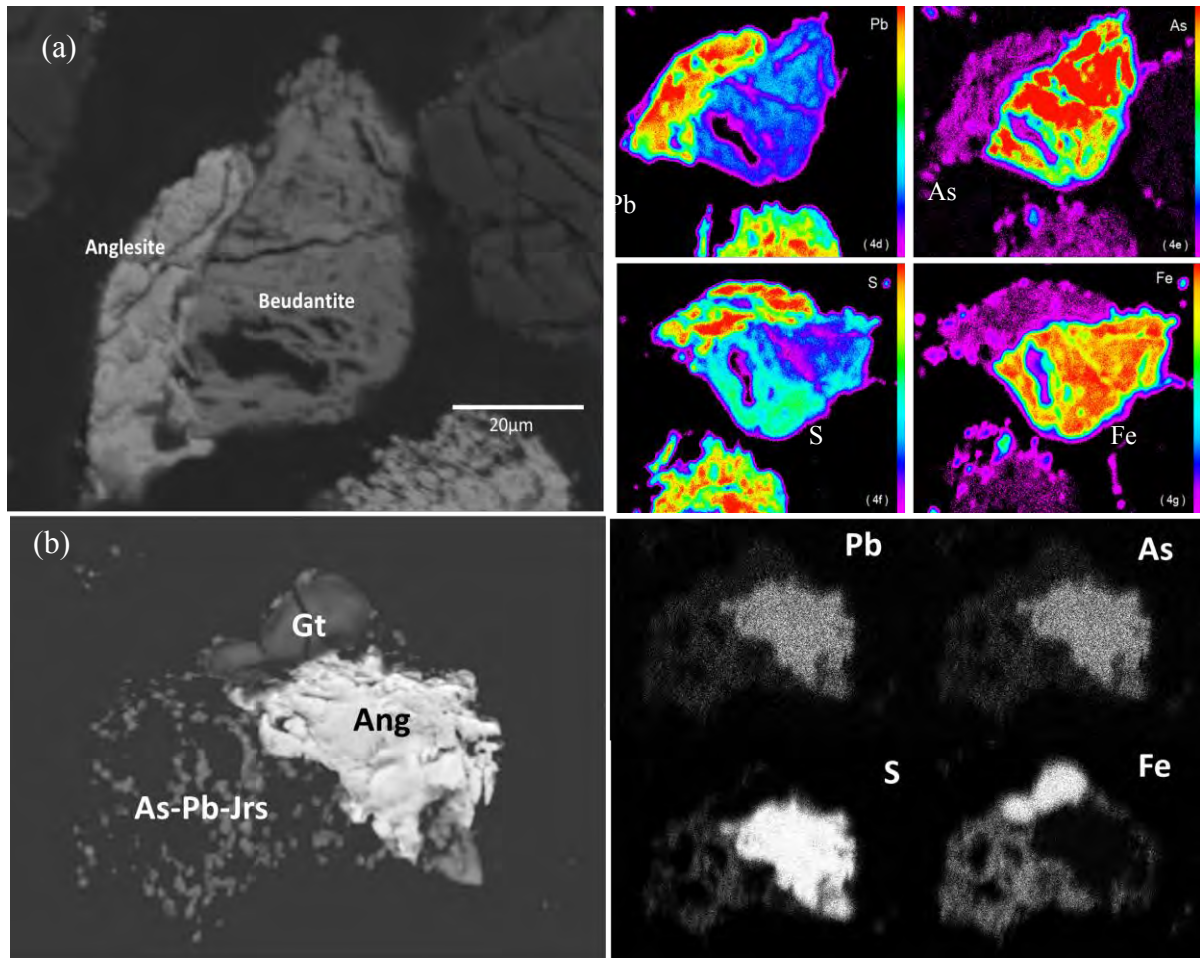


Figure 8. (a) Cartographie X élémentaire EPMA en fausse couleur de Pb, As, S et Fe montrant la présence de particules d'anglésite et de beudantite ; (b) cartographie X MEB en niveaux de gris sur un agrégat de trois phases arsénifères et plombifères, plumbojarosite riche en As (As-Pb-Jrs), goethite (Gt) et anglésite (Ang).

Enfin les grès ou hardpans ont été intégrés aux stériles miniers pour les analyses minéralogiques. Outre les minéraux hérités de la minéralogie primaire, quartz et micas (plus ou moins altérés en phengite), la minéralogie des hardpans est dominée par les sulfates de Pb de type anglésite et beudantite et les oxydes de type litharge (PbO). La présence de carbonates est notée de manière ponctuelle. Des oxyhydroxydes de fer pouvant contenir jusqu'à 2 wt.% As ont été observés mais ils ne sont pas les constituants majoritaires du ciment des stériles. Aucun porteur de Sb n'a pu être identifié malgré des teneurs non négligeables mesurées en roche totale.

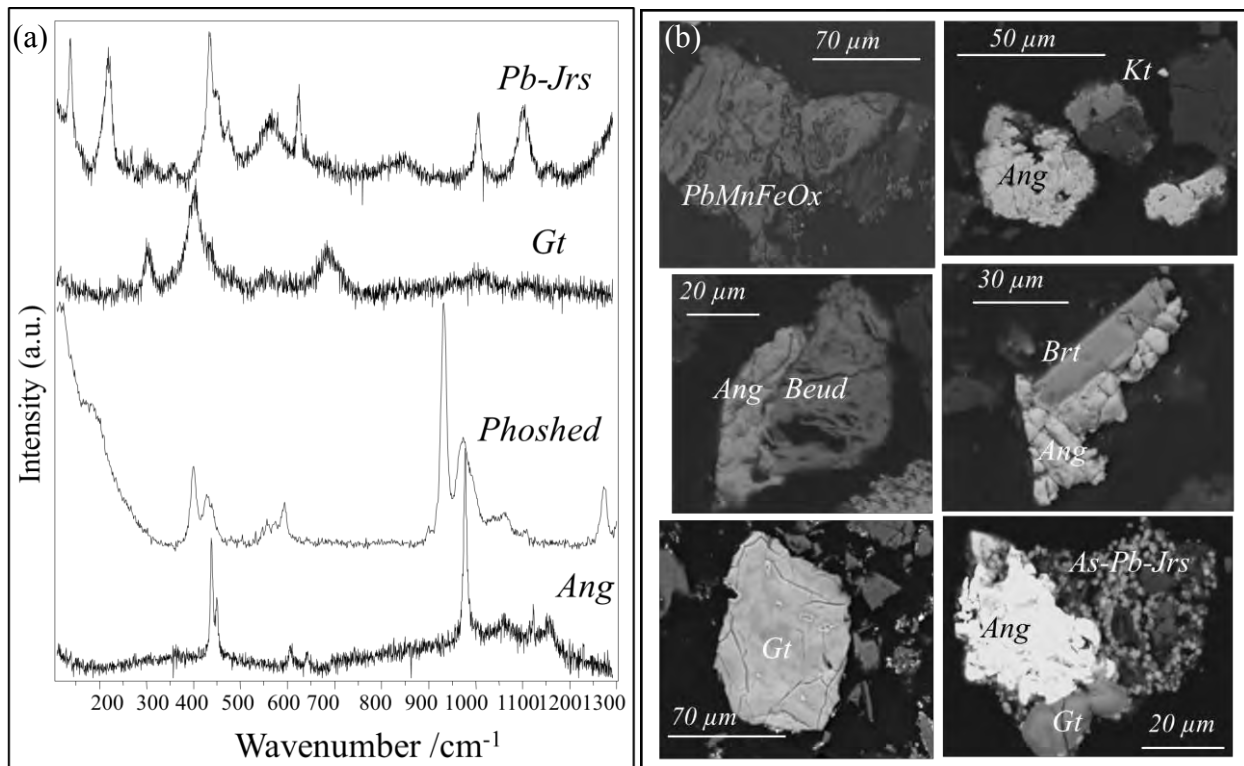


Figure 9. (a) Spectres Raman des quelques phases porteuses de Pb et (b) Image MEB-BSE (Pb-Jrs : plumbojarosite, Gt : goethite, Phoshed : phosphohedyphane, Ang : anglésite, Beud : Beudantite, Kt : Kintoreite, Brt : Barytine).

Les hypothèses concernant l'existence de divers groupes minéralogiques porteurs d'EM ont également été testées par analyses statistiques sur les données chimiques ponctuelles obtenues par EPMA

L'analyse statistique par ACP montre l'existence de deux groupes évidents en fonction de Pb au sein de chacun des deux principaux déchets, les scories et les stériles (Figure 10b).

Ces analyses montrent également qu'il y a une continuité entre ces quatre groupes au sein des déchets miniers (quel que soit le déchet minier considéré) et que les différences sont dues aux corrélations PbS d'une part et FeAs d'autre part (Figure 10a). Cette affinité FeAs est très visible au niveau des déchets miniers alors que celle entre Pb et S est plus marquée pour les scories (Figure 10b).

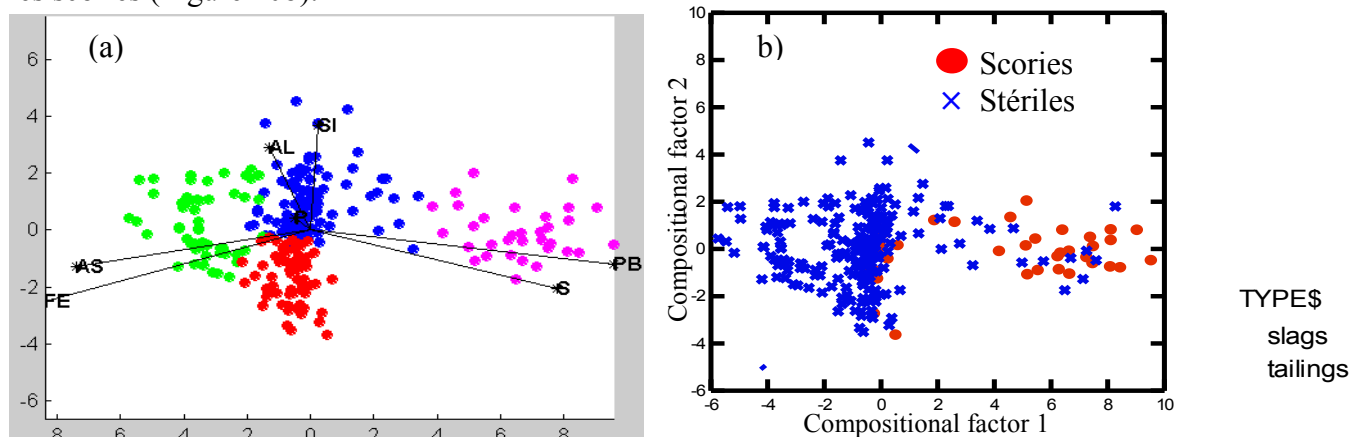


Figure 10. (a) ACP des quatre groupes chimiques identifiés au sein des déchets miniers en fonction de Al, As, Fe, S, Si et Pb ; (b) AD sur toutes les données chimiques en considérant 2 types de déchets, les scories et les stériles.

Les groupes 1 et 3 (bleu et rouge) correspondent à des sulfates riches en Pb et As (beudantite et plumbojarosite). La variation est uniquement due à Al et Si par rapport aux

autres éléments. Logiquement, on retrouve le groupe 4 (magenta) qui correspond aux sulfates de Pb (essentiellement l'anglésite) lié au groupe 1 (sulfates riches en As et Pb). Quant au groupe 2 (en vert), il s'agit d'un groupe nommé « oxydes » de fer riches en As, le plus pauvre en Pb et bien confirmé par l'analyse statistique.

4.2.2 Stabilité des phases porteuses

Des tests de lixiviation ont été réalisés afin de tester le potentiel de remobilisation des phases porteuses identifiées en Pb vers le milieu aquatique (eau ou sédiments). Les tests ont été réalisés sur des durées de 1 jour, 1 semaine, 1, 3, 6 mois et 1 an à pH 2, 5,6, 8 et 12 et en duplicat. Le pH 2 permet de simuler les phénomènes de drainage acide minier, le pH à 5,6 simule l'action des eaux météoriques, les valeurs à pH 8 et 12 sont proches de celles que l'on peut avoir dans le cadre de la réhabilitation d'un site minier par ajout de chaux.

La procédure est celle décrite dans la thèse de S. Ghorbel (Chap. 2 § II.2.2) à savoir des tests de conformité, de courte durée (Figure 11) et des tests de plus longue durée (jusqu'à un an) en faisant varier le pH (conditions acides à basiques) (Figure 12 et Figure 13). Ces tests de lixiviation ont été menés sur les trois grands types de déchets : scorie (3R), grès (hardpan 8R) et stériles fin (6R, argiles principalement) et grossier (10R, la fraction 200-2000 μm – sables grossiers- représente 95% du matériel total).

Qu'il s'agisse des tests de conformité ou des tests de lixiviation de longue durée, on observe que Pb est plus mobile que As. Nous observons également que la remobilisation de As est facilitée par une granulométrie fine. C'est d'ailleurs le seul échantillon qui dépasse la norme de rejet en As (Figure 11).

Au niveau des tests de conformité, on relargue jusqu'à 2,4% du Pb total présent dans les échantillons testés en 1 jour alors que l'on remobilise au maximum 0,1% de As total sur les mêmes échantillons et la même durée. Les concentrations de Pb remobilisées sont, pour tous les échantillons, au-delà de la norme européenne sur éluats.

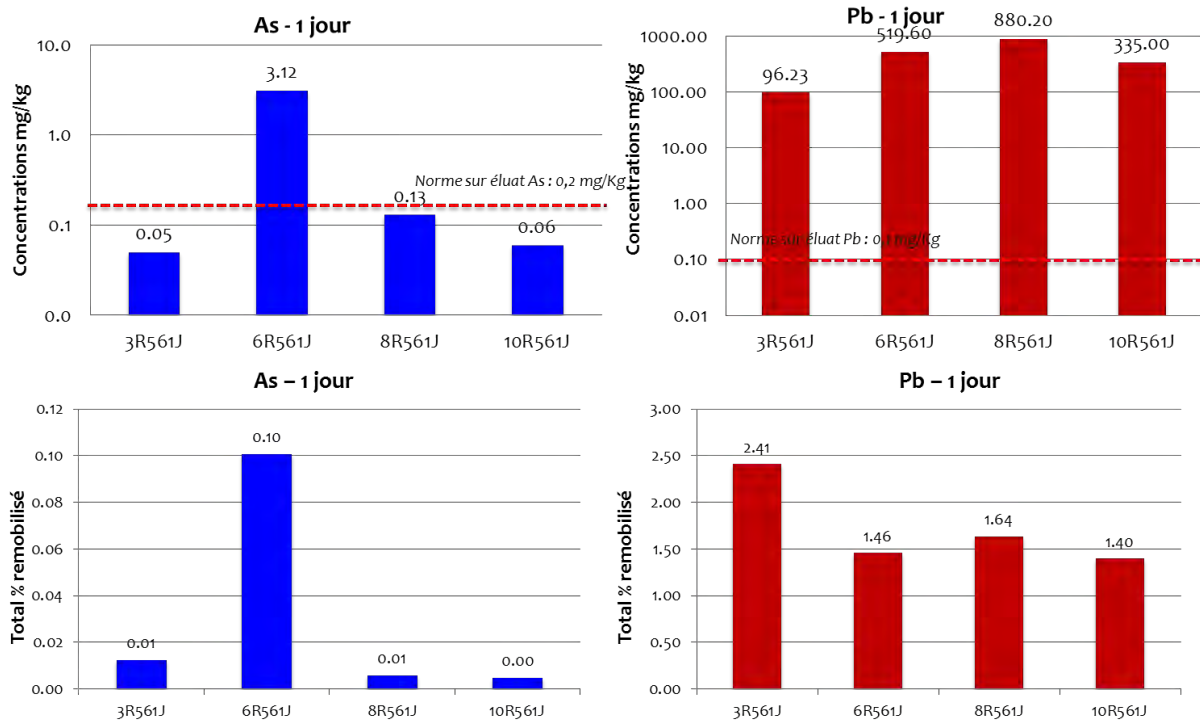


Figure 11. Résultats de tests de conformité selon le protocole NF EN 12457-2, (24H S/V = 1/10 <2 mm avec de l'eau déionisée, pH 5,6 ~ eaux naturelles). Les normes sur éluat pour As et Pb sont indiquées par la ligne rouge en pointillés.

La tendance des relargages des EM est non linéaire au cours du temps, attribuée à des phénomènes de désorption et ré-adsorption ou dissolution/re-précipitation.

Dans le cas d'une lixiviation des stériles de Roure par les eaux météoriques (pH 5,6), i.e. le cas le plus réaliste sur le site à l'heure actuelle, nous pouvons conclure que As est très rapidement relargué avec le maximum des concentrations mesurées après 1 jour par rapport aux concentrations mesurées au bout d'une année, à l'exception des stériles fins. Cela signifie que sur le long terme As est piégé efficacement et que des processus d'atténuation par les oxydes de fer assurent ce piégeage (Figure 12). Le comportement de Pb est à l'opposé de celui de As avec le maximum des concentrations mesurées à 1 an. On peut donc supposer qu'il n'y a pas de processus de piégeage efficace pour Pb sur le long terme (Figure 12).

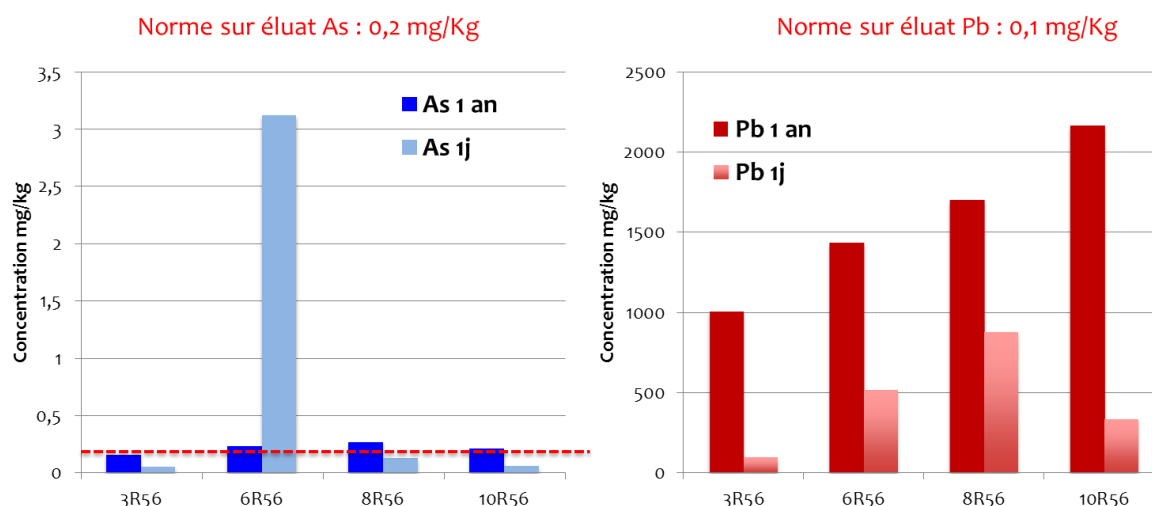


Figure 12. Concentrations en As et Pb en mg/kg de matière sèche au cours des tests de lixiviation après 1 jour et 1 an en système fermé.

Si l'on examine tous les scénarios d'évolution des conditions pH du milieu qui peuvent avoir lieu sur le site nous constatons toujours que As est beaucoup moins mobile que Pb et que plus les conditions sont acides, plus les EM sont remobilisables (Figure 13). Ce sont les échantillons de stériles grossiers qui sont le plus susceptibles de relarguer As alors que ce sont les scories qui vont le plus favorablement relarguer Pb, environ 50% de Pb est remobilisé (Figure 13).

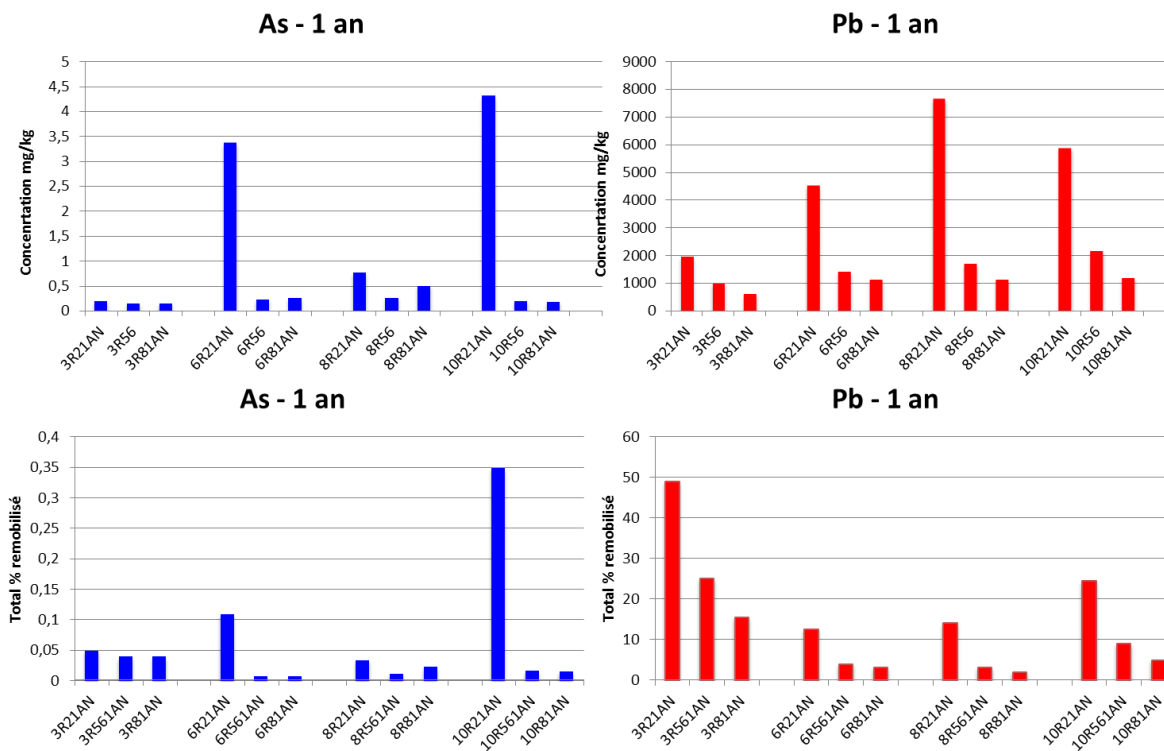


Figure 13. Concentrations en As et Pb relarguées en mg/kg de matière sèche et pourcentage remobilisé par rapport aux concentrations totales de ces éléments au bout d'un an à pH2, 5,6 et 8 (3R : scorie, 6R : stériles fins, 8R : hardpan, 10R : stérile grossier) pour les expériences en batch.

4.3 Les résidus miniers du site de Pontgibaud

Le site de Pontgibaud a été réhabilité pendant le projet MetMines en janvier 2014. Les résultats présentés ci-après concernent le site avant réhabilitation. Deux types de déchets miniers sont présents sur le site, des scories et des stériles. Ces derniers présentent une très grande homogénéité texturale et granulométrique et 6 échantillons ont été prélevés (Figure 14). Les analyses réalisées sur ce matériel sont indiquées en Table 7. Ces résidus ont été les moins étudiés du fait de la réhabilitation et de par la localisation intermédiaire de ce site au niveau de la Sioule, entre le site de Roure et celui de Barbecot. Egalement, bien que les résultats obtenus sur les sédiments aient indiqué une contribution certaine de ces haldes sur la dégradation de la qualité des sédiments à l'aval immédiat de ce site, celui-ci apparaît probablement comme le moins impactant vis-à-vis de la Sioule du fait du volume moindre que représentent les stériles (ce qui a rendu également plus facile la réhabilitation du site). Cependant l'étude de la minéralogie a montré que les stériles constituaient une source majeure en EM facilement remobilisables.

