

Influence du pH sur l'adsorption du fluor dans les sols volcaniques : mécanismes et quantités adsorbées

Présenté par Thibaud Laruelle

Promoteur: Prof. Pierre Delmelle (UCL/ELI/ELIE)

Lecteurs: Prof. Bruno Delvaux (UCL/ELI/ELIE)
Prof. Patrick Gerin (UCL/ELI/ELIM)



Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de Bioingénieur: chimie et bio-industries

Année académique 2018-2019

REMERCIEMENTS

Pour commencer, au terme de ce mémoire je tiens à remercier très sincèrement mon promoteur Pierre Delmelle, pour tous ses conseils constructifs et le temps qu'il a consacré pour mener à bien ce projet. Merci aussi de m'avoir permis de découvrir la science des sols qui pour moi en temps que bioingénieur chimiste, m'était inconnu. Merci également pour votre sympathie et votre disponibilité toute au long de l'année.

Mes remerciements vont aussi à Claudine Givron, Anne Iserentant pour votre aide quotidienne au laboratoire. Merci aussi pour vos bons conseils, votre enthousiasme et le temps que vous avez consacré aux nombreuses analyses que vous avez effectuées à mes côtés. Merci aussi à Hélène Dailly pour le temps consacré aux analyses d'HPLC et au traitement des données.

Ma reconnaissance ira aussi à vous Messieurs Patrick Gerin et Bruno Delvaux d'avoir accepté de faire partie de mon jury de mémoire et de l'intérêt que vous y porté.

Je n'oublierai pas non plus le reste de l'équipe du labo sol, pour leur accueil et leur sympathie.

Enfin et surtout, mes parents et mes frères, qui tout au long de mes études m'ont encouragé sans limite et ont cru dans mes compétences. Je leur dois certainement une partie de ma réussite.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	1
TABLE DES FIGURES.....	4
TABLE DES TABLEAUX.....	6
CHAPITRE 1: INTRODUCTION	7
CHAPITRE 2: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	8
2.1. LE FLUOR.....	8
2.2. LES SOURCES DE FLUOR.....	8
2.2.1 Sources naturelles	9
2.2.2 Sources anthropiques	10
2.3. EFFETS NEFASTES DES EMISSIONS DE FLUOR DANS L'ENVIRONNEMENT.....	11
2.3.1 Les régions impactées par les émissions de fluor.....	11
2.3.2 Impacts du fluor sur la végétation.....	12
2.3.3 Impacts du fluor sur la santé des animaux.....	12
2.3.4 Impacts du fluor sur la santé humaine	13
2.4. LES SOLS VOLCANIQUES.....	14
2.4.1 Distribution géographique	14
2.4.2 Minéralogie	15
2.4.3 Propriété physico-chimiques.....	17
2.5. RETENTION ET MOBILISATION DU FLUORURE DANS LES SOLS.....	20
2.5.1 Précipitation du fluorure dans les sols	21
2.5.2 Caractéristiques de surface des minéraux	22
2.5.3 L'adsorption spécifique du fluor sur des minéraux purs	26
2.5.4 L'adsorption spécifique du fluor sur des sols	30
2.5.5 Le formalisme de l'adsorption du fluor	31
CHAPITRE 3: MATÉRIELS ET MÉTHODES	33
3.1. LES SOLS VOLCANIQUES ETUDIÉS	33
3.2. DOSAGE DES IONS FLUORURE A L'ELECTRODE SPECIFIQUE.....	33
3.3. DETERMINATION DES ENVELOPPES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DU FLUORURE.....	34
3.4. SYNTHÈSE DE FERRIHYDRITE	35
3.5. DETERMINATION DU pH_0 DES SOLS VOLCANIQUES	35
3.6. DOSAGE PAR HPLC DE L'ACÉTATE ADSORBÉ	36
3.6.1 Courbe de calibration.....	36
3.6.2 Préparation de l'échantillon sur le surnageant	36
3.7. DOSAGE PAR ICP AES DES CATIONS SI, AL ET FE LIBÈRE PAR LES SOLS.....	37
3.8. DOSAGE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE DES ANIONS SO_4^{2-} LIBÈRES	37
CHAPITRE 4: RÉSULTATS.....	38

4.1. ENVELOPPE D'ADSORPTION DE FLUOR SUR LES SOLS VOLCANIQUES	38
4.2. ENVELOPPE D'ADSORPTION DE FLUOR SUR LES MINERAUX SYNTHETIQUES	40
4.3. ENVELOPPE DE LIBERATION DU FLUOR	41
4.4. RESULTATS DU DOSAGE DE L'ACETATE PAR HPLC	41
4.5. DETERMINATION DU pH_0 DES SOLS VOLCANIQUES	43
4.6. DOSAGE DES CATIONS SI, AL ET FE LIBERES PAR LES SOLS	45
4.7. DOSAGE DES SULFATES LIBERES PAR LES SOLS	47
CHAPITRE 5: DISCUSSION	49
5.1. ADSORPTION DU FLUOR SUR LES MINERAUX PURS	49
5.1.1 Hématite et Goethite	49
5.1.2 Ferrihydrite	50
5.1.3 Allophanes	51
5.2. ADSORPTION DU FLUOR SUR LES SOLS VOLCANIQUES.....	52
5.2.1 Influence des teneurs en allophane et ferrihydrite du sol	53
5.2.2 Influence du pH_0 du sol.....	53
5.2.3 Influence de la spéciation du fluor en solution	55
5.2.4 Influence de la teneur initiale en fluor adsorbé du sol	57
5.2.5 Influence de la teneur initiale en sulfate adsorbé du sol	58
5.3. COMPETITION ENTRE LE FLUORURE ET L'ACETATE	59
CHAPITRE 6: CONCLUSION	60
CHAPITRE 7: BIBLIOGRAPHIE	61
CHAPITRE 8: ANNEXES.....	71

TABLE DES FIGURES

Figure 1: Représentation du cycle hydrogéochimique du fluor.....	8
Figure 2: Carte du monde représentant la probabilité de présence d'eau contaminée au fluor.	12
Figure 3: Symptôme de fluorose dentaire chez un jeune buffle.	13
Figure 4: Distribution globale des éruptions de ces 10 000 dernières années répertoriées dans le VOTW 4.1. Catégorisé par couleur en fonction de leur VEI.....	14
Figure 5: Processus d'andosolisation.	15
Figure 6: Comportement de la surface de l'hématite en fonction du pH.....	19
Figure 7: La solubilité de minéraux contenant du fluor en fonction du pH.....	22
Figure 8: a) Représentation schématique d'un défaut lié à la présence d'un pore à la surface d'un allophane. b) l'impact du pH sur la charge variable de surface.....	23
Figure 9: a) molécule d'eau et b) Groupement hydroxyles présent à la surface d'oxydes et hydroxydes de métaux, les argiles et les silicates amorphes. Où M correspond à un cation métallique.....	24
Figure 10: Représentation schématique de l'adsorption spécifique et non spécifique d'un ion..	25
Figure 11: Principe de l'échange de ligand impliquant un ion fluorure sur une surface d'oxyde (M= cation à la surface du cristal).	26
Figure 12: Enveloppe d'adsorption de fluorure, de phosphate et de silicate sur de la goethite (SA de $32\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Les flèches indiquent le pKa correspondant aux différents acides conjugués aux anions : a pour l'HF, b et d pour la seconde et la troisième dissociation de H_3PO_4 et c pour H_4SiO_4	27
Figure 13: Titration potentiométrique de la goethite mettant en relation le pH et la quantité de charge de surface en excès. (° titrage réalisé en présence de Cl^- (1mol.l^{-1}), Δ titrage réalisé en présence de Cl^- (1mol.l^{-1}) et d' SiO_4^{4-} (69ppm) et \square titrage réalisé en présence de Cl^- (1mol.l^{-1}) et de F^- (60ppm).....	28
Figure 14: Représentation d'une isotherme de Freundlich (a) et d'une isotherme de Langmuir (b)	32
Figure 15: Enveloppes d'adsorption de fluor sur les sols VI7-A, VI11-A, EU5-A, EU12-A1 , TUR-2S-B/C, TUR-3S-B, ICEL3-A et EYJ-S41-A.	39