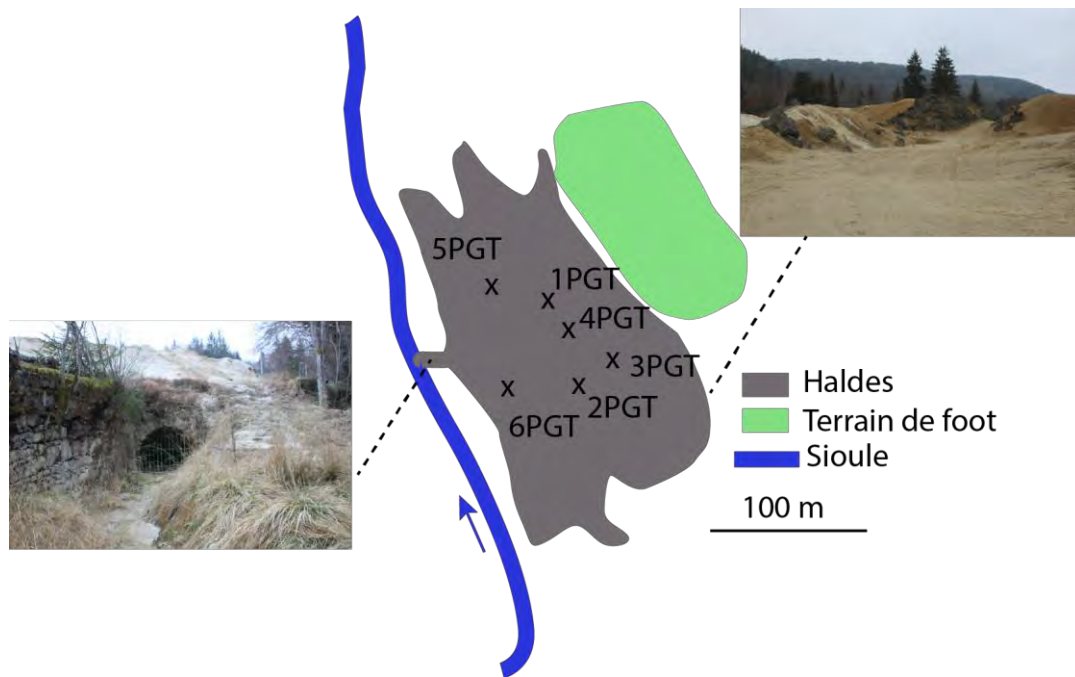


Figure 14. Configuration des haldes de mine de Pontgibaud et points de prélèvements réalisés.

Table 7. Analyses réalisées sur les stériles miniers du site de Pontgibaud.

Label échantillon	Texture	Analyses totales ICP-MS/ES	Analyses granulométriques	DRX	MEB	Raman	μSXRD	EPMA
1PGT	Sableux	x	x	x	x			
2PGT	Sableux	x	x	x				
3PGT	Argileux	x	x	x				
4PGT	Sableux	x	x	x				
5PGT	Sableux	x	x	x				
6PGT	Sableux	x	x	x	x		x	

Les échantillons sont assez grossiers avec la fraction 200-2000 μm pouvant représenter jusqu'à 95% du matériel, excepté un échantillon (3PGT) pour lequel cette fraction ne représente que 10% (Figure 15).

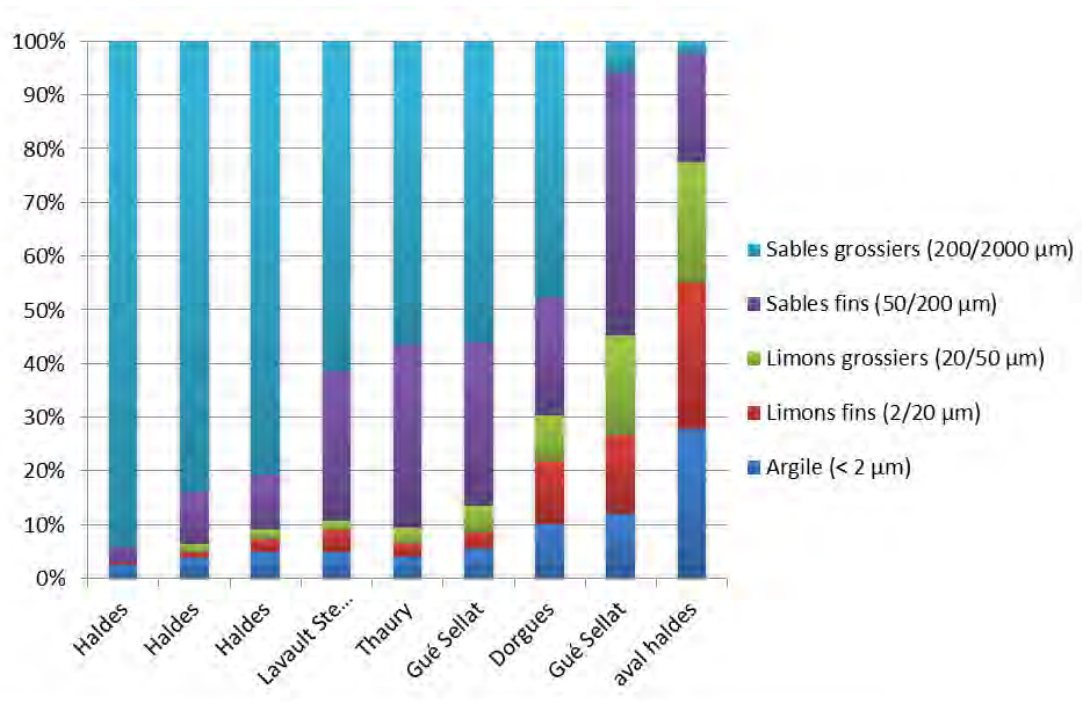


Figure 15. Granulométrie des stériles miniers prélevés sur le site de Pontgibaud en fonction de la fraction grossière décroissante.

Les EM pour lesquels les concentrations sont les plus élevées sont As, Ba, Pb et Zn (Table 8). La minéralogie est très homogène à l'image de la description visuelle réalisée sur le terrain et la principale différence par rapport à Roure est l'abondance des sulfures : sphalérite, galène, parfois riches en Ag et Sb, et des sulfures de AgPb (non identifiés) et dont certains sont encore peu altérés. Les phases porteuses de Pb et As correspondent à des anglésites et des plumbojarosites et des beudantites arséniées et/ou zincifères très majoritaires et pouvant contenir également être antimonifères (Table 9). Ces sulfates correspondent à environ 80% des phases porteuses secondaires et quelques oxydes de Pb (type litharge) ont également été identifiés (Figure 16). Une autre différence avec le site de Roure est l'importance de Zn ; cet élément est abondant à la fois dans les stériles et les scories.

Les constantes de solubilité des sulfates identifiés ici permettent d'envisager une mobilisation efficace des EM dans les conditions du site que ce soit pour la barytine plombifère ($K_{sp} = 10^{-9,98}$, Gaboreau et Vieillard, 2004) comme discuté précédemment, l'anglésite ($K_{sp} = 10^{-7,7}$, Eary et al., 1999), la beudantite ($K_{sp} = 10^{-15}$, Roussel et al., 2000) ou la plumbojarosite ($K_{sp} = 10^{-24,3}$ à $10^{-28,4}$, Bigham et al., 2013). Les constantes de solubilités de ces trois derniers sulfates expliquent le contrôle de la mobilité de Pb dans la zone oxydante des stériles.

Cependant l'abondance des sulfures fait des haldes de Pontgibaud un site à fort potentiel d'impact sur la qualité du milieu dès lors que les conditions redox varient. Les sulfures sont instables au contact des conditions atmosphériques (oxydation et hydrolyse) et la remobilisation des EM est ainsi favorisée. La réhabilitation mise en œuvre sur le site, en prévenant l'altération des sulfures, doit donc permettre d'éviter ce relargage vers les autres compartiments de l'environnement.

Table 8. Résultats des analyses chimiques par ICP-MS/ES (moyenne, min, max) pour les éléments majeurs et traces d'intérêt concernant les échantillons de Pontgibaud et de Barbecot.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	TOT/C	TOT/S	Ag	As	Ba	Cu	Ni	Pb	Sb	W	Zn
Pontgibaud n = 6	wt.%													mg/kg			%		mg/kg			
Moyenne	76,1	9,1	2,5	0,3	0,0	0,2	2,5	0,4	0,1	<0.01	0,0	0,1	0,9	100,9	883,8	4651,5	53,8	3,2	2,4	134,6	6,3	1358,7
Min	67,2	6,0	1,8	0,2	0,0	0,1	1,8	0,3	0,1	<0.01	0,0	0,0	0,4	65,0	599,8	1554,0	30,1	1,6	1,3	80,2	4,9	592,0
Max	79,9	12,9	3,6	0,5	0,1	0,2	3,3	0,6	0,1	<0.01	0,0	0,2	1,2	173,0	1335,1	8203,0	83,3	6,0	3,7	192,4	8,3	3987,0
Barbecot n = 20	wt.%													mg/kg			%		mg/kg			
Moyenne	66,8	11,9	4,3	0,6	0,1	0,9	3,9	0,6	0,2	0,0	0,0	0,2	1,2	62,1	2087,8	5804,7	134,9	9,4	2,7	157,0	14,0	3456,7
Min	47,9	5,9	2,3	0,2	0,0	0,5	2,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	30,9	932,9	1126,0	58,0	3,9	1,1	47,2	7,7	907,0
Max	73,8	16,4	10,7	1,1	0,2	1,7	4,8	0,9	1,0	0,1	0,0	0,8	3,3	104,0	9585,6	33663,0	397,3	39,3	9,0	638,4	24,2	16900,0

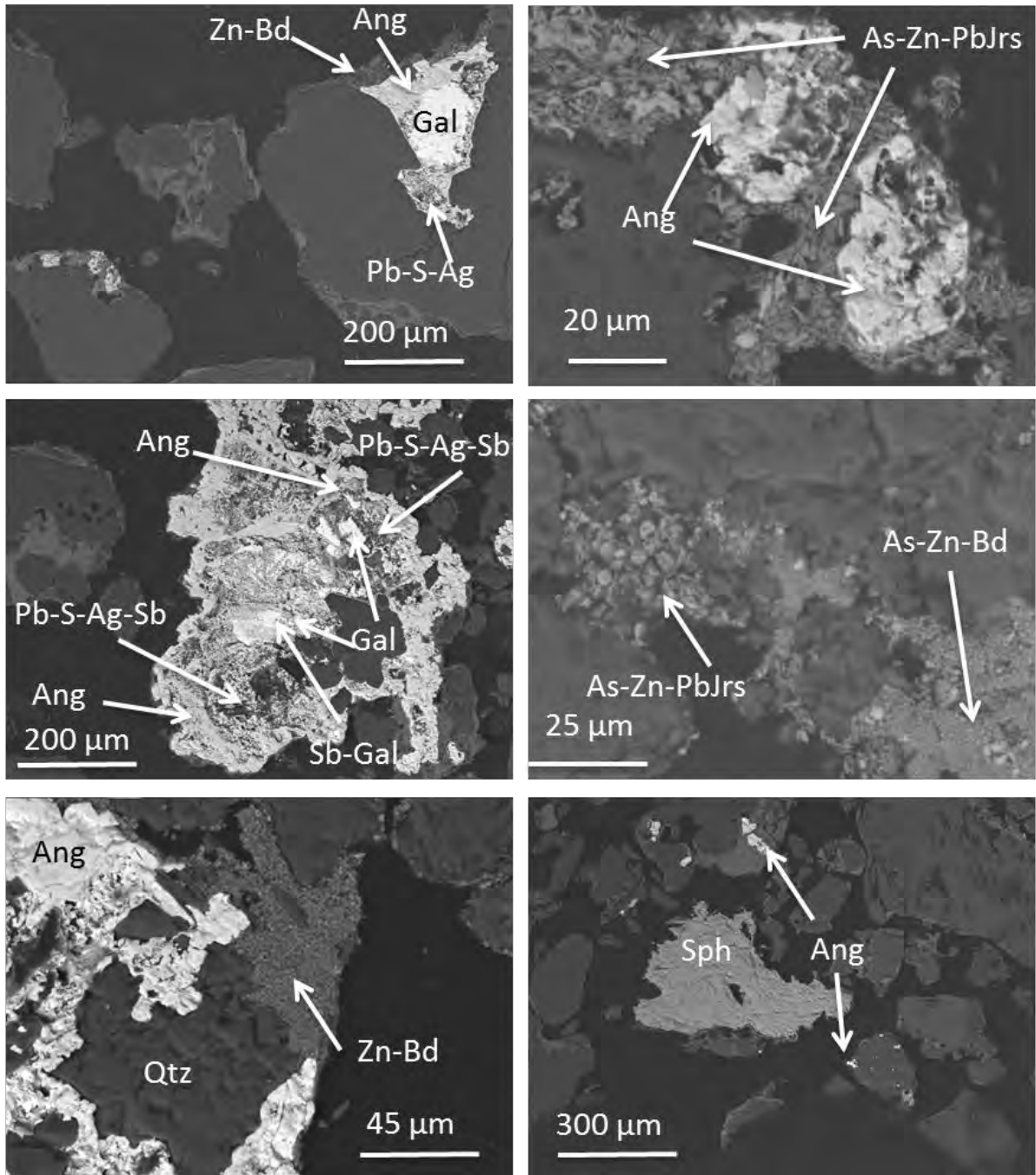


Figure 16. Image MEB-BSE des principales phases porteuses de As et Pb au sein des stériles miniers du site de Pontgibaud (Ang : anglésite, Bd : Beudantite, Qtz : quartz, Sph : sphalérite, PbJrs : Plumbojarosite, Gal : Galène).

Table 9. Identification par DRX des minéraux des stériles du site de Pontgibaud

PHASES	Stériles					
	1PGT	2PGT	3PGT	4PGT	5PGT	6PGT
Quartz SiO ₂	x	x	x	x	x	x
Muscovite KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	x	x	x	x	x	x
Clinochlore (Mg,Al,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈					x	
Albite Na(AlSi ₃ O ₈)		x	x			
Dickite Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄					x	x
Illite K _{0,7} Al ₂ (Al,Si) ₄ O ₁₀ (OH) ₂		x	x	x		
Macedonite PbTiO ₃				x		
Barytine plombifère (Ba,Pb)SO ₄			x			
Magnetite Fe ₃ O ₄					x	
Kentrolite Pb ₂ Mn ₂ (Si ₂ O ₇)O ₂						x
Anglésite PbSO ₄	x	x	x	x	x	x
Beudantite PbFe ₃ (AsO ₄ ,SO ₄) ₂ (OH) ₆	x	x	x	x		x
Butlerite FeSO ₄ (OH) ₂ .2H ₂ O	x	x	x	x		
(Plumbo-)jarosite (Pb,H ₃ O)-Fe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	x	x	x	x	x	x

4.4 Les résidus miniers du site de Barbecot

Le site de Barbecot représente, avec le site de Pranal, les haldes les plus aval du district. Les haldes sont disposées en rive droite et gauche mais c'est la configuration des haldes principales en rive droite qui pose un vrai problème géotechnique de gestion des déchets puisqu'ils sont entreposés sur une pente d'environ 30-40° à l'aplomb de la Sioule. Seul un muret fissuré sépare ce matériel du cours d'eau (Figure 17). La contamination du compartiment sédimentaire se fait donc principalement par transfert particulaire mais aussi par transfert éolien, la contribution sous forme dissoute apparaissant mineure ici. Une exhaure de mine contribue également à l'apport de matériel sédimentaire sous forme d'oxyhydroxydes de fer essentiellement. Les analyses réalisées sur les sédiments montrent à la fois des phases porteuses d'EM en provenance directe des haldes mais aussi la formation de nouvelles phases minéralogiques assurant ainsi un piégeage temporaire en As et Pb, limitant et retardant le transfert vers dans le compartiment aqueux de la Sioule à l'aval des haldes (thèse S. Ghorbel, Chap. 3 §I.3.2).

Parce que les résidus miniers présentent une grande hétérogénéité selon les critères d'échantillonnage définis précédemment, 20 échantillons ont été prélevés, 2 en rive gauche, 18 en rive droite (Figure 17). Les analyses réalisées sur ces échantillons sont reportées en Table 10.

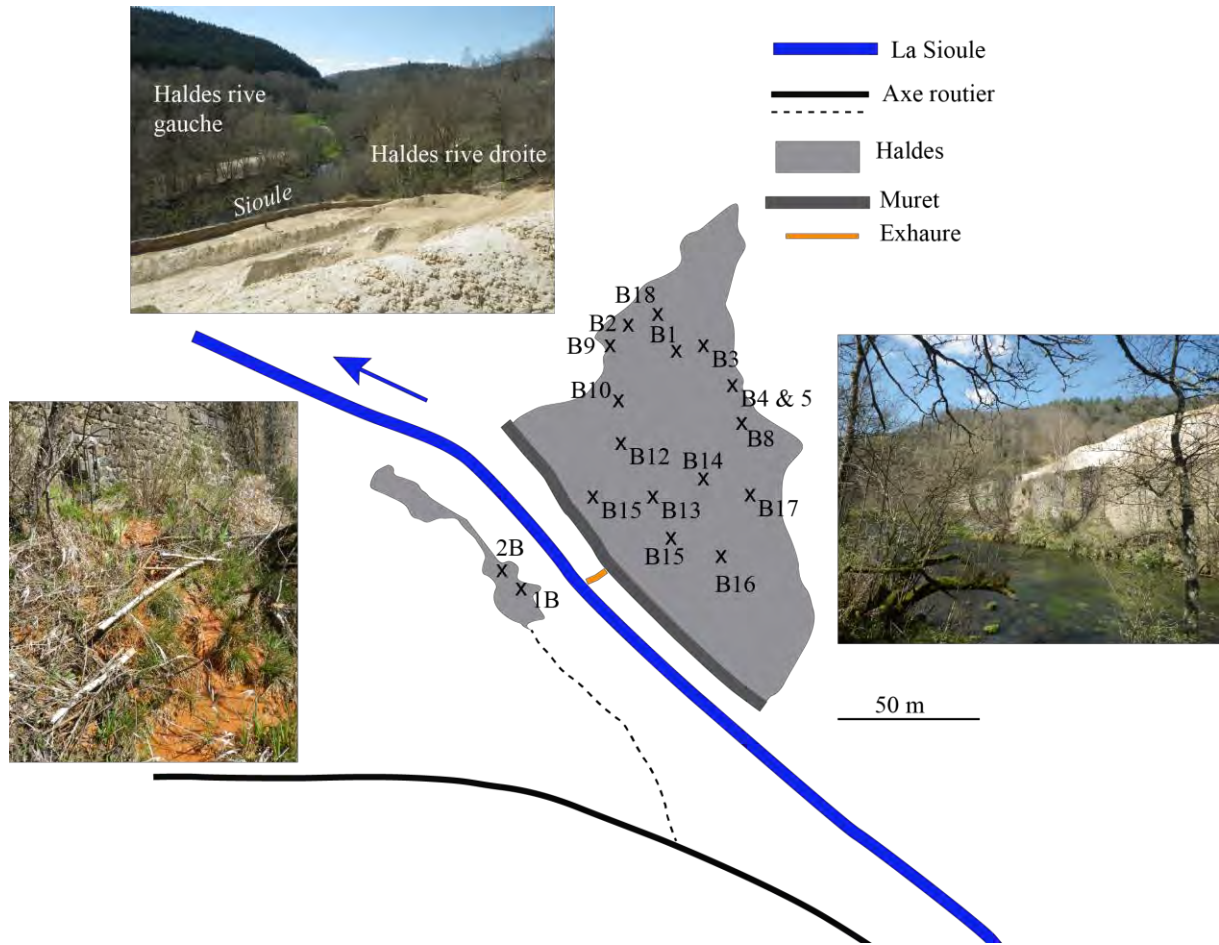


Figure 17. Carte de prélèvements des résidus miniers sur le site de Barbecot et configuration des haldes par rapport à la Sioule. La photo en bas à gauche représente l'exhaure de galerie tapissée d'oxydes de fer.

Table 10. Récapitulatif des analyses de caractérisation des déchets miniers du site de Barbecot.

Label échantillon	Texture	Analyses totales ICP-MS/ES	Analyses granulométriques	DRX	MEB	Raman	μSXR	EPMA
1B	Sableux	x	x	x	x			
2B	Argileux	x		x	x		x	
B1	Sableux	x	x	x				
B2	Sableux	x	x	x				
B3	Sableux	x	x	x				
B4	Sableux	x	x	x				
B5	Argileux	x	x	x				
B6	Sableux	x	x	x	x	x		
B7	Sableux	x	x	x				
B8	Argileux	x	x	x				
B9	Sableux	x	x	x				
B10	Sableux	x	x	x				
B11	Argileux	x	x	x				
B12	Sableux	x	x	x				
B13	Sableux	x	x	x				
B14	Sableux	x	x	x				
B15	Argileux	x	x	x				
B16	Sableux	x	x	x				
B17	Sableux	x	x	x				
B18	Sableux	x	x	x				

Des concrétions de type hardpan ont été observées sur le site et analysés. Les stériles miniers sont très riches en EM, As, Ba, Pb et Zn et certains échantillons présentent des concentrations élevées en Fe dont les hardpans (Table 8). Ils présentent une très forte hétérogénéité granulométrique avec la fraction argileuse qui peut représenter jusqu'à 25% du matériel (Figure 18).

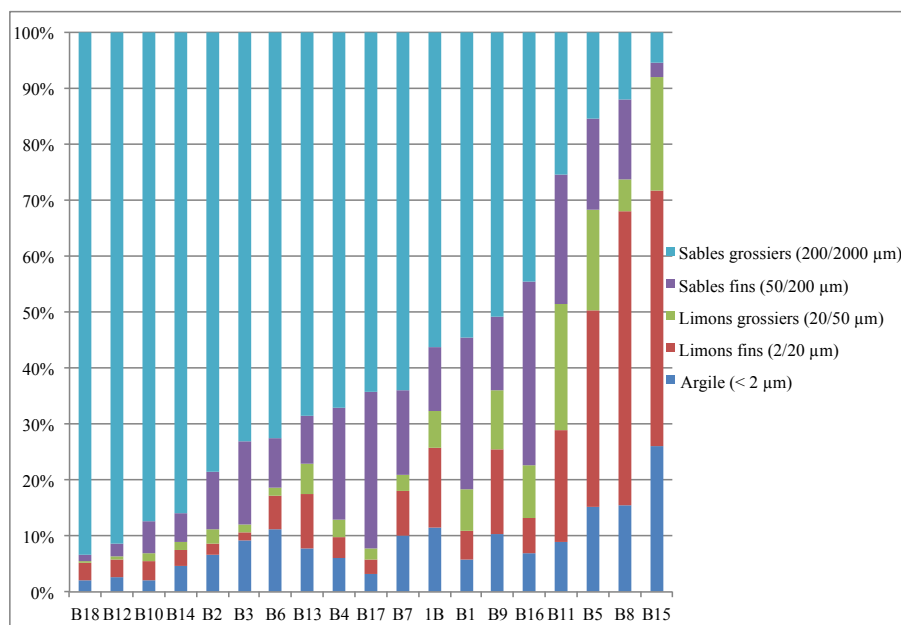


Figure 18. Granulométrie des stériles prélevés sur le site de Barbecot en fonction de la fraction grossière décroissante.

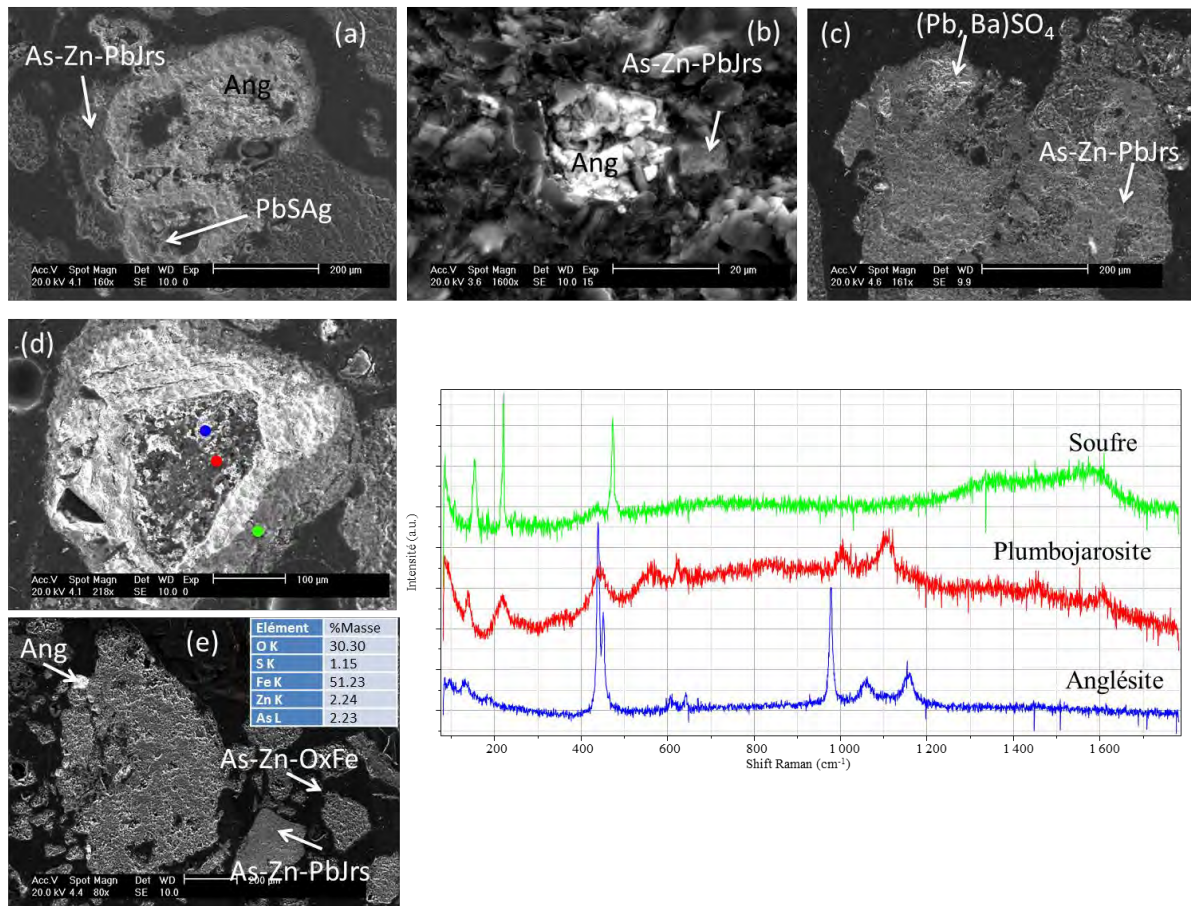


Figure 19. Images MEB des principales phases porteuses de As et Pb (Ang : anglésite, As-Zn-PbJrs : plumbojarosite riche en As et Zn, As-Zn-OxFe : oxyde de fer riche en As et Zn, (Pb,Ba)SO₄ : barytine plombifère). La photo (d) montre une pseudomorphose de galène dont les produits d'altération ont été identifiés par micro-Raman (les points de couleur indiquent la localisation des spectres Raman de même couleur présentés ci-contre). L'analyse en (e) a été réalisée sur un « oxyde » de fer riche en As et Zn.