Figure 16: Enveloppes d'adsorption de fluor sur de la ferrihydrite, des allophanes et un mélange hématisite+goethite tous synthétiques.	40
Figure 17: Enveloppes de libération de fluor des sols VI7-A et EU5-A.	41
Figure 18: Proportion d'acétate en excès après équilibrage par rapport à la quantité d'acétate présente dans le tampon avant équilibrage, obtenue par mesure sur le surnageant du sol ICEL3-A (a) et sur le surnageant du mélange synthétique d'hématite+goethite (b)	42
Figure 19: Titrage potentiométrique (au CaCl_2 0,05 et 2 mol.l ⁻¹) permettant la détermination des p _H des sols VI7-A, VII1-A, EU5-A, EU12-A1 , TUR-2S-B/C, TUR-3S-B et EYJ-S41-A.....	44
Figure 20: Quantité de cation Si, Al et Fe libérés des sols VI7-A, VII1-A, EU5-A, EU12-A1 , TUR-2S-B/C, TUR-3S-B et ICEL3-A équilibré en présence d'ions fluor et des sols VI7-A et EU5-A équilibré en absence d'ions fluor.....	46
Figure 21: Quantité de sulfates libérés des sols VI7-A, VII1-A, EU12-A1, EU5-A, TUR-2S-B/C, TUR-3S-B, ICEL3-A équilibrés en présence d'ions fluors et des sols VI7-A et EU5-A équilibrés en absence d'ions fluor.....	48
Figure 22: Spéciation du fluor en fonction du pH dans la solution d'équilibrage du sol VI7-A et du sol ICEL3-A.....	56

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1: Estimation des émissions naturelles et industrielles globales en fluor. a. sous forme gazeuse, b. sous forme particulaires et c. total.....	8
Tableau 2: Propriétés générales des sols étudiés (n. m. = non mesuré ; 1 = extrait à l'oxalate d'ammonium ; a calculé sur base de l'équation [1] et b calculé sur base de l'équation [4]).	33
Tableau 3: Valeurs de pH ₀ pour les sols VI7-A, EU12-A1, TUR-2S-B/C, TUR-3S-B, EY-S41-A1.....	43

Chapitre 1: Introduction

Omni présent dans notre environnement, le fluor est essentiel au développement des animaux et des humains. Cependant en dose trop importante, le fluor est toxique et entraîne la fluorose dentaire et squelettique, deux maladies douloureuses et invalidantes. Les eaux souterraines sont une importante source d'eau potable dans le monde, celles-ci peuvent se charger de manière excessive en fluor, les rendant impropres à la consommation. Hors l'eau est la principale source de fluor pour l'Homme [1].

Le fluor peut être libéré par différents phénomènes naturels et anthropiques. Une des sources naturelles dominantes de fluor dans notre environnement correspond au volcanisme [2]. En effet, les volcans émettent du fluor de manière chronique par le dégazage passif et de manière ponctuelle lors des éruptions [3]. Le fluor est émis sous forme de fluorure d'hydrogène gazeux et sous forme d'ions fluorure adsorbés à la surface des cendres émises [4]. Ces gaz et ces cendres vont avant tout entrer en interaction avec les sols situés à proximité des volcans. Ces sols volcaniques très fertiles sont des terres nourricières pour les populations locales [5].

De nombreuses études ont traité les mécanismes impliqués dans la rétention et la lixiviation du fluor sur des minéraux synthétiques et dans certains sols. Les connaissances scientifiques sur les mécanismes impliqués dans les sols volcaniques en particulier, ne sont quant à elles que superficielles. Étant donné leur localisation à risque, il est capital que le monde scientifique s'intéresse aux paramètres impactant la rétention des ions fluorures dans ces sols. Ceci permettrait de mieux comprendre quels paramètres chimiques et pédologiques impactent la quantité de fluor retenu et de celle libérée dans les eaux consommées par les populations locales.

Il a été démontré par le passé, que le pH et la composition minéralogique en minéraux faiblement cristallins et amorphes, sont deux paramètres fondamentaux dans la rétention des ions fluorures [6], [7]. C'est pourquoi l'étude de l'influence du pH, dans le contexte des sols volcaniques est au cœur de la recherche présentée dans ce mémoire.

Chapitre 2: Revue Bibliographique

2.1. Le fluor

Le fluor est un halogénure qui de par sa petite taille et sa très forte électronégativité (+2,85V) est l'élément le plus réactif du tableau périodique. Ainsi, le fluor à l'état naturel existe essentiellement sous forme anionique, F^- (nombre d'oxydation -1) dans des composés inorganiques (sels, HF, SiF_4 , etc.) ou organiques (p.ex. : les composés fluorocarbonés) [8]. Les émissions de fluor dans l'environnement sont d'origines naturelles et anthropiques. Le volcanisme est la source majeure (Tableau 1).

Tableau 1: Estimation des émissions naturelles et industrielles globales en fluor. a. sous forme gazeuse, b. sous forme particulaire et c. total. Sources : [2] et [9].

Source d'émission	Flux annuel de fluor sous forme particulaire et gazeux vers l'atmosphère (Tg. An ⁻¹)
Volcanisme globale	0,06-6 ^a
Sels marins des océans	0,02 ^b
Combustion de la matière organique	0,04-0,015 ^b
Industrielle globale	0,050-0,15 ^c

2.2. Les sources de fluor

Le fluor est un élément très présent dans la croûte terrestre, il peut être répandu dans l'environnement via des mécanismes naturels, mais aussi par l'action de l'Homme (Figure 1). Ces différentes sources de fluor sont décrites dans cette section.

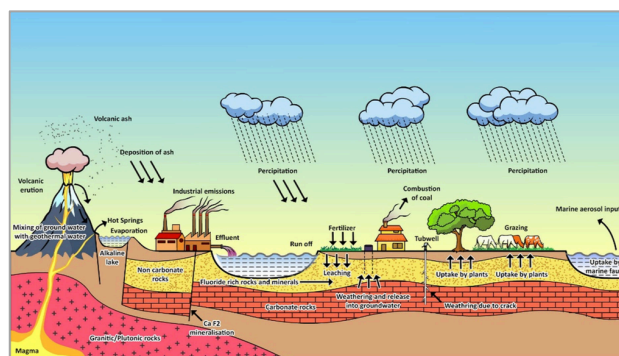


Figure 1: Représentation du cycle hydrogéochimique du fluor. Source : [10].

2.2.1 Sources naturelles

Le fluor est le 13^{ème} élément le plus abondant sur terre ; il représente 0,06-0,09% de la masse de la croûte terrestre. Les principaux réservoirs de fluor sur Terre sont les roches sédimentaires et ignées, les sédiments océaniques, les eaux océaniques et les sols [11]. Les minéraux principaux qui contiennent du fluor sont la fluorite (CaF_2), la cryolite (Na_3AlF_6) et la fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) [7], [12]. Cependant, on retrouve le fluor dans plus de 100 minéraux différents [13].

Le fluor est libéré naturellement dans l'environnement principalement au travers de trois processus : (i) la météorisation chimique des roches, (ii) le dégazage volcanique, et (iii) l'émission d'aérosols marins [8], [11], [1]. Récemment, une quatrième source significative de fluor a été identifiée, il s'agit de la combustion de la végétation [9].

Les réactions de dissolution et d'hydrolyse des minéraux fluorés présents dans les roches sédimentaires et les roches ignées volcaniques sont la première source de fluor [14], [10]. Les flux de F générés par ces réactions sont conditionnés par le climat, la nature des minéraux fluorés et les conditions physico-chimiques locales, en particulier l'acidité [15], [10]. La météorisation chimique est favorisée dans les régions chaudes et humides, par exemple sous les tropiques [16]. Par ailleurs, la solubilité des minéraux qui renferment du fluor varie. Ainsi, certains minéraux tel que la *cryolite* sont rapidement dissous. Par contre, la fluoroapatite et la *fluorite* sont moins solubles. C'est également le cas de la fluorophogopite ($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}\text{F}_2$) en conditions de pH alcalin [1].

L'activité volcanique et hydrothermale est une autre source importante d'émission de fluor dans l'environnement. Les gaz issus du dégazage des composés volatils présents dans les magmas sont largement dominés par la vapeur d'eau (>90 % en volume). Le dioxyde de carbone (CO_2) est le deuxième composé le plus abondant, viennent ensuite le dioxyde de soufre (SO_2), l'acide chlorhydrique (HCl) et, dans une moindre mesure, l'acide fluorhydrique (HF). Lors d'une éruption volcanique, environ 20% de la quantité totale de fluor présent dans le magma peuvent être libérés. L'essentiel du fluor magmatique est piégé dans les minéraux formés lors du refroidissement du magma. Les émissions volcaniques libèrent environ 0,06 à 6 Tg F an^{-1} dans l'atmosphère [3], [2].