4.5 Synthèse des résultats obtenus sur les sédiments à l'échelle du district de Pontgibaud

Les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de S. Ghorbel sur les sédiments vont dans le même sens que ceux obtenus sur les stériles quant à la mobilité de Pb par rapport à As. Le transport particulaire depuis les haldes vers les sédiments de la Veyssière est un processus majeur dans la contamination du cours d'eau. Le calcul des indices Igeo montre que le site de Roure/les Rosiers est le plus impacté du district de Pontgibaud. Il apparaît comme le site principal dans l'apport d'EM au sein des sédiments par rapport aux sites aval et les bio-essais tendent à montrer un impact pour la vie aquatique. Cela s'explique notamment par le volume de déchets encore sur site ainsi que par les concentrations élevées en As et Pb.

Les facteurs d'enrichissement augmentent après chaque zone de haldes mais des phénomènes d'atténuation et/ou de dilution sont observables entre Roure et Pontgibaud et entre Pontgibaud et Barbecot. Au-delà de Barbecot les facteurs d'enrichissement, notamment pour Pb, restent élevés.

L'analyse minéralogique des sédiments confirme le transfert particulaire des phases secondaires porteuses d'EM depuis les haldes ; les mêmes phases identifiées dans les stériles sont observées dans les sédiments avec les mêmes morphologies à l'aval des sites de Roure et de Pontgibaud. Seuls les sédiments prélevés à l'aval du site de Barbecot montrent en plus la formation de nouvelles phases secondaires (pyrite et kintoreite authigéniques).

Le fonctionnement du district de Pontgibaud apparaît donc complexe avec des fonctionnements différents entre les trois sites. La mise en évidence de la contamination du compartiment sédimentaire par Pb nous a conduit à étudier le matériel sédimentaire accumulé au sein du premier lac de retenue à l'aval de ces trois sites.

4.6 Enregistrement sédimentaire à l'aval du district de Pontgibaud

Une campagne de carottage a eu lieu en mai 2012, peu avant la vidange qui a concerné le barrage de Fades Besserve en octobre de la même année. Le barrage actuel mis en service en 1968 a été construit à l'aval d'un ancien barrage aujourd'hui immergé et construit en 1917 pour l'alimentation en électricité des villes de Riom et de Clermont (Bordes, 2010). Nous avons obtenu une carotte de 1,20 m à l'amont immédiat de cet ancien barrage, permettant d'avoir un enregistrement sédimentaire reflétant le début du fonctionnement de ce barrage soit environ 80 ans d'enregistrement.

Le matériel de granulométrie fine est apparu très homogène ; les analyses ont donc été réalisées tous les 2 cm. Le modèle d'âge calculé d'après les mesures radiométriques indique que la base de la carotte correspond à environ 1928. Le taux de sédimentation estimé grâce à ce modèle d'âge indique un taux de sédimentation de 1,8 cm/an. A partir des données de composition chimique et par rapport au bruit de fond géochimique déterminé pour ce bassin versant (les concentrations minimales et maximales en As et Pb sont les suivantes : $10 < \text{mg As/kg sédiment} < 514$ et $112 < \text{mg Pb/kg sédiment} < 112$) nous avons calculé des facteurs d'enrichissement des EM (

Figure 20). Les facteurs d'enrichissement présentés ici sont calculés par rapport à la somme de terres rares (TR), CePrLa, choisie comme invariant pour pondérer les effets granulométriques (cf thèse S. Ghorbel). On observe des pics d'EM au cours du temps liés aux événements hydrographiques de type crues (e.g., crue historique de 1940) ou aux interventions sur le barrage (e.g., mise en service, travaux de modification du barrage). Les pics de Pb sont synchrones de ceux en As mais leur amplitude varie ; les facteurs d'enrichissement en Pb beaucoup plus élevés que ceux de As. On note également que ces pics ne sont pas toujours synchrones des épisodes de forts débits, marqués notamment par l'apport de matériel grossier. Cela est le cas pour les périodes récentes comme en 1994 pour lequel il y a un décalage de 1 à 2 années entre le pic de Zr et les pics de As et Pb. Pourtant en 1940 le pic de Pb est parfaitement synchrone de celui de Zr. Nous observons également une diminution des concentrations en Pb depuis le bas vers le haut de la carotte (du plus ancien vers le plus récent) alors que c'est l'inverse pour As (les pics récents indiquent des concentrations et des FE plus élevés). Cette différence de comportement est notable et exacerbée au début des années 1970 qui est la période de mise en service d'un second barrage remplaçant le précédent, et construit à l'aval immédiat de ce premier barrage. Les FE(As-Pb) indiquent tous une pollution élevée à très élevée pour ces périodes récentes (à partir de 60 cm de profondeur).

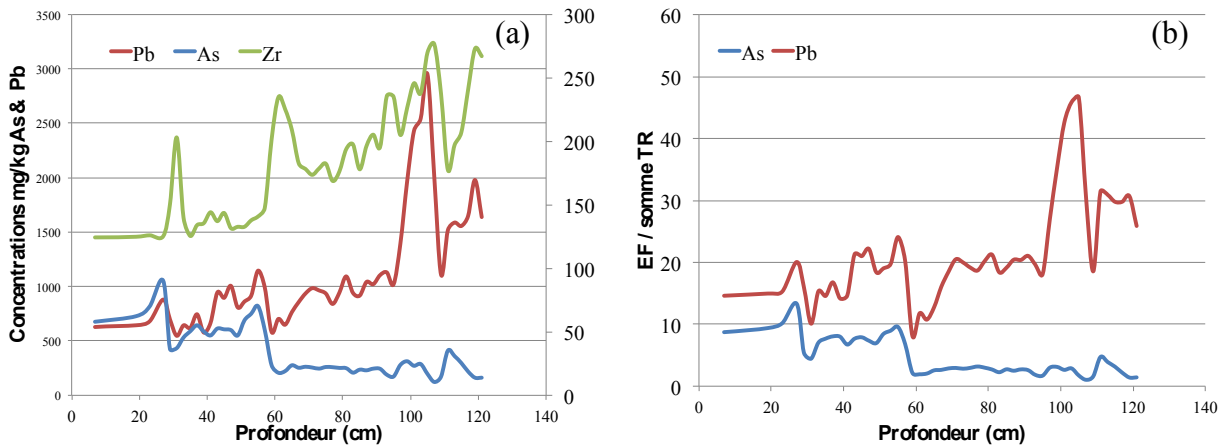


Figure 20. (a) Concentrations en As, Pb et Zr et (b) facteurs d'enrichissement pour Pb et As en fonction de la profondeur pour la carotte sédimentaire du barrage de Fades Besserve à l'aval du district de Pontgibaud.

La plus haute résolution du Core Scanner XRF permet de mieux déconvoluer les pics des éléments étudiés. Par exemple nous pouvons ainsi mettre en évidence un épisode de fort débit à 91,5 cm (pic de Zr) ou encore mieux contraindre les pics de As et Pb entre 40 et 45 cm de profondeur (Figure 21). Ces mesures montrent nettement la dichotomie dans le comportement de As à partir de 60 cm (~1973).

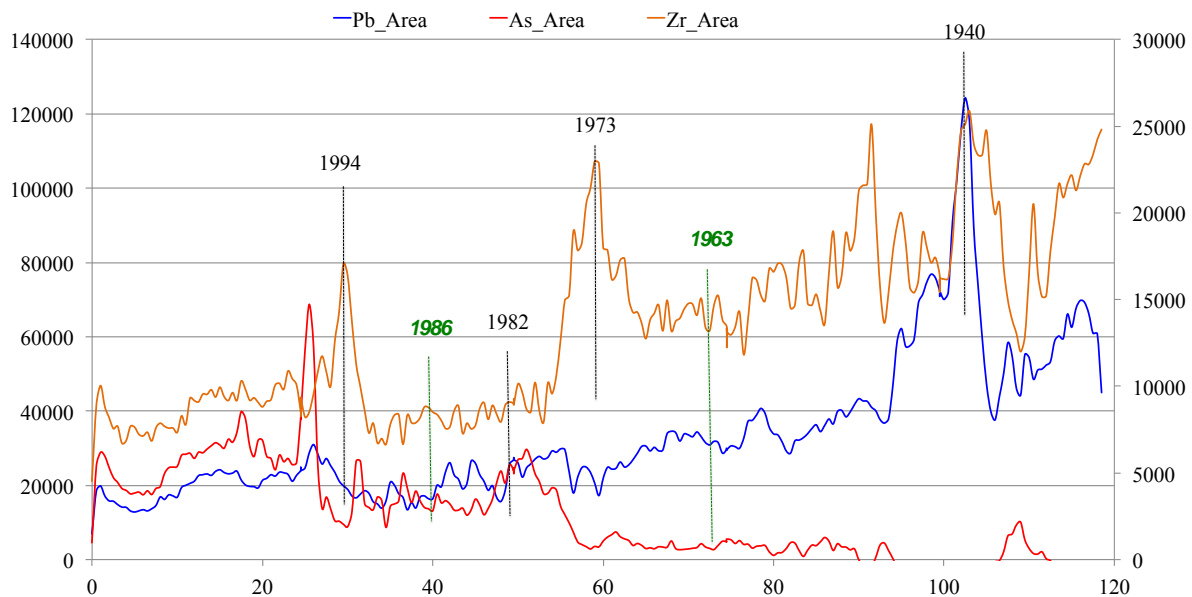


Figure 21. Données Core Scanner XRF des variations de As, Pb et Zr avec la profondeur sur la carotte du barrage de Fades Besserve. Le bas de la carotte à 120 cm représente le matériel le plus ancien. Les événements de crues majeures sont reportés à titre indicatif et les niveaux de référence de datation absolue sont reportés en vert (1986 et 1963) (Courtin-Nomade et al., *in prep*).

De plus nous avons observé que les FE pour As et Pb évoluent entre l'aval de Barbecot et les sédiments du barrage. Les FE sont inférieurs à ceux calculés pour les sédiments à l'aval immédiat de Barbecot pour Pb ($FE(Pb) = 59,4$ à Barbecot) mais supérieurs pour As, ($FE(As) = 3$ à Barbecot). Il y a donc un transfert effectif des EM depuis les zones sources vers cette zone d'accumulation que représente ce barrage, mais ici il y a plus de transfert d'As que de Pb vers l'aval. Cela pourrait s'expliquer en partie par la granulométrie, Pb étant plus favorablement lié aux particules grossières quand As est plus facilement véhiculé par les fines.

5 Le district de Brioude-Massiac

5.1 Présentation générale du district et sites d'étude

La France fut le premier producteur mondial d'antimoine (Sb) de 1890 à 1908. Durant cette période, une quarantaine de gisements furent exploités, situés dans 3 grands secteurs géographiques : le Massif armoricain (La Lucette, La Rochetrejoux), le Massif Central (Brioude-Massiac, Collet de Deze,...) et la Corse. De 1837 à la fin des années 70, la production d'antimoine française a été évaluée à 115 000 tonnes, dont environ 33 500 tonnes pour le district de Brioude-Massiac. Au XVIII^e siècle, le district correspond au plus grand district à antimoine en France et s'étend sur 2000 km², connu principalement pour ses minéralisations à Sb avec 204 filons répertoriés. Il se situe en plein cœur du massif hercynien et est drainé par le Céroux, l'Alagnon et la Couze, affluents de l'Allier. Cet ensemble hydrographique correspond au bassin versant du Haut-Allier. Un grand anticlinal, appelé anticlinal de Massiac, traverse la région. Le secteur des Anglais se situe sur cet anticlinal (Vialaron, 1999). Les zones minéralisées (filons) suivent la direction des axes anticlinaux de la région. Historiquement, les gisements de ce district étaient les premiers exploités pour Sb en France. La « grande époque » de l'antimoine débute en 1850, mais c'est en 1870 que commence les 50 années de la fièvre de la mine dans cette région. Vingt-deux concessions furent accordées durant cette période.

La lithologie locale des mines du district de Brioude-Massiac est dominée par des orthogneiss et des gneiss à biotite et à sillimanite. L'ensemble métamorphique régional est appelé « série du Haut Allier ». Tous les filons recoupent cette série polymétamorphique. D'autres roches, telles que des tuffés, des basanites ou des hawaïtes sont présentes dans la région. La stibine se trouve le plus souvent dans une gangue de quartz.

Les paragenèses et la gîtologie des filons minéralisés sont complexes avec les minéralisations d'intérêt subdivisées en six grands groupes (Périchaud, 1970) : le groupe A (filons à W, As, Sn, Au), le groupe B (filons à As, Zn, Fe et Sb), le groupe C (filons à Pb, Zn, et Sb comme les filons des Anglais), le groupe D (filons à Pb-Zn-Cu et rares sulfosels comme les filons de la concession de Barlet), le groupe E (filons à Pb-Zn, Cu et BaSO₄), le groupe F (filons à fluorine, comme ceux de Marsanges).

Les 8 anciennes concessions minières choisies dans le district de Brioude-Massiac possèdent des résidus de séparations mécaniques (stériles), des résidus de fusions (scories) et parfois les deux. La localisation des sites d'étude est reportée en Figure 22.

Il s'agit des sites à extraction de Sb :

- Ouche avec une production de 8300t sur les périodes 1810 – 1932, 1945 – 1967 et 1976 – 1977). Le site a été réhabilité en septembre 2011 ; le matériel étudié a été prélevé avant cette réhabilitation ;
- La Bessade, d'une production de 8500t de Sb sur les périodes 1726 – 1910 et 1918 – 1930 ;
- Osfonds, avec 3000t de Sb extrait entre 1890 – 1912 et 1927 – 1929 ;
- La Chassagne, avec 2000t de Sb extrait de 1901 à 1916 ;
- Freycenet, exploité avant 1865 jusqu'en 1942 pour 900t Sb extrait.

et des sites polymétalliques :

- Les Anglais pour Ba, Zn, Ag, Pb, Sb, Cu, Fe (époque gallo-romaine ou Moyen-Âge et au 18^e), la production est inconnue mais supposée faible ;
- Le Fournial, avec une production Pb/Zn d'environ 3300t sur la période 1912-1935 ;
- Marsanges pour l'exploitation du spath-fluor (F, Ba).

Ces sites appartiennent globalement au groupe B et C de la classification décrite précédemment, avec des filons contenant des minerais de Sb.

Les périodes d'exploitation pour ces sites diffèrent, certains ont été exploités au 19^{ème} siècle voire tout début 20^{ème} quand d'autres l'ont été jusqu'à la fin du 20^{ème} siècle. Les résidus reflètent donc l'évolution des process d'extraction et de métallurgie et leur abondance sur les divers sites est également dépendante des périodes d'exploitation. Ainsi il est difficile de nos jours de retrouver des traces des anciennes activités minières sur le site de La Chassagne où les scories et stériles prélevés sont rares et éparés ou encore sur le site de Freycenet où plus aucun stérile n'est visible et où seules quelques scories ont pu être échantillonnées. Les sites du Fournial et d'Osfonds présentent également des résidus très clairsemés voire absents : les résidus du Fournial correspondent plus à des restes des filons minéralisés grossièrement broyés, aucun échantillon de résidus n'a donc été prélevé ici ; quant à Osfonds, un seul type de scorie a pu être observé sur le terrain car les anciennes haldes ont été complètement remaniées. De plus l'absence de cours d'eau d'importance au niveau de ce dernier site a motivé notre choix de ne pas poursuivre le travail sur ce secteur. A contrario la proximité des haldes du Fournial avec La Sianne a motivé l'échantillonnage de sédiments dans cette zone.

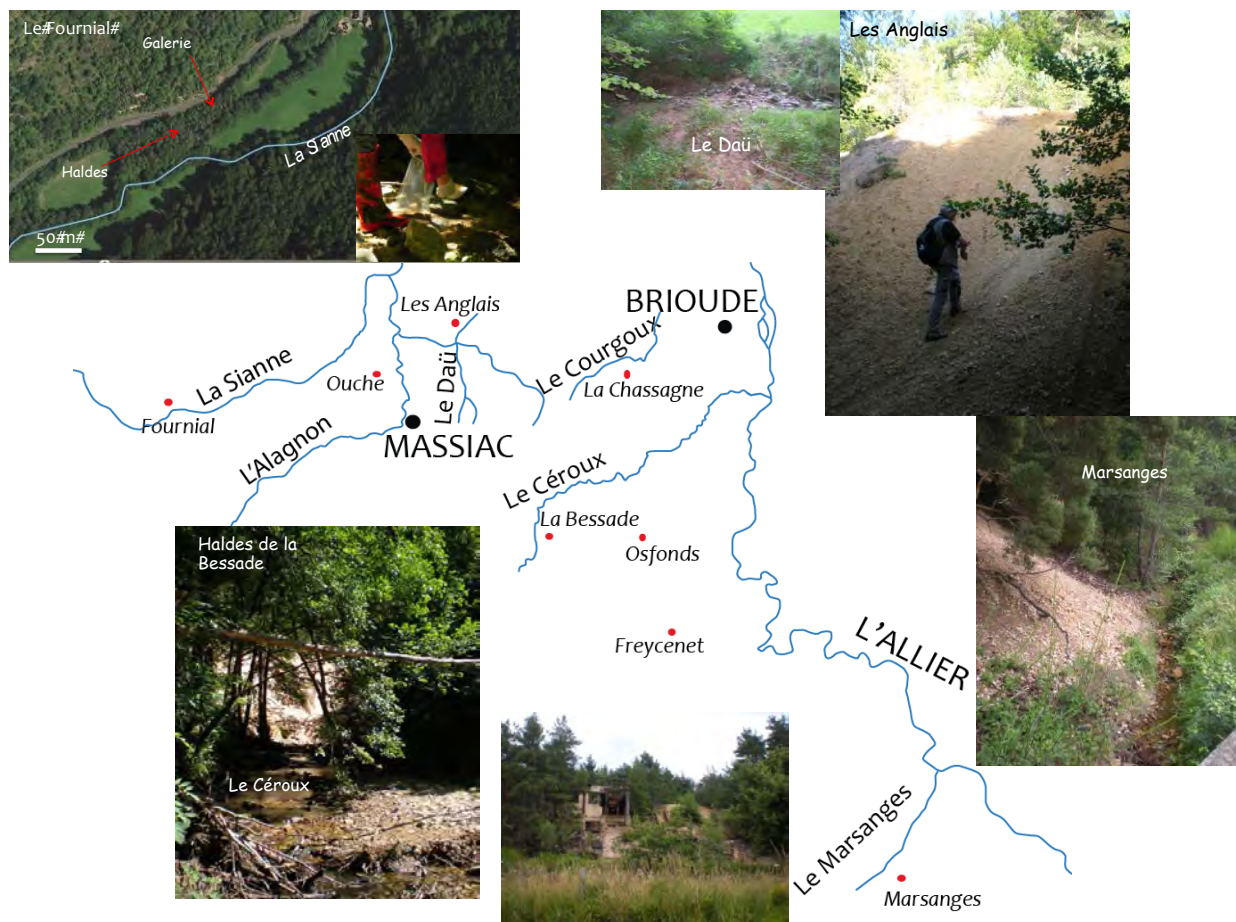


Figure 22. Localisation des divers sites étudiés (point rouge) au sein du district de Brioude-Massiac et aperçu de la configuration des haldes par rapport aux cours d'eau locaux.

5.2 Phases porteuses : minéralogie des EM dans les résidus miniers et les sédiments

Les analyses réalisées sur les échantillons de ce district sont reportées en Table 12. La stabilité du piégeage des EM au niveau des diverses haldes a été appréhendée à partir de la détermination de la minéralogie et des constantes de solubilité disponibles pour les phases porteuses identifiées ainsi que par l'étude des sédiments des cours d'eau à proximité (notamment concentrations totales, morphologie des phases porteuses pour identifier la nature héritée ou authigénique).

Table 12. Récapitulatif des analyses chimiques et minéralogiques réalisées sur le matériel du district de Brioude-Massiac (LB : La Bessade, LA : Les Anglais, MS : Marsanges, OU : Ouche, LC : La Chassagne, Fr : Freycenet, Fo : Fournial).

Label éch.	Texture	Analyses totales ICP-MS	Analyses granulométriques	DRX	MEB	Raman	μSXR	EPMA
01LB	Stériles/niveaux argileux	x	x	x	x			
02LB	Stériles grossiers	x	x	x				
03LB	Minerais				x			
04LB	Minerais			x				
05LB	Stériles grossiers	x	x	x				
07LB	Stériles indurés	x		x				
01LA	Stériles grossiers	x	x	x	x			
02LA	Stériles grossiers	x	x	x				
03LA	Stériles argileux	x	x	x				
05LA	Stériles grossiers	x	x	x	x			
02MS	Stériles fins	x	x					
03MS	Oxydes de fer	x		x				
05MS	Stériles fins	x	x	x				
09OU3A	Scories	x		x	x	x		x
09OU3B	Scories	x		x				
09OU3C	Scories	x		x	x	x	x	x
09OU3D	Scories	x		x	x	x	x	x
09OU1	Stériles	x		x				
09OU2	Scories			x	x			
09OU5	Stériles	x	x	x	x			
09OU6	Stériles	x		x	x			
09OU7	Stériles	x	x	x				
09OU8	Stériles	x	x	x	x	x	x	x
09OU9	Stériles	x	x	x	x		x	x
09OU10	Stériles	x	x	x	x		x	x
09OU11	Stériles	x	x	x	x	x	x	x
09OU12	Stériles	x						
09LC1	Stériles	x		x	x	x	x	x
09LC2	Scories	x		x	x	x	x	x
09FR1A	Scories	x		x	x	x		x
09FR1B	Scories	x		x	x			
09FR1C	Scories	x			x			x
09FR1D	Scories	x			x			
03Fo	Sédiments	x	x					
04Fo	Sédiments	x	x	x				
05Fo	Sédiments/Exhaure	x		x				
08LB	Sédiments	x	x	x	x			
07LA	Sédiments	x	x	x	x			
09LA4	Sédiments	x		x	x			
02OU	Sédiments / exhaure	x	x	x				
03OULC	Sédiments	x	x	x				
04OU	Sédiments	x	x	x				
05OU	Sédiments	x	x	x				
06OU	Sédiments	x	x	x				
07OU	Sédiments	x	x					

5.2.1 Les résidus miniers

Les compositions chimiques moyennes sont données dans la Table 13 et montrent que les concentrations en EM dans les stériles sont très nettement supérieures à celles mesurées dans les scories (facteur 10 à plusieurs centaines). De plus les scories sont majoritairement antimonifères alors que les stériles présentent un cocktail d'EM (As, Pb, Sb, Zn). Les scories de Ouche sont les plus riches en Sb et ce sont les stériles des Anglais qui présentent les plus fortes concentrations en EM surtout Pb et Sb. Les stériles représentent donc les sources de contamination privilégiées au niveau de ce district puisqu'outre les teneurs élevées en EM, ils possèdent une grande surface spécifique.