La production d'aérosols à la surface des océans est une autre source naturelle de fluor (principalement présent sous la forme de MgF_2 et de F^- [14]). La concentration en F^- de l'eau de mer est 0,0014%, soit 13 500 fois moins que la concentration en ion chlorure (Cl^-). Sur base de l'émission annuelle de 600 Tg de Cl^- sous formes d'aérosols dans l'atmosphère, on estime que 0,02 Tg an^{-1} de fluor (sous forme particulaire) sont également émis. En général, les aérosols marins sont de tailles relativement importantes et ceux-ci sont déposés rapidement à proximité de leur lieu d'émission [9], [17].

La combustion de matières organiques est une autre source de fluor pour l'atmosphère. La quantité de fluor émise annuellement (0,076Tg $F an^{-1}$) est plus de trois fois supérieure aux émissions générées par les aérosols marins. Les plantes ont en effet tendance à accumuler le fluor. Le fluor accumulé dans les végétaux est réémis dans l'atmosphère lors de la combustion de la biomasse sous forme particulaire. Les aérosols ainsi formés ont typiquement une taille inférieure à celle des aérosols marins. Ils peuvent donc être transportés sur de plus grandes distances [9].

2.2.2 Sources anthropiques

A côté des sources naturelles de fluor, divers procédés industriels émettent du fluor dans l'environnement. Une première source anthropique de fluor est la production et l'utilisation d'engrais phosphatés. La fabrication de l'engrais à partir du minerai phosphaté est associée à l'émission de gaz fluorés, comme l'HF et le tétrafluorure de silicium (SiF_4) [18]. Par ailleurs, le fluor résiduel présent dans le produit fini peut être libéré dans les sols par dissolution chimique [1]. Pour exemple, l'addition de 10- 30 kg $P.ha^{-1}$ sous forme de fertilisant « single super phosphate » (SSP) entraîne une accumulation de 2 – 5 kg $F.ha^{-1}$. Ce fluor étant bien retenu par les sols, va s'accumuler année après année dans les premiers centimètres de sol. Le bétail peut alors ingérer de forte quantité de F par ingestion de sol (mais aussi par l'ingestion de fertilisant non dissous) [19]. La production d'aluminium est une autre source importante d'émissions fluorées. En effet, le procédé nécessite la dissolution de l'alumine (Al_2O_3) dans un mélange de cryolite (Na_3AlF_6) et de fluorure d'aluminium (AlF_3) [20] [21]. Environ 20 à 35 grammes de fluor, sous formes gazeuse (HF et SiF_4) et particulaire (NaF et AlF_3) par kg d'Al sont ainsi libérés [11], [18]. Dans le secteur de la construction, la production de briques, et dans une moindre mesure du ciment, est aussi à l'origine du relargage de gaz fluorés dans l'atmosphère [13], [18]. La présence de fluor dans l'argile servant à la fabrication des briques est responsable de ces émissions (85% du fluor présent dans l'argile est émis lors de la

combustion) [22]. La combustion du charbon représente également une source importante d'émanations de fluor. On retrouve le fluor dans des inclusions minérales associées au minerai de charbon. Lors de la combustion, 50% du fluor piégé est libéré sous forme d'HF [11], [13]. Avant les années 90, l'industrie pétrolière utilisait l'HF comme catalyseur pour la production de certains hydrocarbures ramifiés. Il en résultait des émissions significatives de HF. Le secteur s'est tourné depuis vers des catalyseurs solides pour des raisons de toxicité et de corrosion, et il est aujourd'hui une source marginale de fluor [11], [23].

2.3. Effets néfastes des émissions de fluor dans l'environnement

Le fluor est un élément indispensable dans la constitution osseuse et dentaire des animaux et des humains. Il est nécessaire pour la calcification des os, l'activation de certaines enzymes, l'hématopoïèse et la fertilité. Cependant, en cas d'apport trop important, le fluor devient toxique et peut entraîner de sévères troubles de santé chez les plantes, les animaux et l'Homme [24].

2.3.1 Les régions impactées par les émissions de fluor

L'eau potable surtout, l'alimentation et les produits dentaires dans une moindre mesure sont des voies d'exposition de l'Homme au fluor. Les animaux quant à eux sont principalement en contact avec du fluor, via l'eau qu'ils consomment et via leur alimentation. Le fluor capté par les plantes vient principalement par l'eau absorbé par les plantes.

L'eau (potable pour l'Homme) est la voie principale d'exposition au fluor pour les plantes, les animaux et l'Homme [25]. La concentration en fluor dans les eaux est essentiellement dictée par des processus géochimiques liés à la solubilisation du fluor présent dans les roches. La fluorite (CaF_2) présente dans le basalte, le granite et le schiste est le principal minéral contrôlant la concentration en fluor dissous dans l'eau. Les eaux qui percolent au travers de roches riches en calcium sont typiquement pauvres en fluor [10] [24]. Les émissions anthropiques de fluor ont un impact local sur la qualité de l'eau. La Figure 2 montre la probabilité de présence d'eau contaminée en fluor à travers les différentes régions du monde. Les régions impactées par une eau concentrée en fluor sont les pays situés sur la ceinture de feu du Pacifique, situés le long du rift Est africain, les régions cratoniques d'Asie, d'Amérique du Nord et du Sud, le bassin sédimentaire situé au Sud de l'Amérique du Sud, la région frontalière entre le Mexique et les Etats Unis, le Moyen-Orient, l'Inde une partie de la Chine, etc. [26].

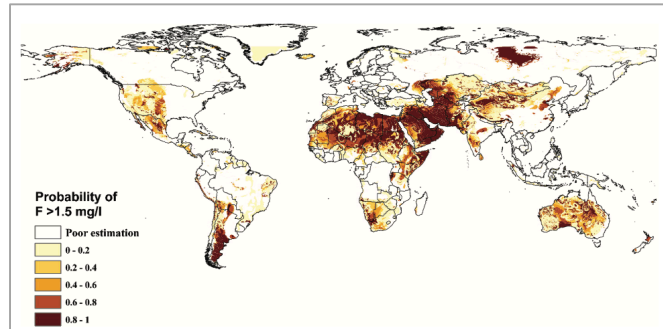


Figure 2: Carte du monde représentant la probabilité de présence d'eau contaminée au fluor. Sources : [27].

2.3.2 Impacts du fluor sur la végétation

Le prélèvement racinaire de fluor peut mener à son accumulation dans les tissus de la plante [24]. Le fluor peut être prélevé sous forme d'ions fluorures, de complexes fluorés ou encore d'acide fluorhydrique. Ces espèces ayant des capacités d'imprégnation des plantes différentes ($F^- < \text{Complexes} < HF$), le type d'espèce au contact des racines impacte les risques de toxicité auxquels sont soumis les plantes [11]. Le pH de la solution du sol dictera la forme chimique prédominante. Le fluor étant typiquement fortement retenu par les constituants minéraux du sol, la quantité de fluor captée par les plantes n'est pas directement proportionnelle à la teneur en fluor du sol. Le potentiel toxique de fluor pour la plante dépend donc également des propriétés physico-chimiques et minéralogiques du sol [24]. Tel que le pH, le type de sol, la teneur en Calcium (Ca), phosphate et en matière organique [19].

Le caractère toxique du fluor vis-à-vis des plantes diffère ; certaines plantes étant plus tolérantes que d'autres. Par exemple, certaines espèces végétales montrent des concentrations en fluor totales excédant les $4000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. D'autres, par contre, présentent des signes de toxicité pour des concentrations en fluor totales inférieures à $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Le niveau de phytotoxicité du fluor est donc conditionné non seulement par les conditions environnementales, mais aussi par l'espèce et le stade de croissance de la plante [24] [9]. Les symptômes typiques de l'intoxication au fluor sont des brûlures au niveau des feuilles, une chlorose interveinal et une diminution de la floraison, le tout entraînant une perte des rendements des cultures [24].

2.3.3 Impacts du fluor sur la santé des animaux

L'ingestion d'eau et d'aliments contaminés sont les voies d'exposition principales au fluor pour le bétail. Les intoxications au fluor liées à l'eau prédominent. En général, le fourrage et l'ingestion de sol sont des sources minoritaires de fluor, excepté parfois dans les régions qui

sont soumises épisodiquement à des dépôts de cendres et de gaz volcaniques enrichis en fluor. Les compléments alimentaires produits à partir d'os peuvent aussi constituer une source non négligeable de fluor pour les animaux [24].