A partir des compositions chimiques des résidus, nous avons travaillé de façon privilégiée sur les sites de Ouche, Les Anglais, La Chassagne et la Bessade (même si des résultats minéralogiques ont été obtenus pour les autres sites mentionnés précédemment). L'étude minéralogique des résidus pour chacun des sites d'intérêt est synthétisée en Table 14:

- Ouche : aucun sulfure n'a été détecté. Les principales phases secondaires de Sb identifiées sont des oxydes de Fe et/ou de Sb et des sulfates (cf article ci-après).
- Les Anglais : du fait de la paragenèse initiale, les phases porteuses contiennent Pb et Sb. Les phases secondaires riches en Pb identifiées sont des sulfates, des phosphates et celles contenant Sb sont des oxydes de Sb et/ou Fe. Des sulfosels et quelques sulfures peu nombreux ont également été identifiés.
- La Chassagne : les phases porteuses correspondent à des oxydes de Sb.
- La Bessade : des phases porteuses primaires et secondaires ont été identifiées : oxydes de Sb, Sb-Ca ou Sb-Mn ou Sb-Fe, oxydes de fer et sulfures.

La minéralogie des phases porteuses secondaires semble donc indiquer un piégeage efficace et pérenne tant que les conditions physico-chimiques actuelles *in situ* n'évoluent pas ou peu. En effet pas de figures d'altération ni de produits secondaires (néoformés) n'ont été observés.

Table 13. Compositions chimiques (ICP-MS/ES) (moyenne, min et max) des scories et stériles prélevés sur les sites d'étude du district de Brioude-Massiac

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	TOT/C	TOT/S	Ag	As	Ba	Cu	Ni	Pb	Sb	W	Zn
wt. %															mg/kg								
SCORIES																							
<i>Tous sites</i> <i>n = 9</i>	moyenne	62,44	15,15	11,11	2,20	3,17	0,35	2,48	0,67	0,19	0,09	0,03	0,59	0,42	2,70	27,98	603,11	62,17	63,59	15,71	962,43	18,31	43,22
	min	32,88	2,34	3,15	0,42	0,22	0,04	0,50	0,09	0,03	0,04	0,01	0,05	0,02	0,20	4,40	326	19,10	13,20	3	61,60	2,10	20
	max	82,85	26,47	24,56	11,59	19,13	1,91	3,87	1,52	0,55	0,16	0,13	3,05	1,32	7,70	87,50	851	296,30	313	60,80	5660	85,10	86
STERILES																							
<i>Tous sites</i> <i>n = 20</i>	moyenne	70,61	11,79	4,69	0,39	2,32	0,21	3,11	0,44	0,10	0,05	0,01	0,19	0,40	23,51	684,83	1602,35	152,25	6,05	4399,4	6003,16	7,44	365
	min	47,30	3,78	1,11	0,13	0,01	0,02	0,94	0,13	0,02	0,01	0,00	0,04	0,03	0,20	67,10	205	2,50	1,	9,80	185,10	2	4
	max	89,40	24,26	11,39	0,84	17,43	1,54	6,20	0,90	0,25	0,26	0,02	0,83	1,73	235	1682	5918	772,90	26,20	45300	26670	17,90	1720
SCORIES																							
<i>Ouche</i> <i>n=4</i>	moyenne	76,87	7,52	11,17	0,57	0,72	0,07	1,77	0,33	0,04	0,06	0,01	0,06	0,61	3,93	19,95	511,75	105,48	36,25	10,33	1746,15	4,65	61,50
	min	62,11	2,34	3,15	0,42	0,22	0,04	0,50	0,09	0,03	0,04	0,01	0,05	0,02	0,60	4,40	326	23,30	13,60	3,80	203,30	2,10	47
	max	82,85	10,18	24,56	0,65	1,53	0,08	2,81	0,46	0,05	0,08	0,01	0,08	1,32	7,70	47,90	691	296,30	89,80	22,10	5660	10,30	86
<i>La Chassagne</i> <i>n=1</i>		61,87	19,93	7,48	2,08	3,60	0,31	3,03	0,59	0,49	0,09	0,01	0,45	0,04	0,20	8,00	851	21,70	13,20	21,90	324,40	85,10	22
<i>Freyccenet</i> <i>n = 4</i>	moyenne	48,15	21,60	11,96	3,86	5,51	0,65	3,07	1,02	0,24	0,11	0,06	1,17	0,04	0,30	45,33	632,50	28,98	103,53	19,55	130,13	15,28	30,25
	min	32,88	8,77	8,65	1,13	0,39	0,22	1,18	0,83	0,08	0,06	0,02	0,26	0,04	0,30	14,50	409	19,10	23,20	3	61,60	2,40	20
	max	53,92	26,47	14,87	11,59	19,13	1,91	3,87	1,52	0,55	0,16	0,13	3,05	0,04	0,30	87,50	783	48,80	313,00	60,80	186	22,10	48
STERILES																							
<i>Ouche</i> <i>n = 7</i>	moyenne	79,32	9,07	3,53	0,31	0,02	0,03	2,37	0,35	0,05	<0,01	0,01	0,14	0,33	0,77	751,64	1307,86	6,17	3,99	168,14	5308,23	5,99	27,71
	min	58,60	3,78	1,35	0,13	0,01	0,02	0,94	0,13	0,02	<0,02	0,01	0,06	0,08	0,40	319,40	433	2,50	2,10	15,90	757,60	2	4,00
	max	89,40	24,26	8,36	0,84	0,02	0,05	6,20	0,73	0,08	<0,03	0,02	0,26	0,45	1,90	1641,70	2474	12,20	8,40	774,80	11560	17,90	119
<i>Les Anglais</i> <i>n = 5</i>	moyenne	63,36	14,84	6,28	0,51	0,06	0,22	4,28	0,61	0,16	0,02	0,01	0,24	0,82	88,58	326,60	3272,40	290,64	5,64	16835,14	11650,76	9,78	629,80
	min	47,30	11,40	4,06	0,43	0,03	0,15	3,46	0,47	0,11	0,01	0,01	0,10	0,22	6,60	94	1233	220,80	2,40	1778,30	493,80	6,80	163
	max	69,74	17,43	11,39	0,65	0,10	0,29	4,66	0,78	0,24	0,03	0,02	0,62	1,73	235,00	870	5918	439,30	8,00	45300	26670	17,50	1238
<i>La Chassagne</i> <i>n = 1</i>		67,79	12,02	6,11	0,32	0,59	0,09	1,80	0,74	0,10	0,02	0,02	0,04	0,20	0,20	67,10	2138	34,70	26,20	9,80	12370	15,90	68
<i>La Bessade</i> <i>n = 4</i>	moyenne	73,66	11,72	4,95	0,42	0,21	0,54	3,26	0,26	0,14	0,11	0,00	0,28	0,18	2,00	1191,83	302,75	24,68	5,03	64,10	2816,45	5,50	186,75
	min	68,61	9,85	2,24	0,25	0,07	0,09	2,82	0,15	0,08	0,02	0,00	0,04	0,03	0,40	715,10	205	13,40	1,10	31,20	542,60	3,40	128
	max	78,34	14,40	9,04	0,80	0,44	1,54	3,82	0,50	0,25	0,26	0,01	0,83	0,56	4,40	1682	498	40	14,10	125,90	5230	7,90	260
<i>Marsanges</i> <i>n = 3</i>	moyenne	59,24	13,06	3,91	0,36	11,76	0,22	3,11	0,52	0,07	0,03	0,01	0,15	0,23	4,57	655,90	1060,33	471,73	6,17	789,67	338,67	6,70	1047,33
	min	57,10	8,32	1,11	0,22	2,42	0,10	2,20	0,26	0,04	0,03	0,00	0,05	0,18	4,20	407,40	936	40,20	1,00	576,70	185,10	3,60	283
	max	63,42	19,77	7,14	0,47	17,43	0,36	4,51	0,90	0,10	0,03	0,01	0,28	0,26	5,30	1106,90	1218	772,90	9,90	961,10	490,40	9,60	1720

Table 14. Composition minéralogique des résidus miniers des sites d'étude du district de Brioude-Massiac.

PHASES	Ouche	Les Anglais	La Chassagne	La Bessade
Quartz SiO ₂	x	x	x	x
Muscovite KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	x	x	x	x
K- Feldspaths KAlSi ₃ O ₈		x		x
Vermiculite (Mg,Fe,Al) ₃ (Al,Si) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·(H ₂ O)				x
Kaolinite Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		x	x	x
Illite (K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ , (H ₂ O)]		x		x
Chacopyrite CuFeS ₂		x		
Pyrite FeS ₂		x		
Anglésite PbSO ₄	x	x		
Jarosite KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	x			
Beudantite PbFe ₃ (AsO ₄ ,SO ₄) ₂ (OH) ₆		x		
Kintoreite PbFe ³⁺ ₃ (PO ₄) ₂ (OH, H ₂ O) ₆		x		
Cervantite Sb ³⁺ Sb ⁵⁺ O ₄	x			
Valentinite Sb ₂ O ₃	x			
Senarmontite Sb ₂ O ₃	x	x		
Tripuhyite Fe ³⁺ Sb ⁵⁺ O ₄	x			
Romeite Ca ₂ Sb ₂ O ₆ OH	x		x	
Stibiconite Sb ³⁺ Sb ⁵⁺ ₂ O ₆ (OH)			x	
Ingersonite (Ca ₃ MnSb ₄ O ₁₄)			x	
Semseyite Pb ₉ Sb ₈ S ₂₁		x		
Oxydes de Sb, SbO ₂				x
Bournonite PbCuSbS ₃		x		
Pyrargyrite Ag ₃ SbS ₃		x		
Myargyrite AgSbS ₂		x		
FeS		x		
Antimonite Sb ₂ S ₃				x

5.2.2 Les sédiments

Une campagne de prélèvements de sédiments localisés à l'amont des anciens sites miniers a été réalisée à l'échelle du district de Brioude-Massiac afin de comparer l'apport de la lithologie en EM par rapport à celui lié aux activités minières passées. Sept échantillons ont été prélevés à l'amont de la Sianne, de l'Alagnon, du Céroux, du Daü et du Marsanges en juillet 2014 (Figure 23). Nous avons réalisé une première comparaison entre les teneurs mesurés dans les sédiments des cours d'eau potentiellement impactés et le bruit de fond géochimique déterminé à l'échelle de la France grâce aux données FOREGS (n = 116, <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/>). Cette comparaison permet de rendre compte d'un apport ou d'une richesse naturelle liée à la lithologie locale. Puis nous avons calculé les facteurs d'enrichissement et indices de géoaccumulation en fonction des valeurs de chacun des bassins versants concernés (Figure 25).

Les facteurs d'enrichissement calculés par rapport à la somme de TR (CePrLa) rendent compte d'un enrichissement en Sb très important par rapport aux teneurs nationales ainsi qu'en As (les FE maximaux indiquent un enrichissement élevé à extrêmement élevé, Figure 24a). Seul le site des Anglais montre un FE élevé pour Pb (Figure 24a). Les indices de géoaccumulation calculés pour tous les sites indiquent une pollution forte à extrême (Figure 24b).

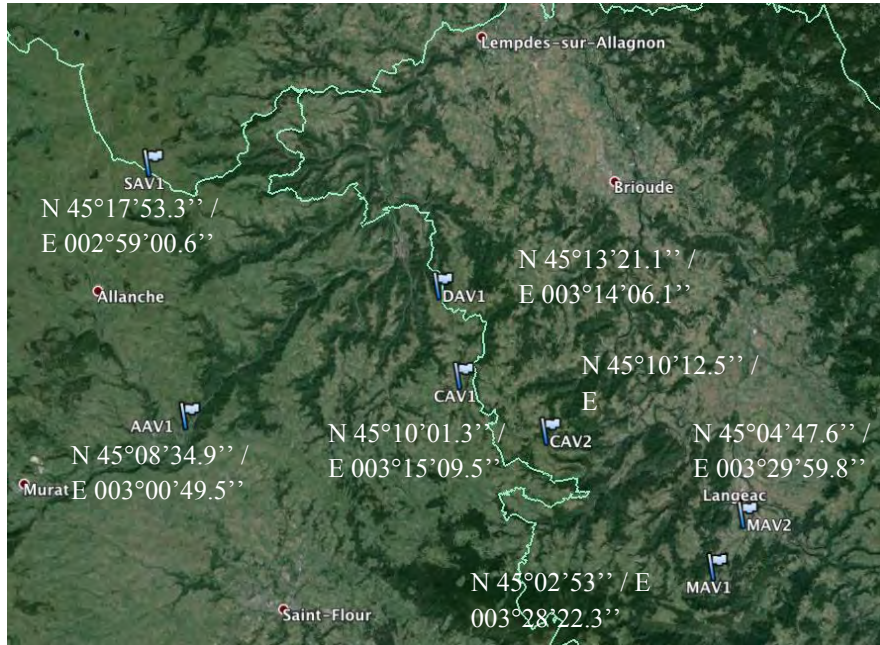


Figure 23. Géolocalisation des points de prélèvements des sédiments de fond pour la détermination du bruit de fond géochimique à l'échelle du district de Brioude-Massiac (fond Google Earth) (SAV : Sianne, AAV : Alagnon, DAV : Daü, CAV : Céroux, MAV : Marsanges)

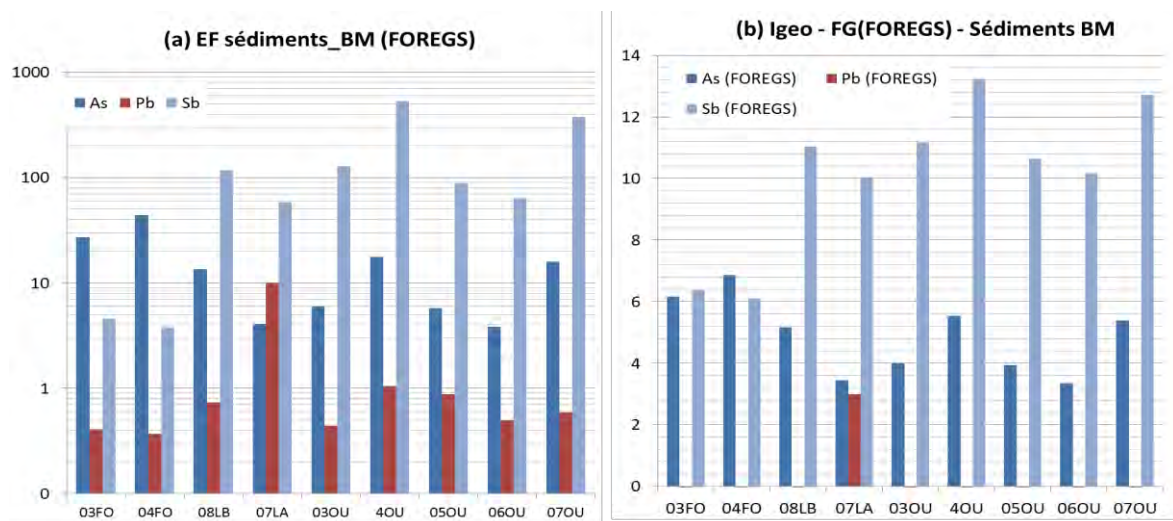


Figure 24. (a) Facteurs d'enrichissement pour As, Pb et Sb par rapport à la somme des terres rares CeLaPr et (b) Indices de géoaccumulation calculés pour As, Pb et Sb pour les sédiments des sites étudiés appartenant au district de Brioude-Massiac par rapport au fond géochimique déterminé à l'échelle nationale par la base de données FOREGS (FO : Fournial, OU : Ouche, LA : Les Anglais, LB : La Bessade).

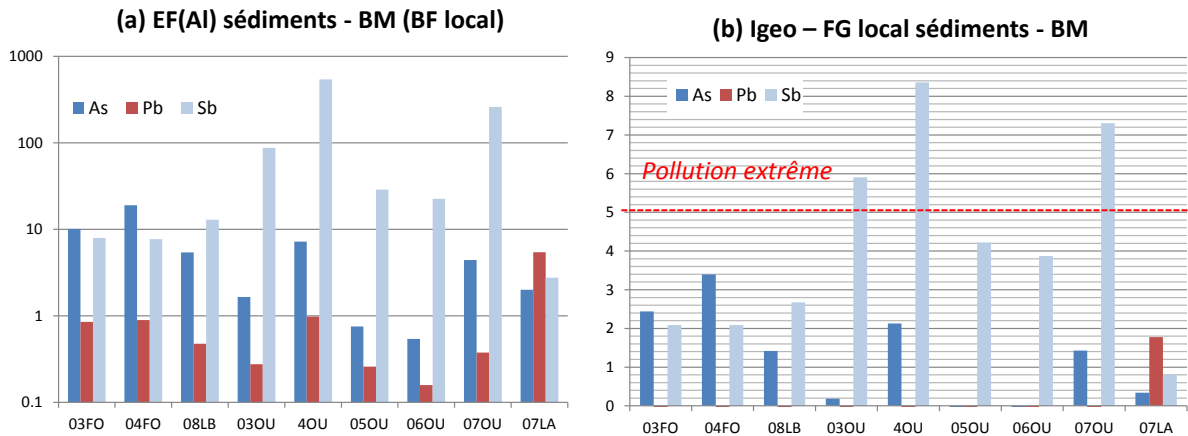


Figure 25. (a) Facteurs d'enrichissement pour As, Pb et Sb par rapport Al pris comme invariant et (b) Indices de géoaccumulation calculés pour As, Pb et Sb pour les sédiments des sites étudiés appartenant au district de Brioude-Massiac par rapport au fond géochimique déterminé à l'échelle de chacun des bassins versants (FO : Fournial – BV Sianne, OU : Ouche – BV Alagnon, LA : Les Anglais – BV Daü, LB : La Bessade – BV Cérroux).

La prise en compte des spécificités lithologiques de chacun des bassins versants du district de Brioude Massiac permet d'avoir une meilleure image de la pollution effective des sédiments des cours d'eau étudiés. Les concentrations minimales et maximales en As, Pb et Sb à l'échelle du district de Brioude Massiac sont respectivement de $6 < \text{mgAs/kg sédiment} < 67$, $8,5 < \text{mgPb/kg sédiment} < 36$, $0,5 < \text{mgSb/kg sédiment} < 17$. Les grandes tendances dégagées précédemment par l'utilisation de la base de données FOREGS restent vraies. Tous les sites étudiés montrent *a minima* une pollution modérée à forte, le site de Ouche présentant la plus forte contamination nonobstant la réhabilitation du site. Ce site, et celui du Fournial, sont également impactés par As, tous deux montrant des FE modérés à élevés (FE ~ 10) (Figure 25a). Les sédiments du site de la Bessade présentent un enrichissement en As relatif et plus important en Sb indiquant une pollution modérée à forte pour ce métalloïde.

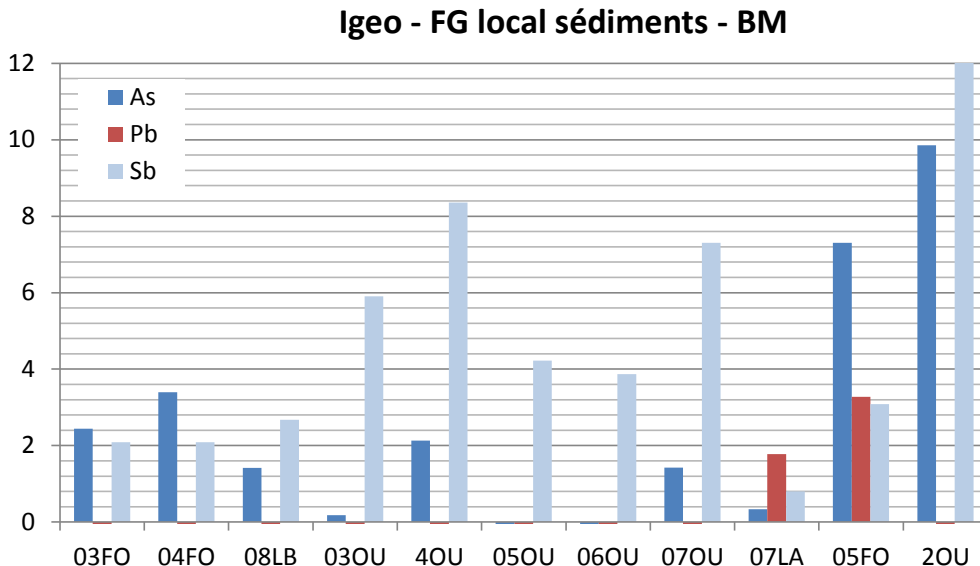


Figure 26. Indices de géoaccumulation calculés pour As, Pb et Sb pour les sédiments des sites étudiés appartenant au district de Brioude-Massiac par rapport au fond géochimique déterminé à l'échelle de chacun des bassins versants comparés à ceux obtenus sur les précipités d'exhaure de galerie du site du Fournial (5FO) et de Ouche (2OU) (FO : Fournial – BV Sianne, OU : Ouche – BV Alagnon, LA : Les Anglais – BV Daü, LB : La Bessade – BV Cérroux).

Si l'on compare les indices de géoaccumulation obtenus pour les sédiments des cours d'eau à ceux calculés pour le matériel particulaire prélevé en exhaure de galerie sur les sites du Fournial et de Ouche, on constate un impact très élevé de ces rejets avec des indices indicateurs de pollution forte à extrême quel que soit l'élément considéré au Fournial, uniquement pour As et Sb à Ouche (Figure 26). Comme observé déjà précédemment, les résidus d'exhaure apparaissent encore une fois comme des sources ponctuelles non négligeables en EM et fortement impactante sur la qualité du milieu.

Afin d'évaluer la dangerosité des sédiments sous influence des haldes de mine l'indice QSm a été calculé (Figure 27). Au-delà d'une valeur de 0,5 la dangerosité des sédiments doit être évaluée par des tests complémentaires notamment des tests biologiques sur micro-organismes. Les données sur les exhaures (2OU et 5FO) sont mentionnées à titre de comparaison avec les données des sédiments de cours d'eau. Excepté les zones d'exhaure, les indices calculés laissent présager d'une dangerosité moindre par rapport aux districts d'Auzelles ou de Pontgibaud. Les sites à surveiller et au niveau desquels des études complémentaires devraient être menées sont les sites du Fournial, des Anglais et de la Bessade.

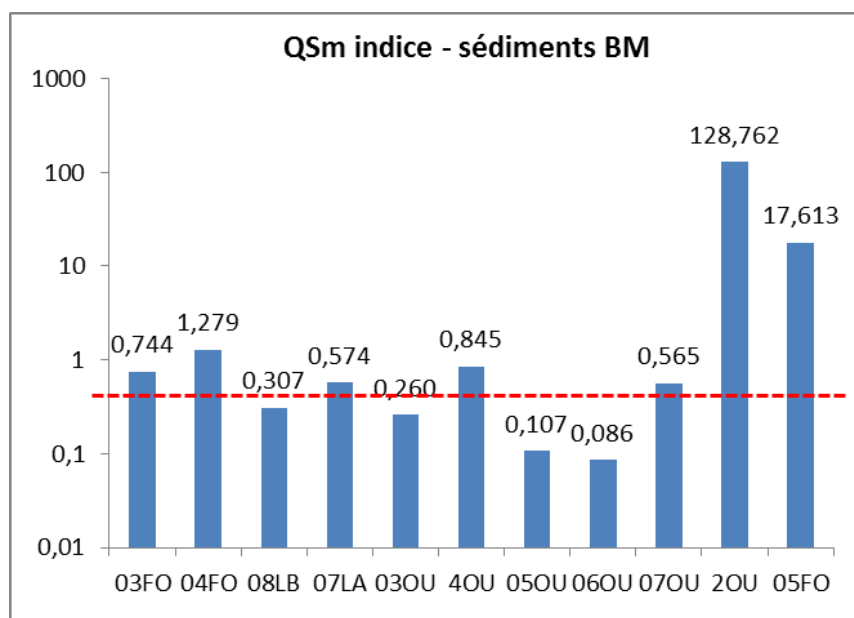


Figure 27. Indices QSm calculés pour les sédiments des divers sites du district de Brioude-Massiac. La ligne rouge en pointillés indique le seuil de 0,5 (FO : Fournial, OU : Ouche, LA : Les Anglais, LB : La Bessade ; les échantillons 2OU et 5FO sont des sédiments d'exhaure correspondant à des précipités ocre).