Une fois ingéré, le fluor va être capté et pénétrer l'organisme au niveau de l'estomac et du petit intestin. Le fluor se concentre dans les tissus mous, entraînant des dysfonctionnements métaboliques. Aux concentrations élevées, ceux-ci peuvent conduire à la mort de l'animal. Le fluor s'accumule aussi dans les os et les dents ; la concentration en fluor de ces tissus peut devenir 40 fois supérieure à la normale. Ceci va donner lieu à la fluorose dentaire ; le stade plus avancé étant la fluorose squelettique. Les symptômes liés à la fluorose sont l'apparition de taches brunes (Figure 3) et la dégradation des dents et des déformations squelettiques plus ou moins importantes. Chez l'animal, ces symptômes se traduisent par une diminution de l'alimentation et de l'abreuvement, une perte de poids et un déclin de la production laitière. Les plus jeunes individus souffrent d'un mauvais développement dentaire et d'un ramollissement de l'émail [28] [24]. Pour la plupart des mammifères, la dose létale de fluor est $>100\mu\text{g F} \cdot \text{g}^{-1}$ de masse corporelle. Pour des doses inférieures ($<100\mu\text{g F} \cdot \text{g}^{-1}$), la toxicité du fluor va dépendre de la durée d'exposition, de sa biodisponibilité ($\text{CaF}_2 < \text{NaF}$) [29].

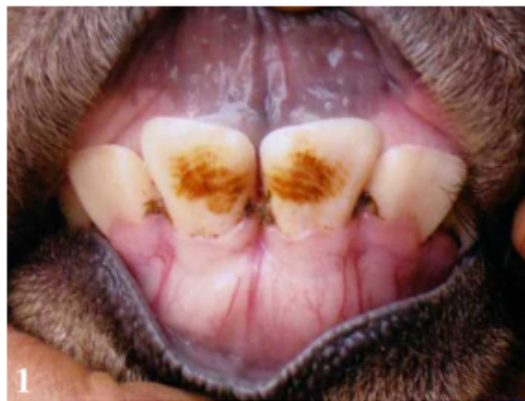


Figure 3: Symptôme de fluorose dentaire chez un jeune buffle. Source : [28].

2.3.4 Impacts du fluor sur la santé humaine

La source d'exposition principale de fluor pour l'Homme est l'ingestion d'eau potable. Dans de rares cas, le thé et des légumes contaminés peuvent également être une source de fluor [30]. L'organisation mondiale de la santé (OMS) a fixé une teneur maximale en fluor dans l'eau potable à $1,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Au-dessus de cette concentration, l'absorption régulière d'eau peut

conduire au développement de la fluorose dentaire [1]. Des études ont montré que 200 millions de personnes à travers 25 pays sont surexposés au fluor [31], [32].

A des concentrations en fluor de l'ordre de $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ou plus, le risque de fluorose squelettique devient important. Les premiers signes de cette maladie sont une diminution de la souplesse articulaire, une calcification des articulations et une déformation osseuse [1], [28].

2.4. Les sols volcaniques

Les sols volcaniques se forment sur les produits des éruptions volcaniques ; il s'agit en grande majorité de dépôts de pyroclastes. On les retrouve dans les régions volcaniques actives et ils peuvent donc être soumis à des apports importants de fluor via les dépôts de gaz et de cendres volcaniques [33], [34]. Dans cette section, nous présentons les caractéristiques principales des sols volcaniques.

2.4.1 Distribution géographique

La présence de sols volcaniques est associée aux régions présentant une activité volcanique récente. La plupart des volcans actifs sont situés sur la ceinture de feu du Pacifique (Figure 4). Les sols volcaniques représentent environ 1% de la superficie terrestre et 60% de cette surface est située dans les régions tropicales [34]. Parmi les sols volcaniques, la plupart font partie du groupe taxonomique des Andosols [35]. Inversement, tous les Andosols ne sont pas d'origine volcanique.

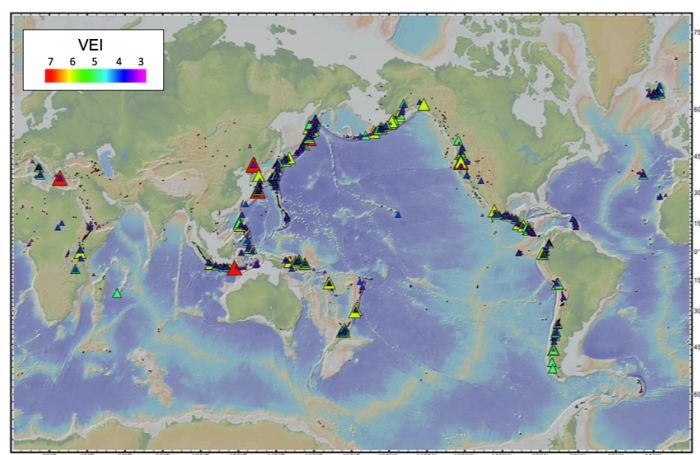


Figure 4: Distribution globale des éruptions de ces 10 000 dernières années répertoriées dans le VOTW 4.1. Catégorisé par couleur en fonction de leur VEI. Source : [36].

2.4.2 Minéralogie

Les minéraux secondaires des sols volcaniques sont principalement des minéraux faiblement cristallins et/ou amorphes. Ceci s'explique par la faible résistance à l'altération des verres volcaniques présents en grande quantité dans le matériau parental volcanique. L'altération rapide du verre aluminosilicaté entraîne la libération rapide de Si, d'Al et de Fe. La solution est alors sursaturée vis-à-vis de différents minéraux cristallins, entraînant la précipitation de phases minérales amorphes ou faiblement cristallines. Celles-ci comprennent typiquement les constituants allophaniques, la ferrihydrite et parfois la silice amorphe. Néanmoins, on pourra également rencontrer dans les sols volcaniques des minéraux argileux comme l'halloysite, la kaolinite et des smectites (vermiculite et montmorillonite). La composition minéralogique de ces sols va dépendre de trois facteurs : (1) la composition et la minéralogie du matériau parental, (2) les conditions physico-chimiques dans lesquelles se déroulent l'altération et (3) le stade de formation du sol [37]. La suite de cette section décrit les différents constituant colloïdaux majeurs présents dans les sols volcaniques :

Allophanes

Les allophanes ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [38] sont un large groupe d'aluminosilicates hydratés de composition chimique variable. Ceux-ci sont produits par coprécipitation de Si monomérique ou condensé en présence d'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Figure 5). De forme sphérique creuse et irrégulière, les allophanes ont une taille de 3,5 à 5 nm et présentent une grande surface spécifique, souvent comprise entre ~ 580 et $1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [37]. Le ratio atomique Al : Si des allophanes varie entre 1 : 1 et 2 : 1. Deux sous-groupes peuvent être distingués : les allophanes riches en Al et ceux riches en Si. Dans la nature, ce sont les allophanes « Al-rich » qui sont les plus fréquents. Ceci suggère qu'ils sont plus stables ou plus facilement synthétisés [39] [37].

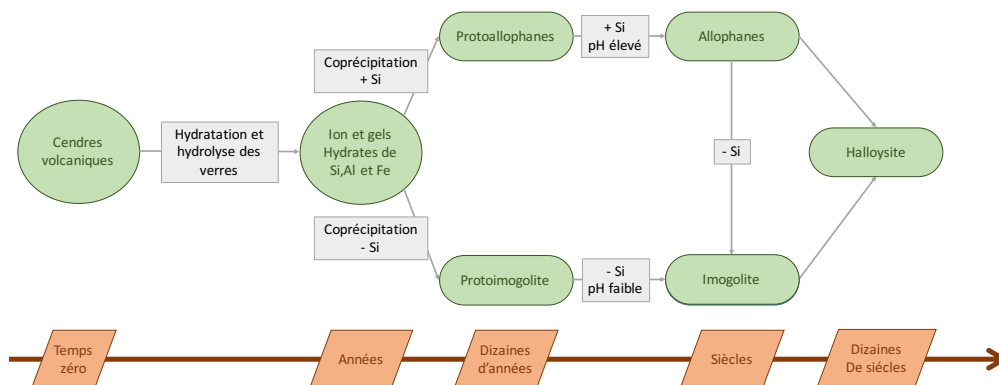


Figure 5: Processus d'andosolisation. Source : [35]

La teneur en allophanes d'un sol peut être estimée sur base des concentrations en Si et Al extraites par l'oxalate d'ammonium (Si_o et Al_o) et de la concentration en Al extraite au pyrophosphate (Al_p). Le taux d'allophanes est alors déterminé via l'équation suivante [40] :

$$allophane[\%] = \left(\frac{100}{y}\right) * Si_o \quad [1]$$

Où y correspond au pourcentage (massique) de Si dans les allophanes et x est le rapport atomique Al : Si :

$$y = -5.1 * x + 23.4 \quad [2]$$

$$x = \frac{Al_o - Al_p}{Si_o} \quad [3]$$

Imogolite

Les imogolites ($Al_2SiO_3(OH)_4$) [38] sont des minéraux aluminosilicatés hydratés présentant une structure cristalline à courte distance. Ces minéraux en forme de tubes creux de quelques μm présentent de nombreuses caractéristiques chimiques identiques à celles des allophanes. Les allophanes de type Al-rich présentent une composition chimique et une structure atomique à l'échelle locale similaires à celles trouvées pour les imogolites [37].

Halloysite et kaolinite

L'halloysite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ avec $n=0$ ou 2) est le minéral argileux dominant dans les environnements riches en Si. Cet aluminosilicate 1 : 1 cristallin présente une large gamme de morphologies, les formes tubulaires et sphériques sont les plus fréquentes[37]. L'halloysite peut précipiter directement à partir de la solution du sol. Si les conditions pédoclimatiques le permettent, l'halloysite peut aussi être le produit de la resilification des allophanes [41].

La kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ avec $n=0$ ou 2) est un phyllosilicate ayant une relativement faible surface spécifique (5 à $39 m^2 .g$). Ce minéral est constitué des feuillets gibbsitiques (Al-(OH)-Al) et de feuillets siloxanes (Si-O-Si). Ces deux feuillets sont liés entre eux par un atome d'oxygène entre un atome d'Al (du feuillet gibbsitique) et un atome de Si (du feuillet siloxane). En bordure de particules, la rupture des liaisons du cristal entraîne la formation de groupement aluminol (Al-(OH)) et silanol (Si-(OH)). Ces groupements très réactifs sont les sites porteurs de charges variables de la kaolinite [42].

Oxyhydroxydes de Fe non cristallins

La majorité de oxydes de Fe dans les sols volcaniques sont des oxyhydroxydes. Les oxyhydroxydes de Fe ont généralement la forme de petites particules (2 à 50 nm). L'oxyhydroxyde le plus présent dans les sols volcaniques est la ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). La ferrihydrite présente un arrangement cristallin sur de courtes distances et une surface spécifique importante (220 à 600 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [37], [43], [44].

La ferrihydrite dans les sols peut être dosée par extraction sélective à l'oxalate d'ammonium (Fe_0). La teneur en ferrihydrite est calculée selon [40] :

$$\text{ferrihydrite [\%]} = \%Fe_0 * 1,7 \quad [4]$$

Minéraux argileux 2 : 1

Ces silicates lamellaires sont les minéraux argileux dominant dans les Andosols non allophaniques. Parmi ces minéraux, on retrouve la chlorite qui n'est stable que dans des conditions de sols acides, à des pH d'environ 5 [45]. Différents mécanismes sont responsables de la présence d'argiles 2 : 1 dans les sols volcaniques, la dominance de l'un ou l'autre mécanisme dépend de l'environnement pédologique considéré [37]. Dans les premiers stades d'altération, les minéraux dominant parmi les silicates lamellaires sont la smectite, la vermiculite et les micas [45].

Les complexes organo-métalliques

Aux pH acides et en présence de fortes teneurs en matière organique, l'Al dans les sols volcaniques forme préférentiellement des complexes avec la matière organique. Ces complexes dominent la distribution de l'Al dans les horizons de surface organique [46]. En conséquence, les allophanes et l'imogolite ne peuvent s'y former car il n'y a pas suffisamment d'Al présent en solution que pour permettre la saturation. En général, les complexes organo-métalliques impliquant le Fe sont moins stables que les oxyhydroxydes de Fe [37], dès lors l'abondance de ces complexes sera typiquement moindre que celle des complexes organo-aluminique.

2.4.3 Propriété physico-chimiques

Les andosols possèdent un nombre important de propriétés physiques et chimiques uniques, celles-ci sont liées à la teneur élevée en minéraux non cristallins et en matière organique de ces sols. Parmi les propriétés physiques des sols volcaniques, on retrouve une faible densité ($0,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ voir moins). Cette faible densité des sols volcaniques est due à la présence des

minéraux amorphes ayant une forte porosité. C'est également dû à la teneur importante en humus, formant des agrégats poreux. La teneur élevée en humus est due à la stabilisation de ces composés par la formation de complexe stable avec l'Al [45]. Dans les sols volcaniques, les constituants ayant le plus grand impact sur la réactivité chimique de ces sols, sont : la matière organique, les minéraux à charge variable et la présence de Fe et d'Al « actifs » (c'est à dire des atomes d'Al et de Fe à la surface des minéraux secondaires qui sont réactifs). Les formes principales sous lesquelles les Fe et Al actifs existent dans les sols volcaniques sont les allophanes, les imogolites, la ferrihydrite et les complexes Al-humus [45].

Les charges variables sont des charges présentes à la surface des particules colloïdales du sol volcanique et dont le signe et la quantité changent en fonction du pH et de la concentration en électrolytes dans la solution [45]. En effet, ces charges de surface sont « créées » par l'adsorption d'ions présents en solution. Ceci n'est possible que si les concentrations de ces ions en solution est suffisante, d'où leur nom en anglais: *potential determining ions*. La charge nette de particules du sol correspond à la charge de l'ion adsorbé en excès.

L'effet du pH sur les charges variables de surface s'explique de la façon suivante : la diminution du pH de la solution en équilibre avec la surface est lié à l'augmentation de la concentration en proton dans la solution du sol. Ceci entraîne une protonation de sites basiques situés à la surface des particules colloïdales et la formation de charges positives. Au contraire, l'augmentation du pH liée à la diminution de la concentration en protons dans la solution équilibrée avec la surface entraîne une déprotonation des sites acides et la formation de charges négatives sur les sites de surface des particules colloïdales. Par exemple, l'hématite (Fe_2O_3) possède une surface hydroxylée qui présente des charges variables. En effet, au pH faible ses groupements hydroxyles sont protonés, la charge nette développée est positive. A l'inverse, aux pH élevés, les groupements hydroxyles sont déprotonés, la charge nette développée est alors négative. Il existe un pH pour lequel, le nombre de charges variables (∂_v) positives est égale au nombre de charges variables (∂_v) négatives, la charge nette est alors égale à zéro. Ce pH particulier, s'appelle le pH_0 [47]. L'impact du pH sur les charges variables de l'hématite est représenté à la Figure 6.

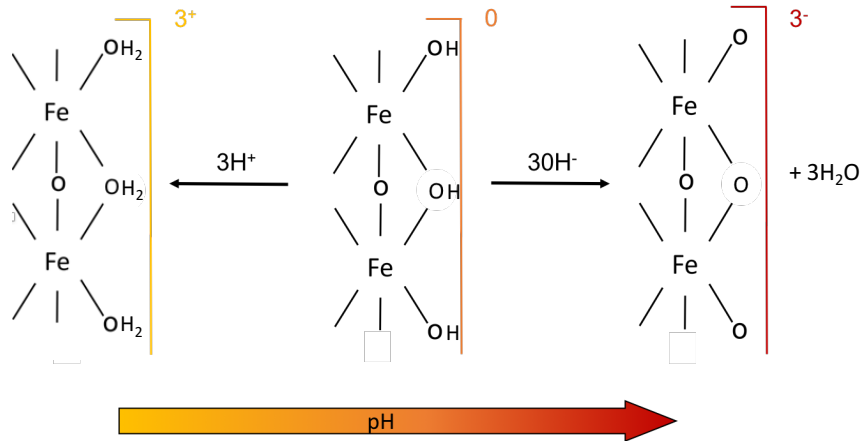


Figure 6: Comportement de la surface de l'hématite en fonction du pH. Source : [47].

Dans les sols volcaniques, les charges variables (∂_v) proviennent principalement des composés non cristallins et de la matière organique. Les composants contribuant aux charges négatives sont les allophanes et la chlorite, par la présence de site $-\text{SiO}^-$ et l'humus par la présence de groupes $-\text{COO}^-$ et $-\text{NH}^-$ principalement [48]. Le nombre de charges positives augmente avec la diminution du pH et/ou avec l'augmentation de la concentration en électrolyte dans la phase liquide en équilibre [45]. Les principaux composants contribuant aux charges positives sont les allophanes, les polymères d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ présents entre les feuillets des chlorites par la présence de site $=\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et la ferrihydrite par la présence de sites $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ [48]. La densité de ces charges variables de surface est décrite en fonction des différents paramètres qui l'impactent (pH et la concentration en électrolyte) par l'équation Gouvy-Chapman :

$$\partial_0 = \left(\frac{2nkT}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sinh 1,15z(pH_0 - pH) \quad [5]$$

Où ∂_0 correspond à la densité de charge de surface (esu.cm^{-2}), n concentration d'électrolyte (ion.cm^{-3}), k la constante de Boltzmann (j.K^{-1}), T la température absolue (K) et z la valence de l'électrolyte [48].