5.3 Le site de Ouche



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemie der Erde

journal homepage: www.elsevier.de/chemer



Weathering of Sb-rich mining and smelting residues: Insight in solid speciation and soil bacteria toxicity

Alexandra Courtin-Nomade^{a,*}, Ony Rakotoarisoa^a, Hubert Bril^a, Malgorzata Grybos^a, Lionel Forestier^b, Frédéric Foucher^c, Martin Kunz^d

^a Université de Limoges, GRESE, E.A. 4330, IFR 145 GEIST, F.S.T., 123 Avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

^b Université de Limoges, UGMA, UMR 1061, IFR 145 GEIST, F.S.T., 123 Avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

^c Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS-OSUC, Rue Charles Sadron, 45071 Orléans, France

^d Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Lab, 1 Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720, United States

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 December 2011

Accepted 19 February 2012

Keywords:

Mine tailings

Slags

Antimony

Arsenic

Solid speciation

Toxicity

Bacterial communities

Iron (hydr-)oxides

Tripolyite

Jarosite

ABSTRACT

Tailings and slag residues from the most important antimony mine of the French Massif Central were analysed for their mineralogical and chemical contents by conventional X-ray powder diffraction and synchrotron-based X-ray microdiffraction (μ -XRD). Results show that ~2000 metric tons of Sb are still present at the abandoned mining site. Mean concentrations of Sb in slags and tailings are 1700 and 5000 mg kg⁻¹, respectively. In addition, smaller quantities of As were also measured (~800 mg kg⁻¹ in tailings). Toxicity tests of As and Sb indicate that the growth of bacteria is severely affected at these concentrations. In particular, Sb was observed to cause negative effects for several types of bacteria. Almost all primary minerals carrying trivalent Sb disappeared during weathering at the expense of phases in which Sb⁵⁺ is the most abundant form. Instead of sulphides, Sb-bearing Fe hydroxides (goethite and lepidocrocite) are now present in the residues together with Sb-bearing jarosite and Sb(-Fe) oxides and hydroxides such as tripolyite, senarmonite, romeite, cervantite, and valentinite. Water analyses of the main local stream indicate little remobilization of Sb downstream the site and despite the acidic pH of the surface tailings, pH values show neutral or near-neutral values on all locations of the site.

© 2012 Published by Elsevier GmbH.

1. Introduction

Both historical metallurgical areas and waste material related to mining exploitation and ore treatment contain significant amounts of heavy metals and metalloids. These sites represent one of the most important potential hazards for waters, biodiversity, and food chain. In recent years, several serious accidents have occurred in Europe, such as the failure of the main tailings dam in Aznalcollar (1998, Spain) (Grimalt et al., 1999; Hudson-Edwards et al., 2003), and, only two years later, the contamination of the Danube river at Bahia Mare in Romania (Macklin et al., 2003). Although these accidents prompted important changes to the European Seveso Directive (Directive 2003/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2003 amending Council Directive 96/82/EC), new accidents are still happening, such as the toxic red sludge which escaped from a bauxite treatment unit near Ajka and flooded several Hungarian counties in 2010.

Beside these highly publicized disasters caused by physical dam failures which had physical (e.g., floods) and chemical

(pollutions) consequences, other less well known chemical risks do exist. They are due to metal release from mechanically unstable and non-remediated mine tailings and from abandoned former mine galleries where wastes are submitted to atmospheric conditions, runoffs (underground, meteoric) or biotic effect (organisms living on the site or nearby). These alteration processes lead slowly but surely to contamination of the environment in addition to a continuous background level of contamination. They concern all of the metals and metalloids, particularly those which are considered toxic (such as As, Ni, Pb) or potentially toxic when they are highly concentrated in the mining areas and their surroundings. This accumulation may be attributed to the dispersion of particles (waste spreading), dissolution (physical erosion by rivers or winds) and/or atmospheric (smoke emissions) dispersion.

Antimony-dominant residues are reported near former mines (Flynn et al., 2003). The impact of the primary sulphide weathering can be attenuated by natural processes (e.g., dilution effects, iron or manganese oxides precipitation; Filella et al., 2009). Some previous studies have been performed to compare the fate of two metalloids, As and Sb, in highly concentrated mining sites from New South Wales (Australia; Ashley et al., 2003) and from the Southern French Massif Central (Casiot et al., 2007). Furthermore, the toxicity of Sb is often assumed to be similar to As, with Sb³⁺ being more toxic

* Corresponding author. Tel.: +33 0 555 457 292; fax: +33 0 555 457 203.
E-mail address: alexandra.courtin@unilim.fr (A. Courtin-Nomade).

than Sb^{5+} (WHO, 2008). However, many key aspects of the environmental chemistry of Sb remain poorly understood as recently pointed out by Filella et al. (2009). Most of the previous Sb speciation studies concerned ores and mineralized veins (Wilson et al., 2004) and seemed to indicate a relationship between the concentration of Sb^{5+} and the existence of Fe^{3+} hydroxides (Ackermann et al., 2009; Scheinost et al., 2006; Takaoka et al., 2005; Wilson et al., 2004). Besides studies on soils affected by Sb (Mitsunobu et al., 2011; Murata et al., 2005), only little work has been done on the mineralogy of solid mining residues (Ashley et al., 2003, 2004; Craw et al., 2004; Majzlan et al., 2011; Wilson et al., 2004).

The aim of our present study is to (1) estimate the effects of dissolved As and Sb species on the growth of selected bacteria from non-contaminated soils (first step to assess the toxicity of these metalloids), (2) explain the presence of significant Sb concentrations in the dissolved fraction by studying mineralogical transformation processes affecting the solid residues, (3) compare the evolution of Sb-bearing phases from both flotation and smelting residues in order to further estimate the remediation scenarios and their sustainability in terms of modifications of *in situ* geochemical parameters, (4) compare the behaviour and fate of As and Sb and determine if iron oxides can lead to natural attenuation for Sb, as observed for As.

2. Geological context and ore deposits

The French Massif Central is the result of Variscan orogeny that occurred since the early Devonian in the studied area (Ledru et al., 1989; Bouchot et al., 2005). The Massif Central is mainly composed of metamorphic rocks such as migmatites, ortho- and paragneisses, which are all associated with amphibolites and locally intruded by small granitic bodies. Late Variscan faulting events favoured the emplacement of numerous hydrothermal ore deposits (gold and uranium mineralizations). The polymetallic district of "Brioude-Massiac" is composed of numerous veins scattered throughout Variscan metamorphic belts of the "Haut - Allier" series. Within the main metallogenic zones in this area, this district is known for its abundant mesothermal antimony ores (Bril et al., 1994) and is regarded as the best of its kind in France. The antimony ores were mainly exploited during the first part of the 20th century with around 39,000 metric tons of Sb metal extracted. The site of Ouche was the most productive among them (Périchaud, 1970), with more than 9000 metric tons mined and treated by flotation and metallurgical methods.

Ore is found in 2–3 m large sulphide-rich veins and lenses hosted in a quartz gangue with very low carbonate content and surrounded by biotite-rich paragneisses. The ores consist of rare arsenopyrite (FeAsS) and pyrite (FeS_2), abundant massive and well-crystallized stibnite (Sb_2S_3) with berthierite (FeSb_2S_4), rare native antimony and local sphalerite (ZnS) or more rarely Pb sulfosalts. Cementation processes affecting the ore bodies induced the formation of alteration products (secondary minerals) in the close vicinity of Sb-bearing sulphides such as red kermesite ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$), beige to grey valentinite (Sb_2O_3) and yellow to orange ochres of antimony (Périchaud, 1970). With less than 2% of the whole paragenesis, these secondary minerals represent very small quantities.

Due to the lack of environmental legislation during the exploitation period, wastes were discarded throughout the entire district and abandoned on sites, submitted to climatic alteration with no remediation action undertaken until the end of 2011 for the Ouche site. Since September 2011, tailings have been covered with a geotextile liner and the access to the dump is closed by fences all around. Slags, however, are still observed near the site at the former smelter location and are fully accessible.

3. Materials and methods

3.1. Materials

The Ouche site is located near the small town of Massiac, 80 km south from Clermont-Ferrand, at an altitude of 500–700 m. In this region, climate is temperate (mean annual temperature $\sim 8.6^\circ\text{C}$; <http://climat.meteofrance.com>) with relatively variable temperatures, including cold winters and sparse rainfall (675 mm/year over the last 10 years; <http://climat.meteofrance.com>) uniformly distributed over the seasons.

Approximately ten ore veins were exploited near the village of Ouche. The tailings were disposed of in the deep and narrow "de Bussac" valley. This small valley is characterized by very steep slopes crosscut by former galleries where small water outlets are still visible. Samples of water were collected twice at seven locations (Fig. 2) in November 2010 (high flow period) and September 2011 (low flow period) at the end of the remediation works.

When solid samples were collected in 2009, the mine tailings formed a trapezoidal shaped heap with a flat top. Only very scarce vegetation developed on its surface and on the slopes (Fig. 1). The waste pile is 200 m long, 25 m large and 20 m high, representing an estimated volume of 200,000 metric tons of waste. Mill tailings consist in general of fine-grained material. They show some heterogeneities with coloured stratification in the millimetre to centimetre scale from light grey to bright orange or brown (Fig. 1). This is probably due to changes in ore composition and/or treatment processes when the heap was emplaced. Tailing samples were collected throughout the heap, mainly on or near the surface.

On the contrary to mill tailings, smelting residues are rare and observed as scattered slags or forming very small piles near the smelting site, ~ 200 m in front of the heap (near # 3, Fig. 2). Slag samples were chosen based on textural criteria, colour, and presence of alteration crusts or efflorescences on their surfaces.

3.2. Analytical techniques for dissolved and solid fraction

Samples of the dissolved fraction were filtered with $0.45\ \mu\text{m}$ acetate cellulose filters, then acidified with HNO_3 prior to analyses by ICP-MS/OES (ACME, certified laboratory, Canada) for samples collected in November 2010 or by AAS for samples from September 2011 (GRESE laboratory, FR). Parameters such as temperature, pH, electrical conductivity (E.C.), and dissolved oxygen were measured on site.

Solid samples were analysed for mineralogical identification, textures, and chemical compositions using optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), and electron probe microanalysis (EPMA) on polished $30\ \mu\text{m}$ thick thin-sections. Mill tailings were embedded using an epoxy resin (see Courtin-Nomade et al., 2010 as an example of the protocol). Dried tailing samples were mixed with deionised water at a ratio of 2 g soil to 5 ml, and shaken vigorously for 30 min and finally left still for 30 min. The pH values of these mixtures were then measured using a Metrohm 632 pH meter with a KCl filled microelectrode.

Secondary electron (SE) and back-scattered electron (BSE) images were obtained with a Philips XL-30 scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray analyzer (EDAX) for morphological and semi-quantitative chemical information (SERMIEL, Limoges, FR). Electron probe microanalysis was performed with a CAMECA SX-50 equipped with an EDAX system and 4 wavelength-dispersive spectrometers operating at 15 kV and 6 nA beam current at the ISTO facility (Orléans, FR) giving a volume of analysis of about $1\ \mu\text{m}^3$. The microprobe was calibrated using standard reference materials including natural and synthetic silicates, oxides, and sulfide minerals. Counting time for the various elements ranges from 10 to 40 s according to their abundance. Bulk and micro-X-ray diffraction were performed to assess the mineralogy of the materials. A RIGAKU JEI JERT apparatus using a $\text{CuK}\alpha$ radiation (step size = $0.02^\circ 2\theta$; counting time = 5 s/step, between 4° and $80^\circ 2\theta$) and equipped with a diffracted-beam graphite monochromator to minimize the fluorescence effect, was used for bulk powder X-ray diffraction at the ISTO facility (Tours, FR).

Synchrotron-based X-ray microdiffraction ($\mu\text{-XRD}$) analyses were obtained on beamline 12.3.2, at the Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Lab (Berkeley, USA) (Kunz et al., 2009). Micro-XRD diffraction patterns were collected in reflection geometry on $30\ \mu\text{m}$ thick thin-section mounted onto an XYZ translation stage horizontally tilted at 6° . Due to the small crystallite size, monochromatic mode was employed using an incident X-ray energy of 10 keV and a beam size of $2\ \mu\text{m}$ (H) \times $20\ \mu\text{m}$ (V) (beam footprint size on the sample of $20\ \mu\text{m}$ (H) \times $20\ \mu\text{m}$ (V) FWHM). A DECTRIS Pilatus 1 M pixel array detector served as diffraction detector. Geometric parameters were calibrated using corundum powder with the software XMAS (Tamura et al., 2005).

Micro-Raman spectroscopy (μRS) was performed using a Jobin Yvon 6400 Raman spectrometer (SPCTS, Limoges, FR), combined with a 100x objective which results in a spatial resolution of one micron. More experimental details on this setup have already been described in Courtin-Nomade et al., 2010. Further μRS analyses have been performed using a WITec 500RA atomic force microscope coupled with a confocal Raman spectrometer and a green laser (535 nm wavelength). This arrangement gives a spectral resolution of $3\ \text{cm}^{-1}$ and a spot size of 350 nm (CBM-CNRS, Orléans, FR).

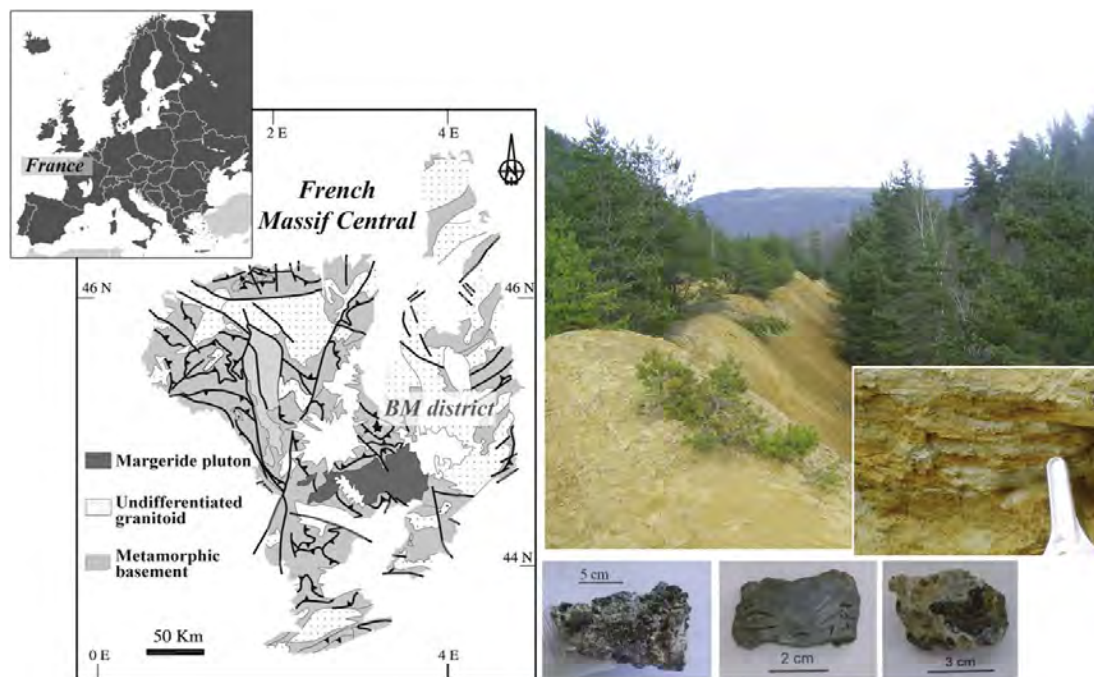


Fig. 1. Location of the French Massif Central and the Brioude-Massiac (BM) district. Photographs of the mine waste dump showing the stratification within the mill tailings and some of the collected slags near the former smelter.

3.3. Bacterial strains, culture media and incubation conditions

Bacteria were extracted from non-contaminated soils (6 strains, referred as NCS) and then tested for Sb and As toxicity. These prokaryotic microorganisms can be used as a model for predictions of the toxicity of chemicals/pollutants to the entire ecosystems (Wang et al., 2011). We focused on aerobic, heterotrophic bacteria because of their important role in soil processes and function (e.g., degradation of organic matter, weathering of minerals, excretion of plant nutrients). Isolated microbes were purified and phylogenetically analyzed by 16S rRNA amplification and sequencing. For this purpose, single bacterial colonies from agar plate were diluted in water and directly amplified in a 35-cycle PCR (Primus thermocycle, MWG) using the universal primers 16S-SP1 (5' ACCTCTTTCTAAGGAGCACC 3') and 16-SP2 (5' GAT-GTCGCAACCACTATCCA 3') as described in Therese et al. (2009). After ExoSapI (USB, Staufen, Germany) treatment, the PCR fragments were sequenced with 16S-SP1 and 16S-SP2 primers. Sequence reaction products were first analysed by the ABI 3130 and then by an automated DNA sequencer (Applied Biosystems, Carlsbad, CA, USA). The nucleotide sequences were compared to sequences in the GenBank database using the BLAST algorithm. The closest known relatives (% sequence identity) are presented in Table 1.

3.4. Toxicity assay

All experiments were carried out in 24-well microplates filled with Luria-Bertani (LB) medium supplemented with various amounts of Sb^{3+} and As^{3+} . Prior to the toxicity assays, bacteria were growing aerobically in LB broth at 28 °C with shaking to increase cellular biomass. After 48 h of incubation, the cells were washed 3-times in Milli-Q water, diluted again in LB medium to an optical density of 1 ($OD_{600} = 1$)

and 0.1 ml of each bacterial suspension was distributed into 2 ml-wells. Three wells were not inoculated to check the sterility of LB medium during the incubation period. Inoculated microplates were incubated for an additional 48 h. Growth of bacterial strains was estimated by monitoring the absorbance of suspensions at 600 nm using a UV visible spectrophotometer.

All suspensions, water and LB media used were sterilized by autoclaving (30 min at 121 °C). Solutions of As^{3+} and Sb^{3+} were prepared from sodium arsenite and potassium antimonite tartrate, respectively. The final concentrations of Sb or As in microplate wells were: 0, 10, 50, 100, 200 and 1000 $mg\ l^{-1}$. The experiments were carried out in triplicate under aerobic conditions at 28 °C with stirring.

4. Results

4.1. Microbiology

As shown in Table 1, four of six bacterial species were Gram-negative. All isolates were examined for their sensitivity to arsenite and antimonite using growth inhibition assay in liquid medium (LB medium and LB medium supplemented with various amount of dissolved As^{3+} and Sb^{3+}). Since the growth of bacteria in LB broth was not perturbed by the presence of the elements, measured optical density at the end of incubation in LB broth (OD_{LB}) was compared to the optical density obtained at the end of incubation in LB broth enriched with As^{3+} or Sb^{3+} (OD_{LBA_s} or OD_{LBS_b}). The impact factor for each bacterial strain was then calculated. The data are reported in Fig. 3. Three different effects could be assumed (i) those for which impact factor $IF = 1$: the presence of As^{3+} or Sb^{3+} has no effect on bacterial growth, (ii) those with $IF > 1$: the presence of As^{3+} or Sb^{3+} has stimulating effect on cells production and (iii) those with $IF < 1$: the presence of As^{3+} or Sb^{3+} has an inhibiting ("toxic") effect on biomass proliferation. As shown in Fig. 3, arsenite and antimonite have in general a negative effect on bacterial growth. The impact factors are < 1 for a majority of tested bacteria even at relatively low metalloid concentrations. As an example, 10 $mg\ l^{-1}$ of Sb^{3+} was sufficient to completely inhibit the growth of NCS2

Table 1
Characteristics of bacterial strains isolated from non-contaminated soil (NCS) used in the toxicity assays.

Bacterial strain	Closest match according	% Similarity	Gram
NCS1	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	99	G–
NCS2	<i>Chryseobacterium taiwanense</i>	96	G–
NCS3	<i>Pseudomonas poae</i>	100	G–
NCS4	<i>Pseudomonas lurida</i>	99	G–
NCS5	<i>Bacillus weihenstephanensis</i>	99	G+
NCS6	<i>Lysinibacillus sp.</i>	98	G+

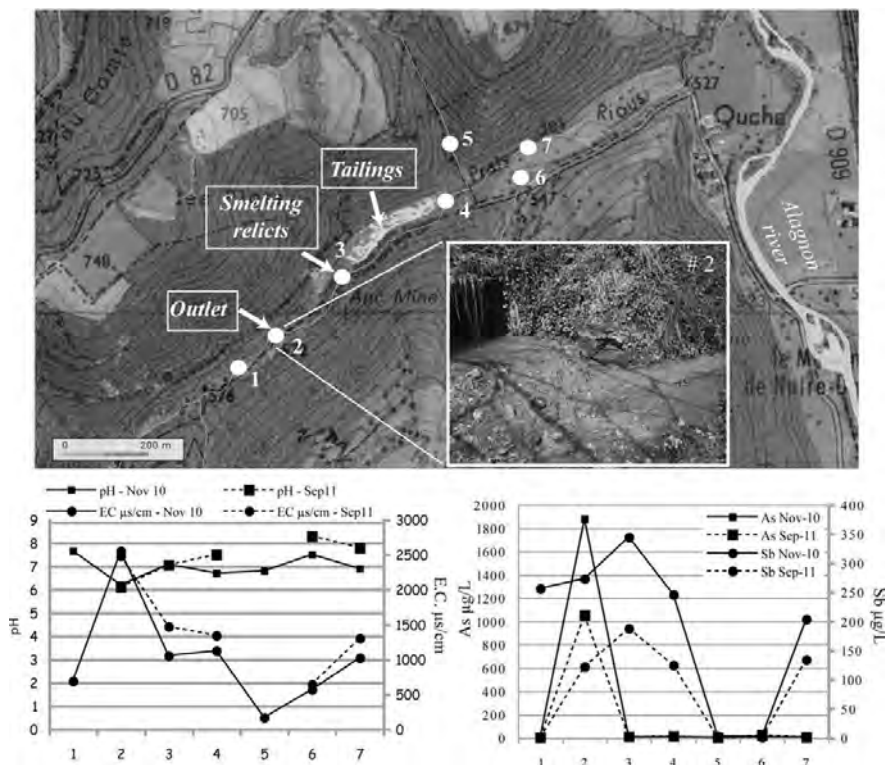


Fig. 2. Map of the former Ouche mine and locations of the sampling sites for the dissolved fractions; (b) pH and electrical conductivity (E.C.) evolution at the seven locations and variations of the As and Sb concentrations in the dissolved fraction in September 2010 (plain line) and November 2010 (dashed line).

(*Chryseobacterium taiwanense*); 50 mg l^{-1} of Sb^{3+} stopped the growth of NCS5 (*Bacillus weihenstephanensis*); 50 mg l^{-1} of As^{3+} decreased the growth of NCS3 (*Pseudomonas poae*) by 50%. However, for some isolates, the presence of As^{3+} or Sb^{3+} had a

stimulating effect on cell proliferation. In the presence of antimonite, an impact factor >1 was observed for NCS3 (*Pseudomonas poae*) at 10 mg l^{-1} . In the presence of arsenite, a stimulating effect was observed for NCS1 (*Pseudomonas fluorescens*) at 50 mg l^{-1} .

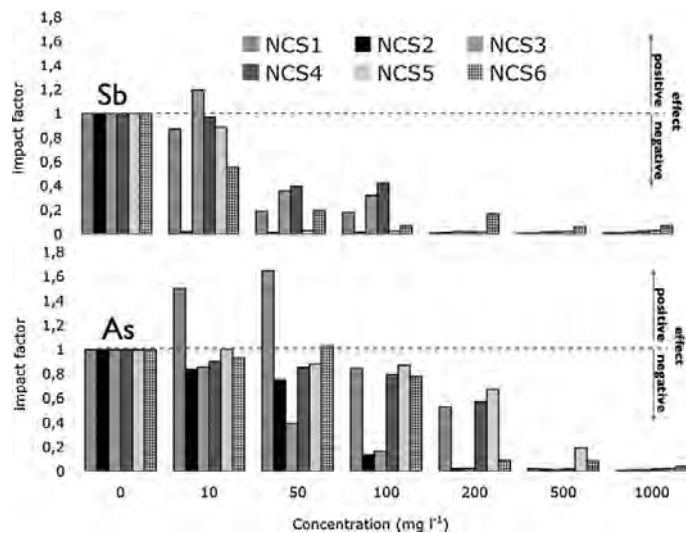


Fig. 3. Comparison of growth of 6 bacterial strains in the presence of various amounts of dissolved Sb^{3+} and As^{3+} performed in triplicates. Impact factor calculated optical density obtained at the end of incubation ($\text{OD}_{\text{LBAs or Sb}}$) divided by the optical density obtained at the same time in LB solely.

4.2. Water parameters and chemistry, discharge of the de Bussac stream

The waste dump area is crossed by a small local river, receiving several other water inputs such as the mine water discharge (at the outlet #2) and small tributaries, non-affected by the mining activities, at locations #5 and 6 (Fig. 2).