A côté des charges variables (∂_v) de surface, il existe des charges constantes (∂_p) de surface. Celles-ci sont dues à la présence de défauts dans le cristal du minéral. Par exemple la substitution isomorphe d'un atome de Si (valence 4) par un atome d'Al (valence 3) dans un silicate, entraîne un excès de charges négatives en surface. À l'inverse, la substitution d'un atome de Mg (valence 2) par un atome d'Al entraîne un excès de charges positives en surface.

Ces charges liées aux substitutions au sein du réseau cristallin ne sont pas influencées par le pH ou la concentration en électrolytes dans la solution du sol ; il s'agit de charges constantes de surface [47].

D'autres charges peuvent également se former à la surface des particules colloïdales par l'adsorption de complexes (∂_a), par la présence d'ions dans la couche diffuse (∂_d) [47]. La charge totale (∂_T) développée à la surface d'une particule colloïdale correspond à la somme des contributions de ces différents types de charges ($\partial_T = \partial_v + \partial_p + \partial_d + \partial_a$). A un certain pH, la charge totale de surface est nulle ($\partial_T=0$), ce pH est égal au PZC (point of zero charge). A des valeurs de pH inférieures au PZC, la charge totale de surface est négative et à des valeurs de pH supérieures au PZC, la charge totale de surface est positive. Ce pH n'est pas à confondre avec le pH_0 qui concerne uniquement les charges variables (∂_v) [49]. Pour un matériau ayant peu de substitutions isomorphiques le PZC et le pH_0 peuvent se superposer [50].

2.5. Retention et mobilisation du fluorure dans les sols

La teneur en fluor total d'un sol dépend fortement de la roche parentale dont il est issu. Dans la plupart des sols, celle-ci n'excède pas $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [19]. Cependant, les sols développés sur des roches sédimentaires phosphatées peuvent présenter des teneurs dix fois supérieures [24]. Les apports naturels ou anthropiques de composés fluorés, sous formes gazeuse et particulaire, vers le sol peuvent enrichir le sol en fluor de manière significative. On a recensé des concentrations totales en fluor à proximité de fonderie d'aluminium de l'ordre de 2 à 20 fois supérieure à la normale. En Nouvelle-Zélande, l'apport d'engrais phosphatés sur les sols de prairie sur de longues périodes est responsable de l'accumulation de fluor ; on mesure des concentrations en fluor total de l'ordre du 2 à 10 fois supérieure à la teneur naturelle [19]. Aux alentours d'un volcan actif au Nicaragua, la concentration en fluor total dans les sols atteint $4,98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [51]. En général, la teneur en fluorure labile dans un sol est 1 à 3 ordres de grandeurs plus faible que la teneur en fluor totale. Les concentrations en fluorures dissous dans la solution du sol ne sont que rarement mesurées, mais sont très faibles. Cronin (2000) rapporte qu'en solution, la concentration en fluorure dans la solution du sol ne représente qu'une faible proportion du fluor labile, avec une concentration généralement inférieure à $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ [6], [50].

Les constituants minéraux et organiques du sol permettent la rétention de nutriments essentiels pour la croissance des plantes. Ces constituants peuvent aussi interagir avec des composants

potentiellement toxiques, d'origine anthropique ou naturelle, présents dans la solution du sol. La rétention des substances en solution par les constituants du sol met en jeu des phénomènes interfaciaux solide-liquide. L'ion fluorure est une des espèces chimiques les plus fortement retenues dans les sols [7]. Les réactions qui expliquent le comportement du fluorure dans les sols sont des réactions de précipitation et d'adsorption. Si les premières sont relativement bien comprises, il n'en va pas de même des secondes. Les sections suivantes décrivent la précipitation et l'adsorption de fluorure dans les sols. L'emphase est placée sur les sols volcaniques qui font l'objet de ce mémoire.

2.5.1 Précipitation du fluorure dans les sols

Lorsque la concentration en fluorure dans la solution du sol atteint la saturation vis-à-vis d'une phase minérale, un précipité peut se former. Dans les sols, les ions fluorures peuvent être incorporés dans des minéraux tels que la fluorite (CaF_2 , $K_{sp} : 10^{-10,04}$), la cryolite (Na_3AlF_6 , $K_{sp} : 10^{-9,39}$), la fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $K_{sp} : 10^{-25}$) ou la muscovite ($\text{KAl}_2(\text{OH},\text{F})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$) [52], [14]. La précipitation de ces phases minérales contrôle alors la concentration de fluorure dans la solution du sol. La précipitation de fluorite est observée le plus souvent et est favorisée dans les sols calcaires, où l'ion Ca^{2+} est disponible en abondance et les pH sont alcalins. La fluorite et la cryolite sont plus solubles que la fluoroapatite. Dans la gamme de pH des eaux naturelles (pH 4-9) la cryolite et la fluorite présentent une faible variation de leur solubilité en fonction du pH (Figure 7). Ce n'est pas le cas de l'apatite qui, pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 7, présente une solubilité décroissante avec l'augmentation du pH. Au-delà de $\text{pH} > 10$, la solubilité de l'apatite augmente considérablement. Dans la gamme de pH considéré, la muscovite présente une forte variation de solubilité en fonction du pH. Pour les pH inférieurs à 6,5 sa solubilité diminue avec l'augmentation du pH. A l'inverse, pour les pH supérieurs à 6,5 la solubilité de la muscovite augmente avec l'augmentation du pH (Figure 7 , [52]).

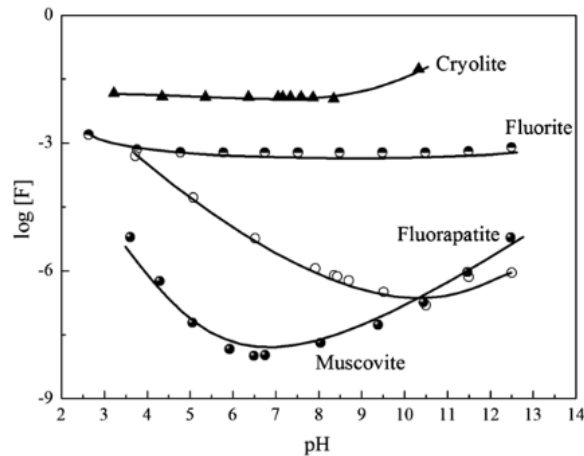


Figure 7: La solubilité de minéraux contenant du fluor en fonction du pH. Source : [50]

2.5.2 Caractéristiques de surface des minéraux

L'adsorption est un processus de surface *via* lequel des molécules présentes en solution (ou dans un gaz) sont retenues à la surface d'un solide par différents mécanismes physiques ou chimiques [52]. On distingue l'adsorption spécifique (chimique) de l'adsorption non spécifique (physique). Afin de différencier les deux types d'adsorption, la structure et réactivité des surfaces doivent être décrites. Nous nous concentrons ici sur les minéraux secondaires réactifs typiquement rencontrés dans les sols volcaniques.

Parmi les minéraux présents dans les sols volcaniques, on retrouve la ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Etant donné sa surface spécifique élevée et sa réactivité chimique, la ferrihydrite est un bon adsorbant en milieu aqueux. La surface présente des sites qui se forment en surface lors de la formation de la ferrihydrite, ces sites ont la particularité de présenter une coordination insaturée lorsqu'ils sont déhydroxylés. Lorsque ces sites sont occupés par une molécule d'eau (à basse température), ils induisent la transformation de la ferrihydrite en hématite (Fe_2O_3). Cependant, les molécules d'eau présentes à la surface peuvent être déplacées par l'adsorption (chimisorption) d'anions [53].

Les allophanes sont un autre type de constituant minéral souvent rencontré dans les sols volcaniques. Ces aluminosilicates sont souvent considérés comme amorphes, bien qu'ils présentent un ordre à courte distance. Les allophanes présentent une surface externe de type gibbsitique, qui peut être schématisée par des liaisons Al-OH-Al. Cependant, en surface, des liaisons sont cassées entraînant la formation de « défauts de forme » (voir Figure 8). La densité des défauts à la surface des allophanes est importante : un défaut tous les 650 \AA^2 . Ces défauts peuvent être protonés ou déprotonés en fonction du pH, créant ainsi la formation de sites portant

une charge électrique variable. Au pH inférieurs au PZC, les sites de surface se chargent positivement $^{+}(\text{OH}_2)\text{Al}(\text{OH}_2)$. Aux valeurs de pH supérieures au PZC, ces défauts se chargent négativement $(\text{OH})\text{Al}(\text{OH})^{-}$ (voir Figure 8). Cette propriété est responsable de la réactivité de surface des allophanes et de leur propension à retenir fortement les anions [54], [55].

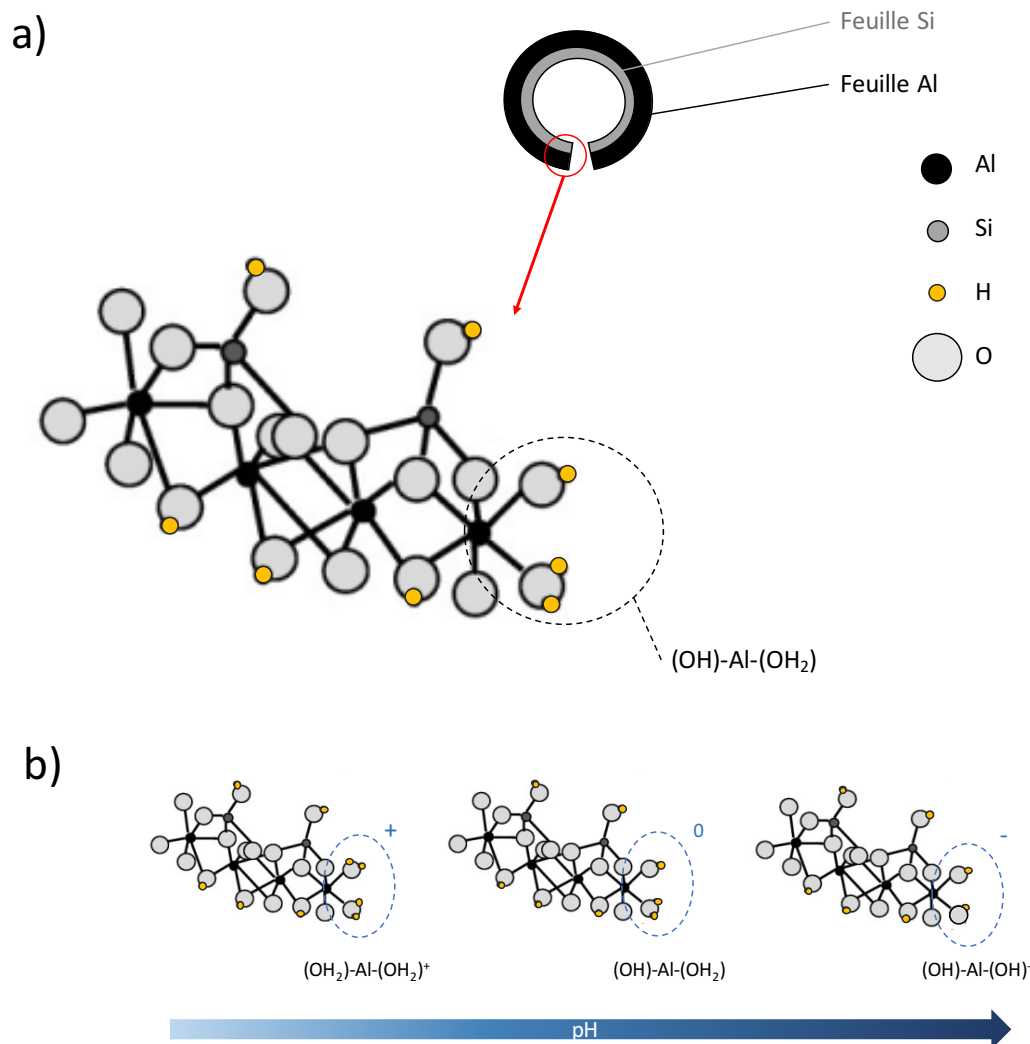


Figure 8: a) Représentation schématique d'un défaut lié à la présence d'un pore à la surface d'un allophane. b) l'impact du pH sur la charge variable de surface. Source : [56].

Pour les oxydes et hydroxydes de métaux (hématite, goéthite, gibbsite) présents dans les sols volcaniques, les minéraux argiles et la silice amorphe, les cations de la matrice (de charge 2+) sont entourés de quatre atomes d'oxygène avec lesquels ils partagent une demie charge positive. L'atome métallique entouré de quatre atomes d'oxygène est donc neutre. En surface, en raison de l'absence d'un atome d'oxygène, l'atome métallique devient chargé $\frac{1}{2}+$, ce qui le rend

instable. Ce déficit dans le nombre de coordination de l'atome confère à la surface du minéral une acidité de Lewis. La surface des (hydr)oxydes de métaux et des silicates (et des minéraux argileux) a tendance à s'hydrater en physisorbant des molécules d'eau d'abord, qui forment ensuite une couche de groupements hydroxyles par chimisorption dissociative des molécules d'eau. L'hydratation des atomes métalliques de surface permet l'augmentation du nombre de coordination de ces atomes afin de diminuer l'énergie de surface. Ce mécanisme d'hydratation est représenté à la Figure 9. Ce sont ces groupements hydroxyles de surface qui, en fonction du pH, vont former des charges de surfaces variables à la surface des minéraux (voir section 2.4.3) [47], [52], [57].

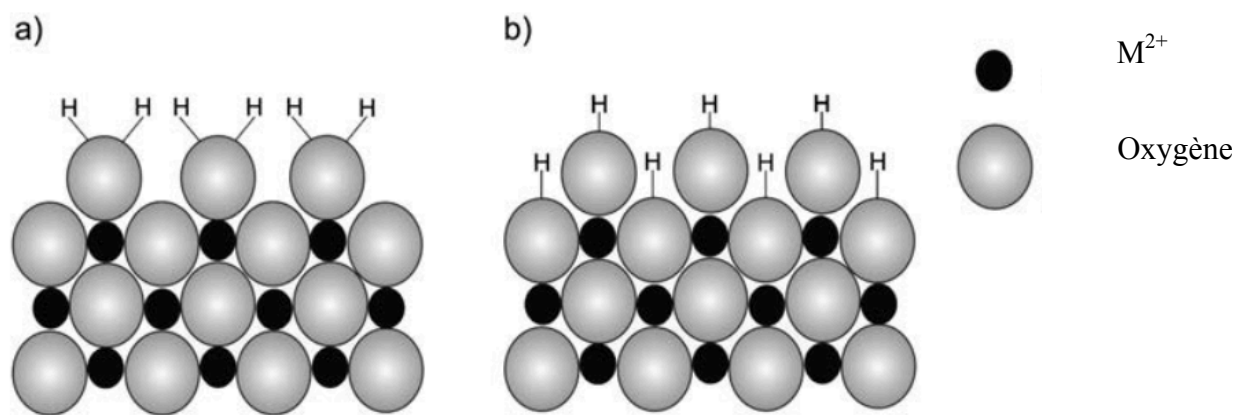


Figure 9: a) molécule d'eau et b) Groupement hydroxyles présent à la surface d'oxydes et hydroxydes de métaux, les argiles et les silicates amorphes. Où M correspond à un cation métallique. Source : [14].

Adsorption non spécifique

L'adsorption non spécifique d'ions correspond à de la physisorption dans laquelle des forces de faibles énergies de types électrostatiques et de Van Der Waals sont impliquées. Ces interactions permettent la rétention d'ions hydratés dans la solution du sol à proximité de la surface (Figure 10); il s'agit de la couche diffuse. La faible énergie de la liaison établie entre l'ion et la surface solide ne permet pas la déshydratation de l'ion (Figure 10). Plusieurs couches d'atomes peuvent être retenues dans la couche diffuse par ce type d'interaction [58].

Etant retenus sur les surfaces solides uniquement par des interactions électrostatiques, ces ions peuvent être échangés facilement avec d'autres ions de mêmes charges. Par exemple, le Cl⁻ et le NO₃⁻ ne sont pas spécifiquement adsorbés sur les oxydes. Leur présence dans la couche diffuse permet de contrebalancer les charges positives de surface. Ces anions sont « adsorbés » à la surface du minéral lorsque le pH de la solution est inférieur au PZC de ce dernier (la surface

est chargée positivement). Aux pH supérieurs au PZC, la surface se charge négativement et les anions sont repoussés par répulsions électrostatiques. L'adsorption non spécifique fait typiquement intervenir des anions issus d'acide fort [52], [57], [58]. La présence de charges variables dans les sols volcaniques rend l'adsorption non spécifique des anions dépendantes du pH.

Adsorption spécifique

L'adsorption spécifique d'ions implique la formation d'une liaison covalente entre l'ion et un cation de surface ; il s'agit de la chimisorption (Figure 10). L'adsorption spécifique est généralement non réversible. Le lien formé est spécifique, c'est à dire que l'adsorption ne peut se faire qu'entre deux éléments ayant la configuration électronique adéquate. Ceci implique la présence de sites d'adsorption spécifique à la surface du minéral. L'adsorption spécifique fait intervenir les anions issus d'acides conjugués faibles ou forts. Les ions adsorbés par adsorption spécifique sont généralement des oxyanions qui se lient à la surface en partageant un ou plusieurs atome(s) d'oxygène [59].