The average measured pH values are ~7 (Fig. 2), including the outlet where the pH was the lowest at 6.2. On the contrary, the electrical conductivity (E.C.) is the highest at the outlet (2550 $\mu\text{s cm}^{-1}$; Fig. 2) and the lowest E.C. was measured for the reference small creek at #5 (168 $\mu\text{s cm}^{-1}$; Fig. 2). Antimony concentrations in waters are always high ($\text{Sb}_{\text{mean}} = 244.5 \pm 29.6 \mu\text{g l}^{-1}$) except for locations #5 and 6 (2.7 and 2.4 $\mu\text{g l}^{-1}$, respectively) (Fig. 2). These small creeks do not cross mineralized veins, implying that the areas nearby were not impacted by mining activities. While the highest concentrations of As and Fe were measured at the outlet (1877 and 60,942 $\mu\text{g l}^{-1}$, respectively), Sb concentrations are maximal at #3 (near the former smelter; $\text{Sb} = 344 \mu\text{g l}^{-1}$). Similar trends for metal- or metalloid release have been observed for samples taken in November 2010 and September 2011. Measured values for pH and E.C. are very similar for these two periods.

4.3. Tailings and slags bulk chemical composition

The main fraction size of the tailings is between 200 and 50 μm (42%) while 92% of the tailings has a grain fraction within the 2000–20 μm range. Tailing and slag samples were all rich in silica, iron, and aluminium (Table 2). Metal and metalloid concentrations of the tailing samples are high for As (up to 1641.7 mg kg^{-1}), Ba (up to 2474 mg kg^{-1}), Pb (up to 774.8 mg kg^{-1}) and Sb (up to 11,560 mg kg^{-1}). Measured pH values of the tailings are acidic, around 2.6. In the slag samples, antimony is the main element among the metal(oids) (up to 5660 mg kg^{-1}). Total S concentrations, up to 1.32%, are twice as high as the highest concentration in tailing samples (Table 2).

4.4. Tailings mineralogy

The mineralogy of the tailings is dominated by gangue minerals such as quartz, albite, muscovite, clay minerals, and barite. Despite the dominance of the sulphides at the beginning of the tailings deposit, they are rarely reported nowadays with neither berthierite nor stibnite observed. The sulphide identified is always pyrite. Oxidation of the sulphides results in numerous secondary products containing Sb in different concentrations. They can be classified into three main types: sulphates, Fe (hydr-)oxides and (Fe-)Sb (hydr-)oxides. Some silicates may also contain minor Sb concentrations.

Sulphates have been identified by μRS and μXRD as jarosite, nominally $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (Figs. 4 and 5d). Jarosite is observed to form aggregates ranging from 10 to 50 μm in size, which in turn are composed of small grains or lamellar particles (Fig. 6a). This phase contains $5.9 \pm 2.1\%$ Sb and $0.7 \pm 0.5\%$ As on average (Table 3; Figs. 7 and 8). Smooth rings on the XRD patterns indicate that jarosite is cryptocrystalline and no change in its crystallinity is noted with varying Sb concentrations (Fig. 5d).

(Fe-)Sb (hydr-)oxides – The identification of FeSb (hydr-)oxides or Sb (hydr-)oxides was only possible by means of $\mu\text{-XRD}$ because of the high luminescence effect observed in μRS . FeSb (hydr-)oxides are mainly tripuyhite ($\text{Fe}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$), which shows a very variable composition with $\text{Sb} = 23 \pm 5.9\%$, $\text{Fe} = 26.1 \pm 4.2\%$ and minor concentration of As = $2.8 \pm 1\%$ (Table 3 and Fig. 7). Tripuyhite was identified as a poorly to well-crystalline phase (Fig. 5a & c). This mineral has a typical morphology, massive but with dehydration features (cracks). It often includes grains of other minerals such as quartz

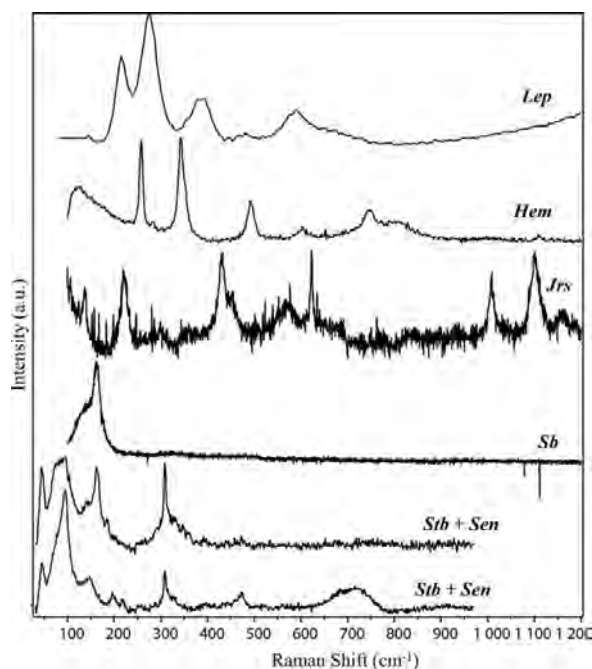


Fig. 4. Micro-Raman spectra of Sb-rich host phases. In the tailings they are identified as iron (oxy-)hydroxides (Hem: hematite; Lep: Lepidocrocite), Sb-bearing jarosite (Jrs). In the slags, we found native antimony (Sb) and stibnite (Stb) associated with senarmonite (Sen).

or goethite (Fig. 6a). In these phases, As seems to be strongly correlated to the Fe concentration with the highest As concentrations being measured for the highest Fe content. On the contrary to the very common tripuyhite, pure Sb oxides are very rare and have been identified as cervantite ($\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$) usually associated with tripuyhite (Figs. 5c and 6a).

Fe (hydr-)oxides – Antimony is also frequently associated to other secondary products resulting from weathering processes. Among them, iron (hydr-)oxides are widespread in the samples and the main species are well-crystalline goethite, hematite, and lepidocrocite. All of these Fe compounds ($\text{Fe} = 39.9 \pm 6.9\%$) contain Sb ($6.8 \pm 3.8\%$, up to 3% in hematite, between 3 and 14% in goethite and lepidocrocite) but not always As (Table 3 and Fig. 7).

4.5. Slag petrography and mineralogy

Slags are not abundant on the site. Indeed, they were used for the backfill of small roads in the surroundings because of their useful physical properties (among them, hardness and resistance to crushing). The remaining slag fragments are generally small in size with a well-developed porosity. Only a few samples show a glassy texture. They all exhibit weathering features, developed on their surface as efflorescences or as thin crusts covering the entire slag (Fig. 1). Slags are composed of minerals such as quartz and its high-temperature polymorphs (mainly cristobalite, but tridymite is also observed), feldspars (albite), sulphides (troilite, pyrite, stibnite), Ti oxides, and (Fe-)Sb oxides. Antimony-bearing phases were identified as well-crystalline romeite ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{OH}$), senarmonite (Sb_2O_3), valentinite (Sb_2O_3), cervantite or clinocervantite, tripuyhite, and Fe (hydr-)oxides mainly in the form of hematite and goethite (Figs. 4 and 5e & f). Stibnite and senarmonite have been identified by μRS and μXRD . Senarmonite can be observed as inclusions in stibnite (Fig. 6b) or as individual grains.

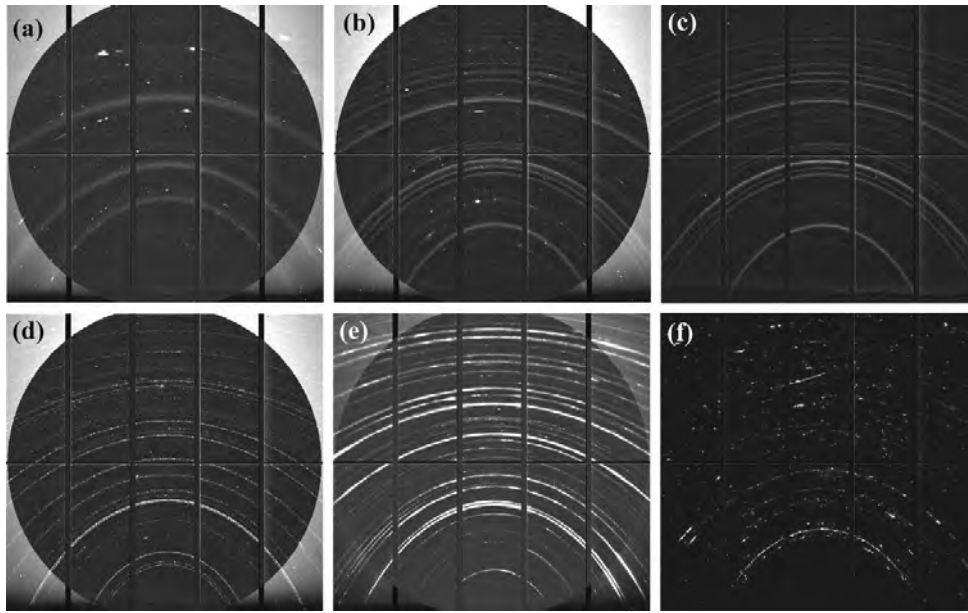


Fig. 5. Micro-X ray diffraction patterns of various Sb-bearing phases found in the tailings and slags. Tailings: (a) poorly crystalline tripuhyite, (b) Sb-rich goethite, (c) cervantite and well-crystalline tripuhyite, (d) jarosite. Slags: (e) senarmontite and valentinite; (f) cristobalite, tridymite and valentinite.

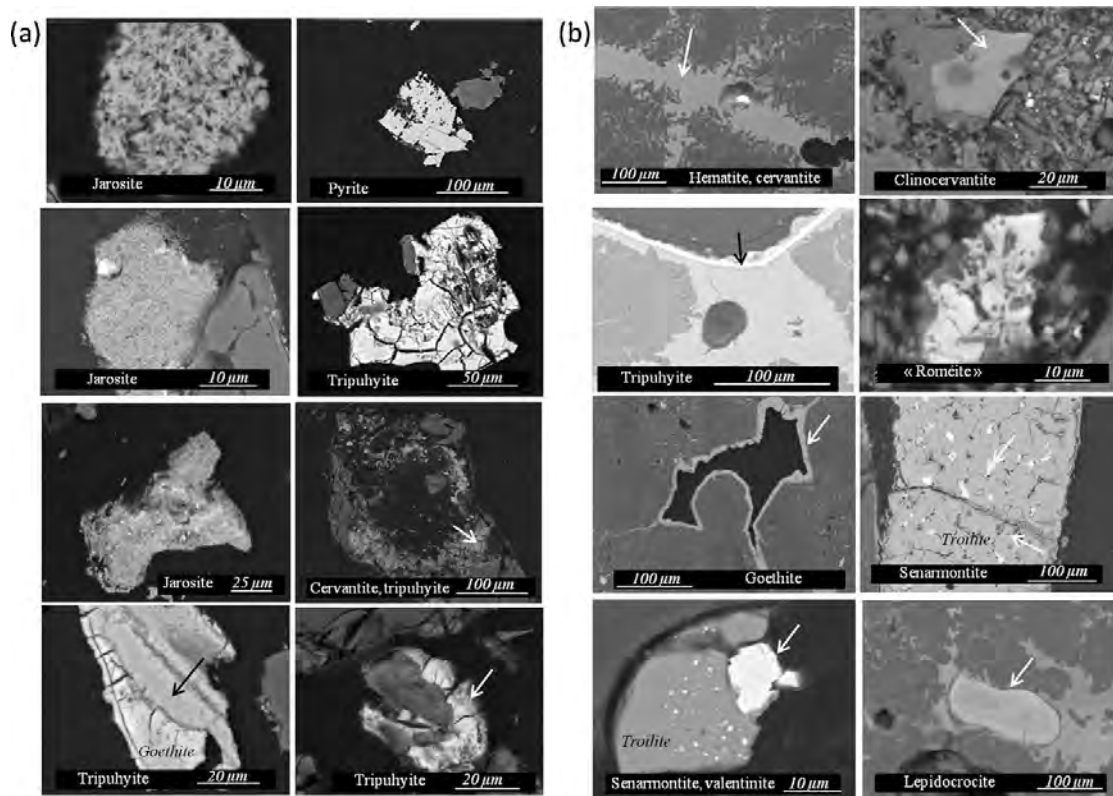


Fig. 6. Various morphologies of the Sb-host phases obtained by SEM (BSE) in (a) tailings and in (b) slags. The arrow indicates the phase mentioned in the black box.

Table 2Bulk composition (mean, maximum and minimum values in % or mg kg⁻¹) measured by ICP-MS/OES for slags and tailings.

Element	Unit	MDL	Mean		Max		Min	
			Slags	Tailings	Slags	Tailings	Slags	Tailings
SiO ₂	%	0.01	76.87	78.16	82.85	89.40	62.11	58.60
Al ₂ O ₃	%	0.01	7.52	8.55	10.18	24.26	2.34	3.78
Fe ₂ O ₃	%	0.04	11.17	5.07	24.56	15.86	3.15	1.35
MgO	%	0.01	0.57	0.29	0.65	0.84	0.42	0.13
CaO	%	0.01	0.72	0.02	1.53	0.03	0.22	0.01
Na ₂ O	%	0.01	0.07	0.03	0.08	0.05	0.04	0.02
K ₂ O	%	0.01	1.77	2.25	2.81	6.2	0.50	0.94
TiO ₂	%	0.01	0.33	0.33	0.46	0.73	0.09	0.13
P ₂ O ₅	%	0.01	0.04	0.06	0.05	0.08	0.03	0.02
MnO	%	0.01	0.06	<0.01	0.08	<0.01	0.04	<0.01
Cr ₂ O ₃	%	0.002	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00
TOT/C	%	0.02	0.06	0.16	0.08	0.26	0.05	0.06
TOT/S	%	0.02	0.61	0.36	1.32	0.57	0.02	0.08
Ba	mg kg ⁻¹	1	511.75	1226.50	691	2474	326.00	433.00
Cu	mg kg ⁻¹	0.1	105.48	8.46	296.3	24.5	23.30	2.50
Pb	mg kg ⁻¹	0.1	10.33	154.28	22.1	774.8	3.80	15.90
Zn	mg kg ⁻¹	1	61.50	25.75	86	119	47.00	4.00
Ni	mg kg ⁻¹	0.1	36.25	3.68	89.8	8.4	13.60	1.50
As	mg kg ⁻¹	0.5	19.95	808.06	47.9	1641.7	4.40	319.40
Sb	mg kg ⁻¹	0.1	1746.15	4999.7	5660.00	11,560.00	203.30	757.60

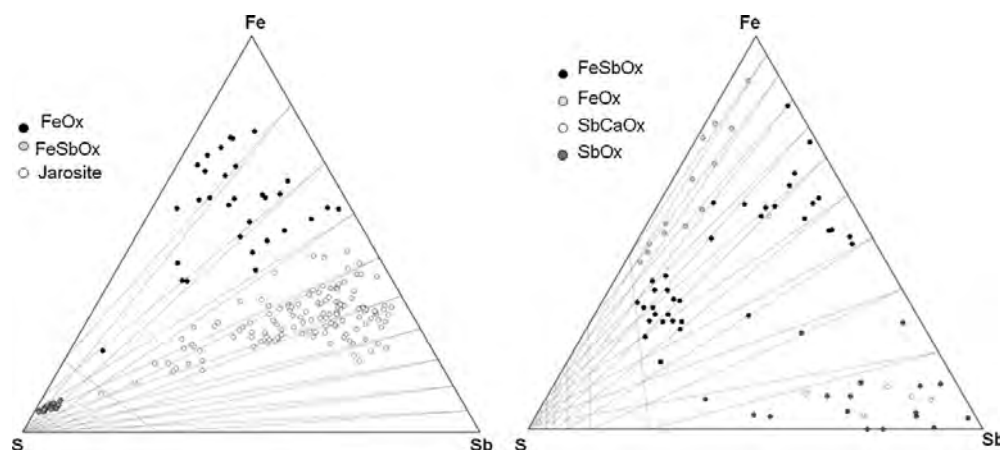
Table 3

EPMA chemical composition (mean and standard deviation – stdeva in elemental %) of the main secondary Sb-bearing products identified in the slags and mill tailings.

	Sb		Fe		As		Ca		S		Total		N
	Mean	Stdeva	Mean	Stdeva	Mean	Stdeva	Mean	Stdeva	Mean	Stdeva	Mean	Stdeva	
Tailings (%)													
FeO _x	6.8	3.8	39.9	6.7	1.1	3.8	0.2	0.1	0.5	0.4	69.2	5.8	26
FeSbO _x (tripuhyite)	23.1	5.9	26.1	4.2	2.8	1	0.3	0.2	0.6	0.6	75.2	7.1	133
Jarosite	5.9	2.1	26.5	2.2	0.7	0.5	0.1	0.1	9.4	1.3	71	4.7	29
Slags %													
SbCaO _x (hydr-) oxycalcioromeite	42.7	8.4	2.1	0.8	0.3	0.3	7.2	0.8	0.3	0.1	75.3	7.1	5
FeO _x	7.4	3.8	40.7	5.2	0.3	0.3	0.2	0.1	2.2	1.3	78.2	7.9	13
FeSbO _x (tripuhyite)	26.2	8.7	24.3	6.1	0.6	0.5	0.8	1.5	2.4	1.9	85.5	9.5	36
SbO _x	65	10	3.1	3.4	1.1	0.5	0.4	1.3	0.9	0.9	90.7	10.7	19

Micro-Raman spectra show differences according to the orientation of the minerals with sharp bands at 45, 87, 143, 161, 183, 196, 216, 307, 473 cm⁻¹ and a broader band centred at 707 cm⁻¹ (Fig. 4). Bands at 143, 186, and 307 cm⁻¹ are assigned to the contribution of stibnite (Frost et al., 2010). The other peaks are attributed to senarmontite, whose presence was confirmed by the μ -XRD patterns obtained on this well-crystalline phase (Fig. 5e). Large crystals of cristobalite and/or tridymite frequently contain 1 μ m large

inclusions of Sb-bearing phase, similar to valentinite (Fig. 5f). They may exhibit a rim of secondary products such as tripuhyite and show porosity filled with hematite and cervantite (Fig. 6b). Some grains of native antimony were also identified (Fig. 4). Among the iron (hydr-)oxides, goethite is the most enriched in Sb and contains Sb in variable amount. Fig. 8b shows goethite surrounded by a thin layer of pyrite and developed on a large troilite. This phase has a core with Sb ~9% when the outer part of the particle contain

**Fig. 7.** Variability of the chemical composition of the main Sb-host phases in tailings and slags as shown in the ternary centered diagrams SFeSb according to EPMA data.

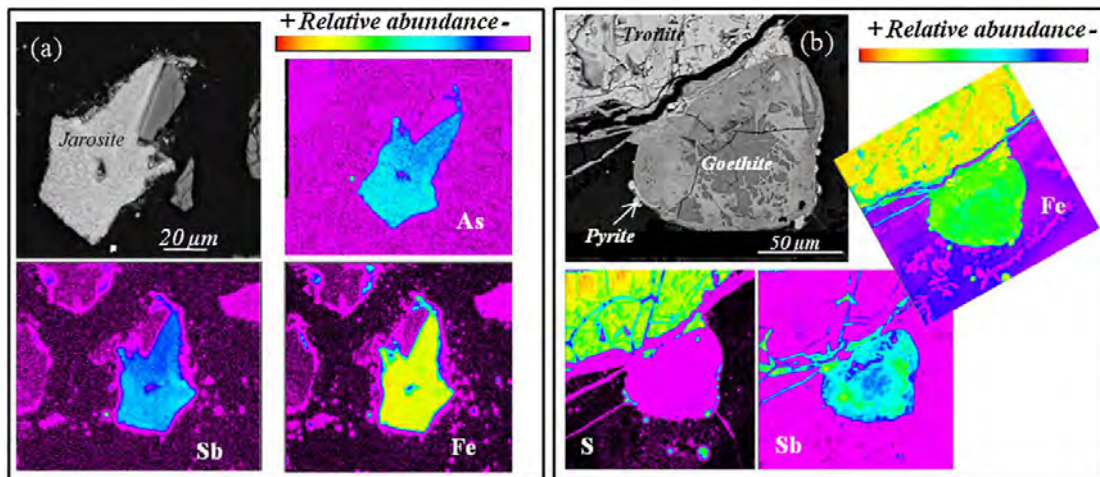


Fig. 8. EPMA elemental X-ray map of the metallic or metalloids host phases in (a) jarosite from tailings and (b) goethite associated to pyrite and troilite from slags.

$11 < \text{Sb}\% < 16$. On the contrary to tailings material, Fe (hydr-)oxides barely contain As.

5. Discussion

5.1. Toxicity of antimony and arsenic

In this study, an experimental approach was used to investigate the effect of dissolved As^{3+} and Sb^{3+} onto microbial growth, as these two forms are present in the sulphides in the primary assemblages. As shown in Fig. 3, both metalloids severely affected biomass production. Growth inhibition varied between 0 and about 100% depending on bacterial strains and metalloid concentration, with Sb having inhibitory effects compared to As for a given concentration. In the case of antimony, the most sensitive isolates stop to proliferate at 10 and 50 mg l^{-1} (*C. taiwanense* and *B. weihenstephanensis*, respectively), whereas in the case of arsenic, a clear growth inhibition was observed at $100\text{--}200 \text{ mg l}^{-1}$ (*C. taiwanense* and *Pseudomonas poae*). Among the tested bacteria, *Pseudomonas* species (NCS1, NCS3 and NCS4) seems to tolerate higher Sb and As concentrations compared to other species. In fact, *Pseudomonas* species are known to tolerate elevated concentration of several metals and metalloids such as Cr, Co, Ni, As, Cu, Cd (Achour et al., 2007; Appanna et al., 1996; Poirier et al., 2008). Several resistance/tolerance strategies toward metals and metalloids (contaminant binding onto the cell walls, proteins and extracellular polymers, metal precipitation or volatilization, active extrusion of contaminant from the cells) were developed by living organisms to survive in hostile conditions (Achour et al., 2007; Hughes and Poole, 1989; Shakya et al., 2011).

In the present study, different resistant/tolerant behaviour of bacteria relative to As and Sb were observed. For example, *B. weihenstephanensis*, the isolate characterized by a relatively high tolerance to As (more than 60% of growth at 200 mg l^{-1}), was quite sensitive to Sb (Fig. 3). This indicates that bacteria probably activated different resistance mechanisms to tolerate the presence of these two toxic ions. This is in agreement with the study of Achour et al. (2007) showing positive correlation between the antimonite sensitivity and the presence of the arsenic resistant genes.

Arsenite and antimonite can inhibit bacterial growth but at low concentration, they may also stimulate it. Positive effect of Sb was observed for *Pseudomonas poae* when subject to Sb

concentrations of 10 mg l^{-1} and for *Pseudomonas fluorescens* when exposed to 50 mg l^{-1} of As. In fact, several heavy metals and metalloids are necessary for enzymatic functions and bacterial growth (Nithya et al., 2011), whereas at high concentration level, the same elements can block the essential functions in cells and thus exert an inhibitory action on microorganisms (Doelman et al., 1994).

We note that the negative effects of antimonite and arsenite, which were tested separately in our study, are probably underestimated because of possible toxicity enhancement upon a combined exposure of the cultured media to Sb and As. The formation of complexes with organic constituents or phosphates may cause a reduction of bioavailability and thus the toxicity of metalloids (Hughes and Poole, 1991).

5.2. Release of antimony in surface waters

Antimony concentrations measured in surface waters indicate a significant release, essentially from the former galleries (#2, Fig. 2). Antimony is, however, trapped in newly formed HFO precipitates at the main outlet ($\text{Sb} = 0.27\%$). The highest concentration of Sb was observed near the former smelting site (#3, Fig. 2), which could be due to the leaching of the remaining slags or to unidentified groundwater inputs. No measurable impact of some potential discharge from the waste dump is reported after the heap (#4, Fig. 2). Similar observations have been reported by Wilson et al. (2004). Antimony concentrations range between 200 to $350 \mu\text{g l}^{-1}$ from the outlet ($\text{pH} = 6.2$) or from the smelting site ($\text{pH} \sim 7$) independent of the pH value. Higher pH values downstream from the tailings dump are probably due to basic additives used during ore crushing processes before the flotation stage (e.g. Na_2CO_3 at $\text{pH} = 8$ added during the first crushing step; Périchaud, 1970). Indeed, no carbonate-rich geological formations were identified in the area and no acidification of the surface waters was observed despite the low pH of the tailings. Antimony concentration levels remain moderate compared to those reported in mine waters, for example by Ashley et al. (2003) (up to 55 mg l^{-1} under near neutral conditions). Furthermore in the present study, detectable concentrations of Sb in surface waters were only measured in the area affected by mining activities. Indeed, reference samples (# 5 and 6, Fig. 2) corresponding to small tributaries of the "de Bussac" stream whose watersheds are located on areas not affected by anthropogenic activities, show very low concentrations (in November 2010, $2.4 < \text{Sb} < 2.7 \mu\text{g l}^{-1}$).

As a consequence, the presence of Sb in the geochemical background, if present at all, does not influence water concentrations of this element in the studied area. Similar levels were reported in surface waters as well as for other adits draining Sb veins and tailings in the same metallogenical district and other unaffected creeks in the district (Lansart and Maubert, 1986). Furthermore, dilution effects and low discharge of the "de Bussac" stream would prevent the main river (the Alagnon river) to be affected by the former mining activities from Ouche.

The total amount of Sb can be estimated at around 2000 metric tons in the Ouche tailings. It constitutes a high potential hazard for the environment. Considering the permeability of the tailings estimated at around 10^{-5} m s^{-1} according to their mean granulometry, future release depends on the flow rate percolating the waste residues (around $3500 \text{ m}^3 \text{ year}^{-1}$ according to the mean annual rainfall), as well as on the degree of bioalteration processes and the reactivity of the solid Sb-bearing phases and natural attenuation. Studies dealing with the stability of Sb phases similar to those described in this study in secondary assemblages tend to indicate a low mobility of this element (Diemar et al., 2009; Filella et al., 2009) over a wide range of pH (3.7–8) (Flynn et al., 2003), in agreement with our observations.

5.3. Evolution of the primary assemblages in mill tailings and slags

Primary mineral assemblages found in flotation residues (i.e. mill tailings) and smelting slags show striking differences in the mineralogical assemblages which are mostly due to their very specific formation conditions.

Flotation residues include: (i) dominant gangue minerals such as quartz (from the ore veins and gneisses), feldspars, biotite (from gneisses) and muscovite, chlorite and phengite (from hydrothermally altered wall rocks) (Bril and Beaufort, 1989) and (ii) sulphides including remaining Sb sulphides (mainly stibnite and berthierite), which have not been extracted during ore treatment processes, as well as non-exploited sulphides such as pyrite and arsenopyrite, which were deposited by hydrothermal fluids along with the exploited minerals.

Smelting slags are generated by high-temperature metallurgical processes. As reported for numerous factories active during the 20th century (e.g., Ettl et al., 2001; Lottermoser, 2002), slags are mainly composed of various oxides (spinel), high temperature silicates (cristobalite and tridymite), and glass. Because of the alteration processes affecting the residues, several secondary products have been identified for which it is hard to decipher whether they are of hydrothermal (deuteric) or weathering origin. For instance, most of the clay minerals species found in mill tailings were already present as alteration products in the exploited ore (Bril and Beaufort, 1989). Except for iron, which is also present in biotite, sulphides were the main primary source of metals and metalloids. Waste materials studied here were submitted to leaching processes by meteoric and runoff waters since they were deposited (the mine was exploited since the 19th century and activities ended during the 1970s). As a result, several decades after the last deposition of residues, Ouche mill tailings barely contain minerals belonging to primary parageneses as very few primary sulphides (only pyrite) were detected in the heap. The relatively rapid kinetics of weathering was already noted by Ashley et al. (2003) under semiarid to humid climate. Combining dissolution experiments with field observations, they reported the influence of water/rock ratio variations. High water/rock ratios cause a direct dissolution of stibnite to Sb^{5+}O_3 accompanied by a high H^+ release. Low water/rock ratios induce the formation of Sb oxides (such as valentinite) with little acidification of waters. The large amount of metals/metalloids (e.g., Sb at >1%) still remaining in the studied tailings are secondary

oxidized products or are associated with other authigenic phases. Indeed, Sb is mostly detected associated with sulphates or iron (hydr)oxides. The dominant sulphate containing Sb is jarosite that easily precipitates in the low pH conditions (~ 2.6) of the residues. High concentrations of up to 10% Sb have never been reported in jarosite. In fact, only minor integration of Sb in jarosite has been previously observed (Jamieson et al., 2005). We assume a substitution mechanism between Sb^{5+} and Fe^{3+} although this kind of substitution has only been described for dussertite $\text{Ba}(\text{FeSb})_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ which belongs to the alunite supergroup (crandellite group; Kolitsch et al., 1999).

Metals and metalloids can also be adsorbed on clay minerals or on amorphous iron compounds as described by Takahashi et al. (2010). In our study, clay minerals do not contain any detectable Sb and the only amorphous iron oxides are the precipitates observed at the outlet. However, Sb also participates in the formation of tripuhyte. Mitsunobu et al. (2011) noted that the formation of nanoparticulate tripuhyte precipitates by neutralization processes but very little data exist concerning the optimal conditions of formation of this mineral. On the studied site, acidic waste waters are mixed with neutral runoff waters but may also be neutralized by remaining chemical basic additives used during the ore processing, which may have triggered the precipitation of tripuhyte.

In the slag samples, minerals of primary parageneses can still be observed. However, the development of secondary minerals at the surface or along discontinuities of the slags indicates their reactivity in the on-site environmental context. On the contrary to tailing samples, sulphates are not observed in the smelting slags, which is expected due to the less acidic conditions. Many other Sb-bearing secondary phases found in slags are similar to those determined in tailings. These include iron (hydr-)oxides and tripuhyte. Some other products were only identified within slags samples like minerals belonging to the romeite group ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) with a composition close to the one of (hydr-)oxycalcioromeite (from $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{O}$ to $(\text{Ca}, \text{Sb}^{3+})_2(\text{Sb}^{5+}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{OH})$) (Atencio et al., 2010), as well as Sb oxides corresponding to senarmonite and valentinite. Romeite is known to be stable at high pH. Leaching of this mineral leads primarily to a loss of Ca rather than Sb (Cornelis et al., 2011). Senarmonite and valentinite are phases that are most likely to be formed under supergene conditions, however, hypogene formations have also been reported (Normand et al., 1996). All secondary products were found in vugs of smelting slags or coatings of the samples. Those hydroxides which are unambiguously formed under supergene conditions crystallize during smelting operations as evidenced by the textural relationships between Fe/Sb oxides with pyrite and troilite (Fig. 8b). However, from a quantitative point of view, the estimated potential release of metals or metalloids from slags is much lower than from tailings because of their relative proportion ($\sim 5\%$ of the solid residues). The fact that sulphides are still present in the slags further suggest that this kind of residue is less sensitive to weathering and that slags are more stable under atmospheric conditions.

5.4. Comparing the behaviour of As and Sb

Because these elements are both metalloids and regarded as toxic substances (for Sb, see Filella et al., 2002; an abundant literature exists related to the toxicity of As e.g., see Mandal and Suzuki, 2002 for a review), the comparison of their fate in different environmental conditions is of a great interest (see Wilson et al., 2009 for a comparison of Sb and As behavior). The evolution of As-bearing minerals in mining environments was extensively studied on numerous examples (e.g. Courtin-Nomade et al., 2003; Filippi et al., 2004; Savage et al., 2000). Majzlan et al. (2007) studied tailings from a former mine with high As and Sb concentrations and noted that stibnite has completely disappeared, and is less stable

than the associated berthierite. In our case, stibnite was identified in slag samples without any evidence for berthierite. This could be due to their abundance in the primary paragenesis, stibnite crystallizes after the berthierite formation and is more frequent than berthierite (Périchaud, 1970). Among the host phases identified at the Ouche site, jarosite appears to be as efficient for Sb immobilization as for As (see Savage et al., 2005 for As incorporation in jarosite). However, despite the fact that both of these metalloids are trapped by similar secondary phases, the processes of retention seem to be very different between them. For instance, large amounts of As may be incorporated in jarosite because of the substitution between SO_4^{2-} and AsO_4^{2-} whereas the incorporation of Sb into jarosite is likely by substitution between Fe^{3+} and Sb^{5+} . Furthermore, Savage et al. (2005) highlighted that elevated As concentrations ($6.5 < \text{As wt.}\% < 43$) in synthetic jarosite affect their morphology. Jarosite with high As content is more anhedral and shows the presence of an amorphous phase associated with it. For the samples studied here, high Sb concentrations do not seem to involve any changes in the morphology of jarosite. Micro-XRD patterns obtained on Sb-rich jarosites (more than 10% of Sb) further indicate that they are still well-crystalline.

Majzlan et al. (2007) reported on the high capacity of iron containing minerals to retain Sb either by primary incorporation or secondary adsorption. This is confirmed in this study. No direct information concerning Sb speciation on iron (hydr-)oxides has been obtained but according to the Sb concentrations measured, e.g. in goethite, it may indicate the presence of Sb^{3+} , which is known to be more efficiently incorporated into goethite compared to Sb^{5+} . This is supported by the fact that Sb under its trivalent form is still present in both, the mill tailings and slag residues with (clino-)cervantite as the main Sb^{3+} bearing phase. Furthermore, adsorption of Sb into Fe hydroxides is favoured in slags and tailings within the observed pH values (optimized range of sorption established between 2.5 and 7). Thus despite their similar chemical affinities, the association of Sb and As with potential host phases implies quite different chemical processes. There is thus no competition between these two metalloids for the same sorption site.

6. Conclusion

Arsenic and antimony inputs into natural environment can result in modifications of the composition or of the activity of the microbial communities. Negative effects (mortality or inhibition) were observed for all tested bacteria and for some of them even at very low concentration (10 mg l^{-1}). In the Ouche tailings, Sb was found in very high concentrations (more than $10,000 \text{ mg kg}^{-1}$ in mine tailings) together with significant quantities of As. However, compared to the global contents and geological background, the release of Sb in solution remains low as indicated by their dissolved concentrations into the stream draining the former mine galleries and the heap. This indicates a global chemical stability of the residues. Although weathering was not favoured for water with neutral pH values, all primary Sb-bearing phases (stibnite and berthierite) originally disposed in the waste were almost completely replaced by large amounts of different secondary (oxidized) phases. This observation implies that Sb was redistributed *in situ* and that the great heterogeneity of authigenic phases results from very different local water/rock ratios. The various thermodynamic conditions prevailing in the heap paradoxically acts as a chemical barrier. Alteration processes seem to be more efficient in tailings than in slags even though slags are quantitatively a more important potential source for Sb.

Acknowledgments

This study was financially supported by the Région Limousin during the thesis stage of O. Rakotoarisoa. We thank J. Cornette for access to the μRS facility in Limoges, C. Grosbois and N. Tamura for their support during ALS experiments and the ALS for beamtime access on the station 12.3.2. We are also very grateful to Patrice Fondanèche for the AAS analyses performed at the GRESE laboratory. The authors also thank the editor in chief, the associate editor, Pr. J. Majzlan, and the reviewers for their very useful comments that help to improve this manuscript. The Advanced Light Source is supported by the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy under contract number DE-AC02-05CH11231.

References

- Achour, A.R., Bauda, P., Billard, P., 2007. Diversity of arsenite transporter genes from arsenic-resistant soil bacteria. *Res. Microbiol.* 158, 128–137.
- Ackermann, S., Gieré, R., Newville, M., Majzlan, J., 2009. Antimony sinks in the weathering crust of bullets from Swiss shooting ranges. *Sci. Total Environ.* 407, 1669–1682.
- Appanna, V.D., Gazs, L.G., St.Pierre, M., 1996. Multiple-metal tolerance in *Pseudomonas fluorescens* and its biotechnological significance. *J. Biotechnol.* 52, 75–80.
- Ashley, P.M., Craw, D., Graham, B.P., Chappell, D.A., 2003. Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and Southern New Zealand. *J. Geochem. Explor.* 77, 1–14.
- Ashley, P.M., Lottermoser, B.G., Collins, A.J., Grant, C.D., 2004. Environmental geochemistry of the derelict Webbs Consols mine, New South Wales, Australia. *Environ. Geol.* 46, 591–604.
- Atencio, D., Andrade, M.B., Christy, A.G., Gieré, R., Kartashov, P.M., 2010. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *Can. Mineralogist* 48, 673–698.
- Bouchot, V., Ledru, P., Lerouge, C., Lescuyer, J.L., Milesi, J.P., 2005. Late Variscan mineralizing systems related to orogenic processes: The French Massif Central. *Ore Geol. Rev.* 27, 169–197.
- Bril, H., Beaufort, D., 1989. Hydrothermal alteration and fluid circulation related to W, Au, and Sb vein mineralizations, Haut Allier, Massif Central, France. *Econ. Geol.* 84, 2237–2251.
- Bril, H., Marignac, C., Tollon, F., Cuney, M., Boiron, M.C., 1994. Metallogenesis of the French Massif Central; time–space relationships between ore deposition and tectono-magmatic events. In: Keppie, J.D. (Ed.), *Pre-Mesozoic Geology in France and Related Areas*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 379–402.
- Casiot, C., Ujevic, M., Munoz, M., Seidel, J.L., Elbaz-Poulichet, F., 2007. Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *Appl. Geochem.* 22, 788–798.
- Cornelis, G., Gerven, T.V., Snellings, R., Verbrinnen, B., Elsen, J., Vandecasteele, C., 2011. Stability of pyrochlores in alkaline matrices: solubility of calcium antimonite. *Appl. Geochem.* 26, 809–817.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C., Lenain, J.F., 2003. Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine – Engualès, Aveyron, France. *Appl. Geochem.* 18, 395–408.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Beny, J.M., Kunz, M., Tamura, N., 2010. Sulfide oxidation observed using micro-Raman spectroscopy and micro-X-ray diffraction – the importance of water/rock ratios and pH conditions. *Am. Mineralogist* 95, 582–591.
- Craw, D., Wilson, N., Ashley, P.M., 2004. Geochemical controls on the environmental mobility of Sb and As at mesothermal antimony and gold deposits. *Appl. Earth Sci. (Trans. Inst. Min. Metall. B)* 113, B3–B10.
- Diemar, G.A., Filella, M., Leverett, P., Williams, P.A., 2009. Dispersion of antimony from oxidizing ore deposits. *Pure Appl. Chem.* 81, 1547–1553.
- Doelman, P., Jansen, E., Michels, M., Til, M., 1994. Effects of heavy metals in soil on microbial diversity and activity as shown by the sensitivity-resistance index, an ecologically relevant parameter. *Biol. Fertil. Soils* 17, 177–184.
- Ertler, V., Legendre, O., Bodéan, F., Touray, J.C., 2001. Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech republic. *Can. Mineralogist* 39, 873–888.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.W., 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth Sci. Rev.* 57, 125–176.
- Filella, M., Philippo, S., Belzile, N., Chen, Y., Quentel, F., 2009. Natural attenuation processes applying to antimony: a study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *Sci. Total Environ.* 407, 6205–6216.
- Filippi, M., Goliáš, V., Pertold, Z., 2004. Arsenic in contaminated soils and anthropogenic deposits at the Mokrosko, Roudný, and Kašperské Hory gold deposits, Bohemian Massif (CZ). *Environ. Geol.* 45, 716–730.
- Flynn, H.C., Meharg, A.A., Bowyer, P.K., Paton, G.I., 2003. Antimony bioavailability in mine soils. *Environ. Pollut.* 124, 93–100.
- Frost, R.L., Bahfenne, S., Keeffe, E.C., 2010. Raman spectroscopic study of the mineral gerstleyite $\text{Na}_2(\text{Sb}, \text{As})_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and comparison with some heavy-metal sulfides. *J. Raman Spectrosc.* 41, 1779–1783.

- Grimalt, J.O., Ferrer, M., MacPherson, E., 1999. The mine tailing accident in Aznalcollar. *Sci. Total Environ.* 242, 3–11.
- Jamieson, H.E., Robinson, C., Alpers, C.N., Nordstrom, D.K., Poustovetov, A., Lowers, H.A., 2005. The composition of coexisting jarosite-group minerals and water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Can. Mineralogist* 43, 1225–1242. <http://climat.meteofrance.com>.
- Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Jamieson, H.E., Brewer, P.A., Coulthard, T.J., Howard, A.J., Turner, J.N., 2003. The impact of tailings dam spills and clean-up operations on sediment and water quality in river systems: The Ríos Agriogudiámar, Aznalcóllar, Spain. *Appl. Geochem.* 18, 221–239.
- Hughes, M.N., Poole, R.K., 1989. *Metals and Micro-organisms*. Chapman and Hall, London.
- Hughes, M.N., Poole, R.K., 1991. Metal speciation and microbial growth—the hard (and soft) facts. *J. Gen. Microbiol.* 137, 725–734.
- Kolitsch, U., Slade, P.G., Tiekink, E.R.T., Pring, A., 1999. The structure of antimonian dussertite and the role of antimony in oxysalt minerals. *Mineralogical Mag.* 63, 17–26.
- Kunz, M., Tamura, N., Kai Chen, K., MacDowell, A.A., Celestre, R.S., Church, M.M., Fakra, S., Doming, E.E., Glossinger, J.M., Kirschman, J.L., Morrison, G.Y., Plate, D.W., Smith, B.V., Warwick, T., Yashchuk, V.V., Padmore, H.A., Ustundag, E., 2009. A dedicated superbend X-ray microdiffraction beamline for materials, geo-, and environmental sciences at the advanced light source. *Rev. Sci. Instrum.* 80, art. no 035108.
- Ledru, P., Lardeaux, J.-M., Santallier, D., Autran, A., Quenardel, J.-M., Lerouge, G., Floc'h, J.-P., Mailet, N., Marchand, J., Ploquin, A., 1989. Où sont les nappes du Massif Central Français? *Bulletin de la Société Géologique de France* 3, 605–618.
- Lansiart, M., Maubert, F., 1986. Impacts cumulés d'anciennes mines sur le bassin versant hydrologique du Cérroux (Cantal, Haute-Loire). Unpub. rapport BRGM 86 SGN 724 GEG, 105 p.
- Lottermoser, B.G., 2002. Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia. *Mineralogical Mag.* 66, 475–490.
- Macklin, M.G., Brewer, P.A., Balteanu, D., Coulthard, T.J., Driga, B., Howard, A.J., Zaharia, S., 2003. The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramureş County, upper Tisa Basin, Romania. *Appl. Geochem.* 18, 241–257.
- Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, L., Milovská, S., Göttlicher, J., 2007. The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4206–4220.
- Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Bláß, U., Brecht, B., Göttlicher, J., Steininger, R., Hug, K., Ziegler, S., Gescher, J., 2011. A mineralogical, geochemical, and microbiological assessment of the antimony- and arsenic-rich neutral mine drainage tailings near Pezinok, Slovakia. *Am. Mineral.* 96, 1–13.
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58, 201–235.
- Mitsunobu, S., Takahashi, Y., Utsunomiya, S., Marcus, M.A., Terada, Y., Iwamura, T., Sakata, M., 2011. Identification and characterization of nanosized tripuhyite in soil near Sb mine tailings. *Am. Mineral.* 96, 1171–1181.
- Murata, T., Kanao-Koshikawa, M., Takamatsu, T., 2005. Effects of Pb, Cu, Sb, In and Ag contamination on the proliferation of soil bacterial colonies, soil dehydrogenase activity, and phospholipid fatty acid profiles of soil microbial communities. *Water Air Soil Pollut.* 164, 103–118.
- Nithya, C., Gnanalakshmi, B., Pandian, S.K., 2011. Assessment and characterization of heavy metal resistance in Palk Bay sediment bacteria. *Mar. Environ. Res.* 71, 283–294.
- Normand, C., Gauthier, M., Jébrak, M., 1996. The Quebec antimony deposit: an example of Gudmundite-Native Antimony. Mineralization of the Ophiolitic Mélange of the Southeastern Québec Appalachians. *Econ. Geol.* 91, 149–163.
- Périchaud, J.J., 1970. Les gisements métalliques du district à antimoine de Brioude-Massiac (Massif Central français). Unpub. thèse d'Etat, Université de Clermont-Ferrand II, 5 v., 771 p.
- Poirier, I., Jean, N., Guary, J.C., Bertrand, M., 2008. Responses of the marine bacterium *Pseudomonas fluorescens* to an excess of heavy metals: physiological and biochemical aspects. *Sci. Total Environ.* 406, 76–87.
- Savage, K.S., Tingle, T.N., O'Day, P.A., Waychunas, G.A., Bird, D.K., 2000. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Appl. Geochem.* 15, 1219–1244.
- Savage, K.S., Bird, D.K., O'Day, P.A., 2005. Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chem. Geol.* 215, 473–498.
- Scheinost, A.C., Rossberg, A., Vantelon, D., Xifra, I., Kretzschmar, R., Leuz, A.-K., Funke, H., Johnson, C.A., 2006. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 3299–3312.
- Shakya, S., Pradhan, B., Smith, L., Shrestha, J., Tuladhar, S., 2011. Isolation and characterization of aerobic culturable arsenic-resistant bacteria from surface water and groundwater of Rautahat District, Nepal. *J. Environ. Manage.*, 1–6.
- Takahashi, T., Shozugawa, K., Matsuo, M., 2010. Contribution of amorphous iron compounds to adsorptions of pentavalent antimony by soils. *Water Air Soil Pollut.* 208, 165–172.
- Takaoka, M., Kukutani, S., Yamamoto, T., Horiuchi, M., Satta, N., Takeda, N., Oshita, K., Yoneda, M., Morisawa, S., Tanaka, T., 2005. Determination of chemical form of antimony in contaminated soil around a smelter using X-ray absorption fine structure. *Anal. Sci.* 21, 769–773.
- Tamura, N., Padmore, H.A., Patel, J.R., 2005. High spatial resolution stress measurements using synchrotron based scanning X-ray microdiffraction with white or monochromatic beam. *Mater. Sci. Eng., A* 399, 92–98.
- Therese, K.L., Bartell, J., Deepa, P., Mangaiyarkarasi, S., Ward, D., Dajcs, J., Madhavan, H.N., Stroman, D., 2009. DNA sequencing by Microseq kit targeting 16S rRNA gene for species level identification of mycobacteria. *Indian J. Med. Res.* 129, 176–181.
- Wang, Q., He, M., Wang, Y., 2011. Influence of combined pollution of antimony and arsenic on culturable soil microbial populations and enzyme activities. *Ecotoxicology* 20, 9–19.
- Wilson, N.J., Craw, D., Hunter, K., 2004. Contributions of discharges from a historic antimony mine to metalloid content of river waters, Marlborough, New Zealand. *J. Geochem. Explor.* 84, 127–139.
- Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M., 2009. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environ. Pollut.* 158, 1169–1181.
- WHO (World Health Organization), 2008. *Guidelines for Drinking-water Quality*. 3rd edition incorporating the 1st and 2nd addenda. Vol. 1, Recommendations, 668 p.

5.4 Synthèse sur le district de Brioude-Massiac

De nombreuses haldes de mine sont disséminées sur le district de Brioude-Massiac préfigurant d'autant de cas spécifiques que de haldes. Même si certains particularismes existent nous avons observé de très nombreuses similitudes de distribution et de comportement des EM (minéralogie, stabilité dans les conditions des sites actuels). Au moment de la proposition de ce projet, le site de Ouche était une des priorités eu égard au stock de résidus et aux concentrations en As et Sb. La réhabilitation dans la première année du projet nous a donné l'occasion d'échantillonner à la fin de celle-ci (eaux en septembre 2011 et sédiments en juillet 2012) même si une autre campagne d'échantillonnage devrait être conduite pour évaluer réellement l'impact de ces travaux à plus longue échéance. Une comparaison de la composition des eaux du Prats des Rioux avant/après réhabilitation sur une même période hydrographique semble cependant mettre en évidence un effet positif sur les concentrations en As et Sb avec des concentrations presque deux fois inférieures à celles mesurées avant réhabilitation à l'aval (cf article 5.3 Fig. 2, au point 7 le plus aval As = 5,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et Sb = 134 $\mu\text{g.L}^{-1}$) et très légèrement supérieures aux valeurs $\text{PNEC}_{\text{eau douce}}$ respectivement de 4,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 113 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

6 Le district du Châtelet : bassin versant du Cher

6.1 Présentation générale du district

La mine du Châtelet a été exploitée de 1905 à 1955 pour l'or et a produit 10,8t d'Au. Comme pour de nombreuses mines (e.g., celles du limousin) l'or a été extrait d'une gangue de quartz riche en arsénopyrite (FeAsS). L'extraction a donc généré un volume de déchets arséniés considérable, As n'ayant pas de valeur économique intéressante ici ; ce volume représentait 550 000 t. Il a été estimé que les haldes des anciennes mines d'or du Châtelet libéraient entre 5 et 7 tonnes d'arsenic par an avant la réhabilitation. Les prélèvements que nous avons réalisés ont eu lieu après la réhabilitation de 2011 sur des points amont et aval immédiat, le point le plus aval étant à presque 30 km du site du Châtelet (Figure 28).

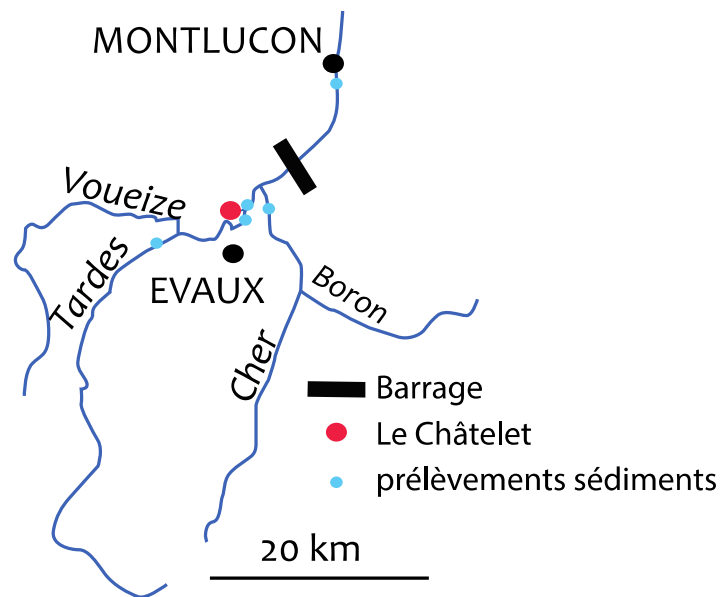


Figure 28. Localisation de l'ancienne mine du Châtelet et carte de prélèvements des sédiments sur le bassin versant du Haut-Cher

Du fait de la réhabilitation plus aucun stérile n'affleure. Notre étude ici n'a donc concerné que les sédiments dont les analyses réalisées correspondent à ce jour à des analyses de compositions chimique et granulométrique uniquement, l'objectif étant d'évaluer dans un premier temps l'état de contamination de l'environnement immédiat des anciennes haldes du Châtelet après réhabilitation et l'impact du lessivage des haldes avant réhabilitation sur la qualité des sédiments accumulés dans le lac de barrage à l'aval immédiat.

6.2 Qualité des sédiments à l'échelle du bassin versant du Haut Cher

La Table 15 présente les compositions chimiques totales obtenues sur les 9 échantillons de sédiments de la Tardes et du Cher (sédiments bruts). Trois échantillons ont été prélevés en amont du site du Châtelet, un sur la Tardes, deux sur le Cher. Les concentrations mesurées dans ces échantillons représentent le fond géochimique naturel. Six échantillons ont été prélevés à proximité ou à l'aval du site Châtelet dont un échantillon à l'aval du barrage (Figure 28). La granulométrie des échantillons est présentée en Figure 29. Nous pouvons noter que l'échantillon à l'aval immédiat des haldes est le plus fin puisqu'il correspond à des laisses de crues mais qu'il n'en n'est pas pour autant le plus riche en As.

Table 15. Compositions chimiques moyennes des échantillons prélevés à l'amont du Châtelet représentant le bruit de fond géochimique local et des échantillons prélevés à proximité ou à l'aval des haldes. Les facteurs d'enrichissement (FE) sont calculés à part du BF local et de la base de données FOREGS.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	TOT/C	TOT/S	Ag	As	Ba	Cu	Ni	Pb	Sb	W	Zn	
<i>n</i> = 9	wt.%													mg/kg									
moyenne	69,8	12,5	2,6	0,8	0,8	1,8	3,6	0,4	0,2	0,1	0,0	2,3	0,1	0,1	57,8	723,0	10,2	12,9	19,2	2,3	3,9	66,9	
min	51,4	10,0	1,2	0,4	0,3	1,2	2,7	0,2	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	13,1	589,0	3,0	4,8	12,2	0,9	1,7	29,0	
max	78,5	14,9	4,5	1,1	1,6	2,4	4,6	0,7	0,3	0,3	0,0	8,0	0,1	0,1	165,1	811,0	27,2	20,6	29,6	5,4	9,2	135,0	
<i>n</i> =3																							
Points amont (BF)																							
moyenne	68,1	13,8	2,6	0,8	0,7	2,2	4,3	0,4	0,2	0,1	0,0	2,1	0,05	0,1	26,6	759,7	6,4	10,4	19,6	1,6	3,7	58,3	
min	60,8	13,2	2,0	0,6	0,6	2,1	3,8	0,3	0,1	0,0	0,0	1,0	<0.02	<0.1	13,1	705,0	4,3	7,1	13,9	1,4	2,6	41,0	
max	72,1	14,9	3,7	1,1	0,9	2,2	4,6	0,6	0,2	0,1	0,0	3,9	0,05	0,1	47,1	804,0	9,9	15,8	28,7	2,0	5,5	89,0	
<i>n</i> =6																							
Points aval																							
moyenne	76,1	11,3	2,1	0,6	0,5	1,6	3,5	0,3	0,1	0,1	0,0	0,6	0,02	0,0	72,7	707,0	8,2	11,6	14,5	2,5	3,8	48,3	
min	70,9	10,0	1,2	0,4	0,3	1,2	2,7	0,2	0,1	0,0	0,0	0,2	<0.02	<0.1	24,2	627,0	3,0	4,8	12,2	0,9	1,7	29,0	
max	78,5	13,0	2,7	0,8	0,9	2,4	4,4	0,4	0,1	0,1	0,0	1,2	0,02	0,0	165,1	795,0	11,8	14,8	16,6	5,4	9,2	68,0	
EF (BF local) aval (n=3, Invariant : Al)																							
au niveau des anciennes haldes														<0,1	4,3	1,1	2,3	2,1	1,1	1,1	3,6	1,7	
au niveau des anciennes haldes														<0,1	1,6	1,1	2,4	1,8	0,8	4,1	0,6	1,1	
au niveau des anciennes haldes														<0,1	8,9	1,3	0,6	0,6	1,0	1,9	0,7	0,7	
aval immédiat des haldes														1,02	2,93	0,7	2,1	1,7	1,5	1,2	1,6	1,7	
amont du barrage (Dorgues)														<0,1	4,0	1,3	5,4	2,5	1,7	2,8	1,0	2,9	
aval du barrage (Lavault Ste Anne)														<0,1	1,1	1,1	1,5	1,4	0,9	0,6	0,6	0,9	
EF (BF FOREGS) aval (n=116, Invariant : Al)																							
au niveau des anciennes haldes														n.d.	7,9	1,8	0,5	0,7	0,5	1,0	3,6	0,8	
au niveau des anciennes haldes														n.d.	2,9	1,6	0,5	0,6	0,4	3,6	0,6	0,5	
au niveau des anciennes haldes														n.d.	16,3	2,0	0,1	0,2	0,4	1,7	0,7	0,3	
aval immédiat des haldes														n.d.	5,34	1,1	0,5	0,6	0,7	1,1	1,6	0,8	
amont du barrage (Dorgues)														n.d.	7,3	1,9	1,2	0,8	0,7	2,5	1,0	1,3	
aval du barrage (Lavault Ste Anne)														n.d.	2,0	1,6	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0,4	

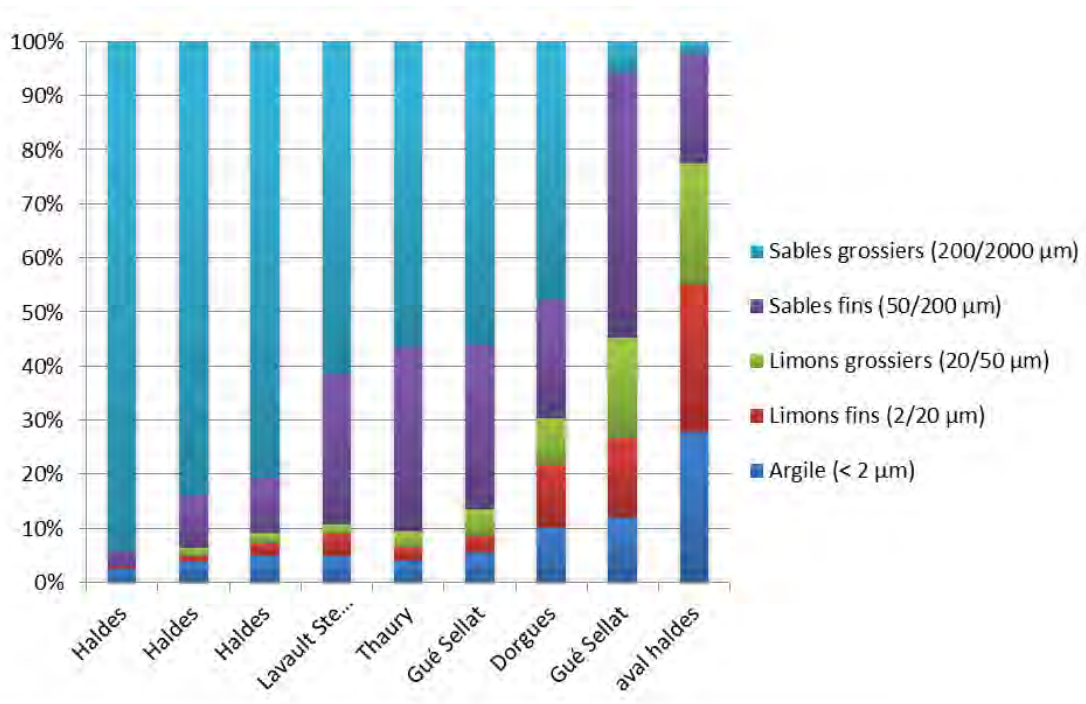


Figure 29. Granulométrie des échantillons prélevés à l'échelle du bassin versant du Haut Cher dans le périmètre du site du Châtelet. Les points « Thauray » et « Gué Sellat » sont localisés à l'amont du site ; tous les autres échantillons ont été prélevés à l'aval.

L'échantillon qui présente les concentrations les plus élevées en As est celui prélevé à proximité aval des anciennes haldes avec 165 mgAs/kg de sédiments ; c'est aussi celui qui présente une fraction granulométrique grossière la plus élevée. Les concentrations en As mesurées au point le plus aval (Lavault St Anne) sont du même niveau que le bruit de fond géochimique. En moyenne pour As, la qualité des sédiments est toujours dégradée si l'on se réfère aux seuils du SEQ-eau pour les sédiments (en deçà du seuil IQ40 i.e. plus de 33 mgAs/kg de sédiments). Nous avons approximé un FE pour As à partir des 3 échantillons de sédiments de référence représentatif du bruit de fond géochimique local même si ce nombre est critiquable statistiquement parlant. Pour toutes les stations de prélèvements identifiées au départ comme potentiellement impactées les FE(As) sont compris entre 1 (pollution mineure) et 9 (pollution modérée élevée) (Table 15).

Afin d'être plus robuste d'un point de vue statistique nous avons calculé les FE(As) à partir de la base de données FOREGS qui compte 116 références. Les FE(As) sont alors tous supérieurs à 2, compris entre 2 et 16, ce qui traduit une pollution mineure à élevée respectivement (Table 15). La base de données FOREGS permet de resituer l'état de pollution du bassin versant à l'échelle nationale mais ne tient pas compte de l'apport géogénique, naturellement élevé ici en As lié aux minéralisations aurifères. Notre estimation est probablement plus représentative de l'état de contamination actuel puisqu'il tient compte de cette richesse naturelle.

Ces données suggèrent que les EM transportés depuis le Châtelet sont stockés au niveau du barrage à l'aval des anciennes haldes. Nous avons donc effectué un carottage afin d'estimer les quantités d'EM ainsi piégées et d'étudier les variations des EM au cours du temps.

6.3 Enregistrement sédimentaire à l'aval du district du Châtelet

Une campagne de carottage a été effectuée en 2012. Nous avons eu beaucoup de difficulté à identifier une zone d'accumulation importante dans la zone la plus proche du barrage. Une carotte de 50 cm a ainsi été prélevée dans le chenal du barrage de Rochebut. Ce barrage date de 1909 et est le premier barrage construit destiné à produire de l'électricité à des fins commerciales (Bordes, 2010). La hauteur de sédiments accumulés doit donc être beaucoup plus élevée puisqu'à notre connaissance aucune gestion spécifique n'est apportée sur cet ouvrage (pas de chasse exceptionnelle ou de curage par exemple).

Les mesures de datation radiométrique par ^{210}Pb et ^{137}Cs confirment la « jeunesse » du matériel, plus récent que 1986 (absence du pic de l'accident de Tchernobyl). Une estimation de calage chronologique basé sur les deux dernières périodes de crues significatives du Cher en 2001 et 2003 (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>) indique que la base de carotte correspond à 2001 ± 2 années ce qui indiquerait un taux de sédimentation d'environ 4,7 cm/an. Cela impliquerait qu'il y a environ 4,8 m de matériel accumulé au niveau de ce lac de barrage.

La concentration moyenne en As est de $268,3 \pm 32,6$ mg/kg sur 11 ans d'enregistrement. La courbe d'évolution des concentrations sur la période 2012-2001 montre quelques variations mineures et un pic majeur en As à 40 cm de profondeur (env. 2003) (Figure 30). Les pics de Zr ne sont pas synchrones de ceux en As mais les précèdent d'environ 1 à 2 années. Nous pouvons également noter que les concentrations en As les plus élevées ne sont pas liées à l'épisode de plus fort débit (e.g., 2001 $148 \text{ m}^3/\text{s}$, <http://www.hydro.eaufrance.fr/>).

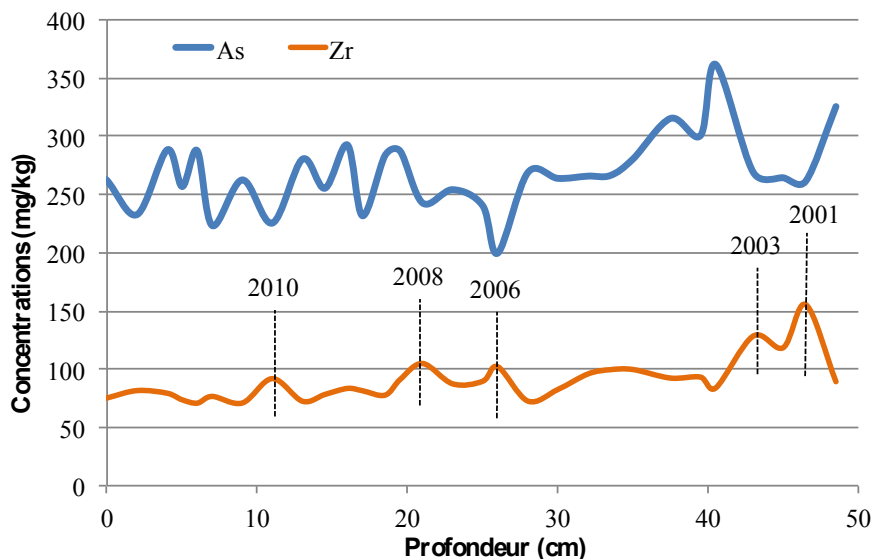


Figure 30. Evolution des concentrations en As et Zr sur la période 2012-2001. Les évènements de crues sont reportées à titre indicatif (données crues <http://www.hydro.eaufrance.fr/> à la station Chambon-sur-Voueize (Tardes)).

Le calcul des FE a été effectué et celui de As est présenté en Figure 31 pour le bruit de fond géochimique local (discuté en § 6.2) et à partir de FOREGS. Une pollution modérée à élevée s'observe sur tout l'enregistrement sédimentaire. Les FE sont de l'ordre de grandeur du Fe maximal obtenu pour l'échantillon à proximité des anciennes haldes de mine.

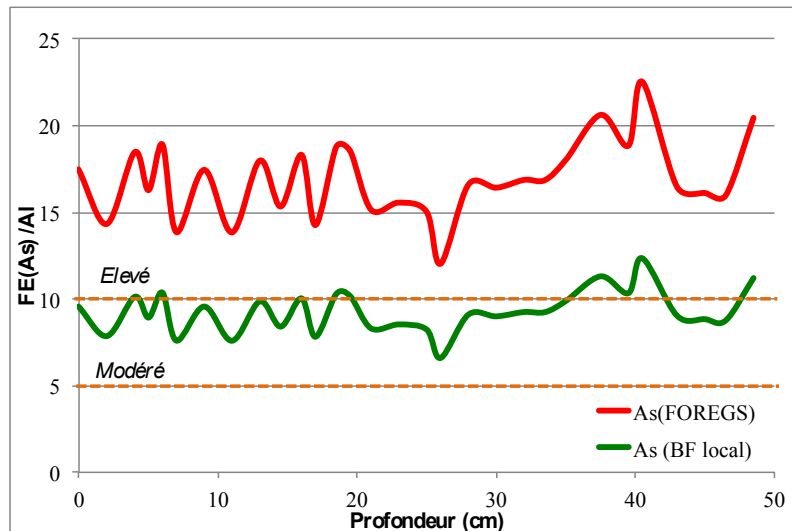


Figure 31. Facteurs d'enrichissement pour As pour l'enregistrement sédimentaire du lac de barrage de Rochebut à l'aval des anciennes haldes du Châtelet. Les lignes en pointillés indiquent les niveaux de pollution modéré et élevé.

Le travail réalisé sur ce bassin versant ne permet pas à l'heure actuelle de mettre en évidence un effet, quel qu'il soit, de la réhabilitation sur les concentrations en As dans les sédiments de fond ou au niveau du lac de retenue. Les FE calculés sur l'enregistrement sédimentaire montre la sensibilité de As aux épisodes de forts débits avec des niveaux d'enrichissement après chacun de ces épisodes.

Il serait intéressant de réaliser une carotte plus longue qui couvre le remplissage sédimentaire depuis le fonctionnement du barrage afin d'identifier les potentielles modifications des concentrations en As au cours du temps et de vérifier si le comportement actuel de As a toujours été le même. Il serait également pertinent de réaliser une étude à plus long terme afin d'estimer l'impact de la réhabilitation du site du Châtelet sur le transport des EM vers les réservoirs hydrographique et sédimentaire.

7 Bibliographie

<http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/>

<http://www.hydro.eaufrance.fr/>

- Béziat P., Bornuat M., 1995. avec la collaboration de Gentilhomme Ph., Huijbregts Ch. et Thibaut P.M. – Carte minière de la France métropolitaine à 1/1 000 000. Notice explicative. Ministère de l'Industrie, BRGM, Service Minier National, 102 p.
- Bigham, J.M., Algur, O.F., Jones, F.S., Tuovinen, O.H., 2013. Solid-phase controls on lead partitioning in laboratory bioleaching solutions. *Hydrometallurgy*, 136, 27–30.
- Bouladon, J., Périchaud, J.J., Picot, P., Sainfeld P., 1964. Le faisceau filonien de Pontgibaud (Puy-de-Dôme) - *Extrait du Bulletin du BRGM* n°1.
- Bordes 2010. Les barrages en France du XVIII^e à la fin du XX^e siècle. Histoire, evolution et technique du savoir. *Pour mémoire*, n°9, 70-120.
- Bosso, S.T., Enzweiler, J., 2008. Bioaccessible lead in soils, slag, and mine wastes from an abandoned mining district in Brazil. *Environmental Geochemistry and Health*, 30, 219–229.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C., Lenain, J.-F., 2003. Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine—Enguialès, Aveyron, France. *Applied Geochemistry*, 18, 395–408.e
- Courtin-Nomade, A., Soubrand-Colin, M., Marcus, M.A., Fakra, S.C., 2008. Evidence for the incorporation of lead into barite from waste rock pile materials. *Environmental Science and Technology*, 42, 2867-2872.
- Courtin-Nomade, A., Grosbois, C., Marcus, M.A., Fakra, S.C., Beny, J.-M., Foster, A., 2009. The weathering of a sulfide orebody : speciation and fate of some potential contaminants. *The Canadian Mineralogist*, 47, 493-508.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Bény, J.M., Kunz, M., Tamura, N., 2010. Sulfide oxidation observed using micro-Raman spectroscopy and micro-X-ray diffraction : the importance of water/rock ratios and pH conditions. *American Mineralogist*, 95, 582-591.
- Davis, A., Drexler, J.W., Ruby, M.V., Nicholson, A., Micromineralogy of Mine wastes in relation to lead bioavailability, Butte, Montana. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27, 1415-1425.
- Davis, A., Ruby, M.V., Bergstrom, P.D., Bioavailability of Arsenic and Lead in soils from the Butte, Montana, Mining District. *Environmental Science and Technology*, 1992, Vol 26, 461- 468.
- Deneele, D., 2002. Caractérisation, simulations expérimentales et thermodynamiques de l'altération de déchets vitreux : les scories de première fusion de plomb et de zinc. Thèse de l'Université de Lille 1.
- Dodd, J., Large, D.J., Fortey, N.J., Milodowski, A.E., Kemp, S., 2000. A petrographic investigation of two sequential extraction techniques applied to anaerobic canal bed mud. *Environmental Geochemistry Health*, 22, 281–296.
- Eary, L.E., 1999. Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Applied Geochemistry*, 14, 963–987.
- EN 12457, 2002. Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues
- **Partie 2 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité)**
 - Partie 3 : essai en bûchée double avec un rapport liquide-solide de 2 l/kg et de 8 l/kg pour des matériaux à forte teneur en solides et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité)
- Ettler, V., Johan, Z., Touray, J.C., Jelinek, E., 2000. Zinc partitioning between glass and silicate phases in historical and modern lead-zinc metallurgical slags from the Příbram district, Czech Republic. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Série IIa : Sciences de la Terre et des Planètes*, 331, 245-250.
- Ettler, V., Mihaljevic, M., Touray, J.C., Pinatone, P., 2002. Leaching of polished sections: an integrated approach for studying the liberation of heavy metals from lead-zinc metallurgical slags. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 173, 161-169.
- Ettler, V., Johan, Z., Hradil, D., 2003. Natural alteration products of sulphide mattes from primary lead smelting. *Compte Rendus Géoscience*, 335, 1013-1020.
- EU-VRAR (Pb). Lead Development Association International. 2008. Voluntary risk assessment of lead and its compounds CAS No.: 7439-92-1; 1317-36-8; 1314-41-6; 69011-06-9; 12036-76-9; 12202-17-4; 12065-90-1072-35-1; 12578-12-0; 12141-20-7; 90268-59-0; 1319-46-6; 62229-08-7.
- Gaboreau, S., Vieillard, P., 2004. Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 68, 3307–3316.
- Gee, C., Ramsey, M.H., Maskall, J., Thornton, I., 1997. Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilization of lead. *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 249-257.
- Jambor, J.L., 1999. Nomenclature of the alunite group. *The Canadian Mineralogist*, 37, 1323-1341.
- Kersten, M., Förstner, U., 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology*, 18, 4-5, 121–130.

- Kierczak, J., Neel, C., Aleksander-Kwaterczak, U., Helios-Rybicka, E., Bril, H., Puziewicz, J., 2008. Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach. *Chemosphere*, 73, 2008, 776–784.
- Kucha, H., Martens, A., Ottenburgs, De Vos, W., Viaene, W., 1996. Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environment behavior at Plombières, Belgium. *Environmental Geology*, 27, 1-15.
- Lottermoser, B.G., 2002. Mobilization of heavy metals from historical smelting slags dumps, north Queensland, Australia. *Mineralogical Magazine*, 66, 475-490.
- Lottermoser, B.G., 2005. Evaporative mineral precipitates from a historical slag dump, Rio Tinto, Spain. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, 181, 183-190.
- Négroni, J.M., 1981. Le District Plombo-zincifère de Pontgibaud : Aperçu historique. *Revue de Science Naturelle d'Auvergne*, 47, 17-26.
- Périchaud, J.J., 1970. Les gisements métalliques du district à antimoine de Brioude-Massiac. Thèse de l'Université de Clermont-Ferrand.
- Pring, A., Birch, W.D., Dawe, J., Taylor, M., Deliens, M., Walenta, K., 1995. Kintoreite, $PbFe_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$, a new mineral of the jarosire-alunite family, and lusungite discredited. *Mineralogical Magazine*, 59, 143-148.
- Rapport DDAF63 (2009). Arrêté préfectoral n° 4255bis/2009 portant interdiction de la pêche de poissons dans la rivière Dore en vue de la consommation.
- Roussel, C., Néel, C., Bril, H., 2000. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *The Science of the Total Environment*, 263, 209-219.
- Seigneur, N., 2007. Nano-structures et mécanismes d'altération d'un vitrifié issu de la métallurgie du plomb: similitudes et spécificités vis à vis de matériaux vitreux d'origine industrielle et naturelle. Thèse de l'Université de Lille.
- USEPA, 1994. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Method 1311, Solid Waste Characterization Manual SW-848, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Athens, Georgia, USA <<http://www.epa.gov>>.
- Vialaron, C., 1999. Un gisement célèbre en France, La mine d'antimoine de Daü. Lamastre, Ardèche, n°12.