Dans certains cas d'adsorption spécifique, lorsque le lien formé est suffisamment fort, l'adsorption de l'anion peut se faire sur une surface neutre ou même chargée négativement [7], [52], [57], [58].

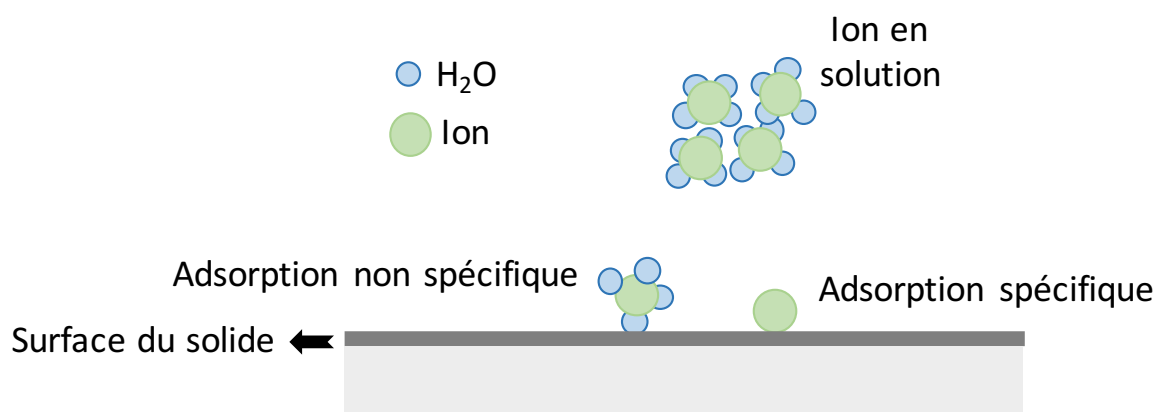


Figure 10: Représentation schématique de l'adsorption spécifique et non spécifique d'un ion. Source : [52].

Les anions spécifiquement adsorbés présentent une forte affinité pour les surfaces hydroxylées. Sur ce type de surface, ces anions vont déplacer le groupement hydroxyle fixé sur le cation. Il

s'agit de l'échange de ligand. Un exemple d'échange de ligand impliquant un ion fluorure et la surface d'un oxyde métallique est représenté à la Figure 11 [7], [52], [57].

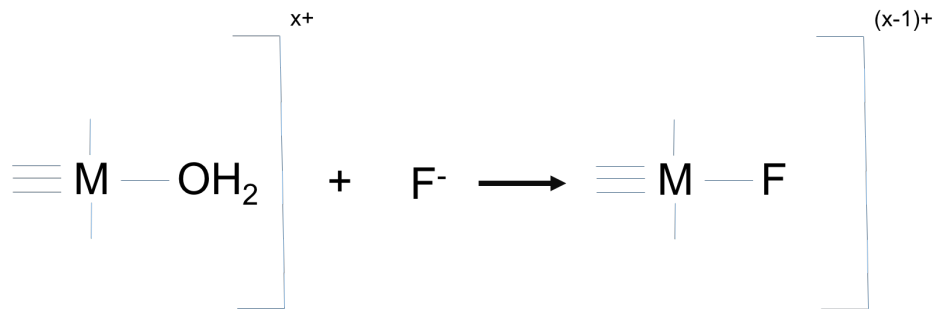


Figure 11: Principe de l'échange de ligand impliquant un ion fluorure sur une surface d'oxyde ($M =$ cation à la surface du cristal). Sources : [57], [60].

2.5.3 L'adsorption spécifique du fluor sur des minéraux purs

L'adsorption d'ions fluorures a été étudiée essentiellement sur des minéraux purs, notamment sur les (oxyhydr(oxydes) de fer (hématite et goethite) [61], l'hydroxyde d'aluminium (gibbsite et un précipité d'hydroxyde d'aluminium) [6], [61] et sur des argiles comme la kaolinite et l'halloysite [61]. Quelques mesures d'adsorption ont été également réalisées sur les allophanes [61].

Goethite

En fonction de la concentration en ions fluorures, l'adsorption des ions fluorures peut se faire sur deux types de sites présents à la surface des (hydr)oxydes de métaux. En faible concentration les ions fluorures vont s'échanger avec des groupements OH liés à un cation Fe. Aux plus hautes concentrations, les ions fluorures pourront s'échanger à la fois avec des groupements OH liés à un et à deux atomes de Fe [62].

En présence de goethite, l'ion fluorure montre un maximum d'adsorption à proximité du pK_a de l'HF ($pK_a = 3.2$) (Figure 12). La présence de ce maximum d'adsorption montre que la concentration en fluorure en solution n'est pas le seul paramètre influençant la quantité de fluorure adsorbé. Il doit exister un mécanisme coopératif entre l'HF non dissocié et l'anion fluorure. En effet, les acides faibles tel que l'HF ne se dissocient presque plus lorsque le pH de la solution est de deux unités plus faible que leurs pK_a . Cette diminution de la dissociation entraîne une perte importante de la concentration en fluorure en solution. Or, comme montré à la Figure 12, ceci n'empêche pas l'adsorption de fluorure à ces pH [57].

Hingston and al. (1972) ont utilisé les informations obtenues à partir d'isothermes d'adsorption de fluorure sur la goéthite pour décrire le rôle joué par le proton et l'anion fluorure dans le processus d'adsorption. Aux valeurs de pH relativement faibles situées sous le PZC de la goéthite (soit 8,3 ; [63]), la surface est chargée positivement. La présence d'un anion fluorure issu de la dissociation de HF pourra remplacer spontanément la molécule d'eau immobilisée à la surface afin de neutraliser la charge positive de surface. En effet, le remplacement d'une espèce neutre par une espèce négative sur une surface chargée positivement est énergétiquement plus favorable. Si le pH de la solution du sol est trop acide (soit bien inférieur au pKa de l'HF), la dissociation de HF sera limitée et l'adsorption spécifique ne pourra se faire. En effet, dans ce cas la molécule d'eau (neutre) adsorbée sur la surface chargée positivement est en compétition avec une molécule d'HF également neutre. L'absence de charge négative rend le phénomène d'adsorption non spontané. Lorsque le pH est supérieur au PZC, l'adsorption du fluorure est toujours possible si l'adsorption dissociative de l'HF est possible. A des pH plus basiques que le PZC, les sites d'adsorption sont occupés par des groupements OH⁻. Si l'HF est capable de se dissocier en surface, le proton formé pourra protoner le groupement hydroxyle et former une molécule d'eau (neutre) qui sera remplacée par l'anion fluorure formé. L'adsorption à ces pH (pH > PZC) n'est possible que si l'énergie d'adsorption spécifique est suffisamment grande que pour contrebalancer l'énergie nécessaire à la dissociation en surface de l'acide faible [64],[57].

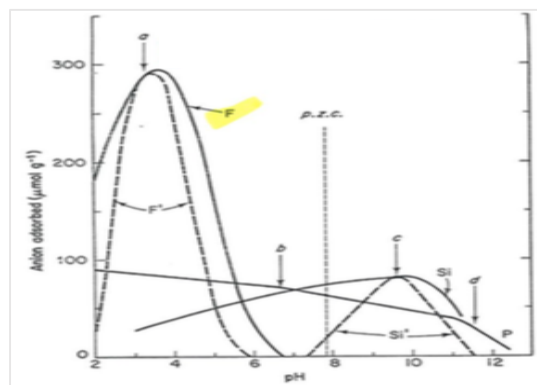


Figure 12: Enveloppe d'adsorption de fluorure, de phosphate et de silicate sur de la goéthite (SA de 32m².g⁻¹). Les flèches indiquent le pKa correspondant aux différents acides conjugués aux anions : a pour l'HF, b et d pour la seconde et la troisième dissociation de H₃PO₄ et c pour H₄SiO₄. Source : [57]

L'adsorption spécifique d'anions impacte les charges de surface des minéraux car elle conduit à une augmentation des charges négatives par le remplacement d'espèces neutres (H₂O) par des

espèces chargées négativement (F^-) lorsque la surface est chargée positivement ($pH < PZC$). Ceci entraîne le déplacement du PZC des particules de sols vers des pH plus acides (Figure 13). Il faudra donc une concentration plus importante en proton dans la solution de sol pour contrebalancer ces charges négatives excédentaires [65].

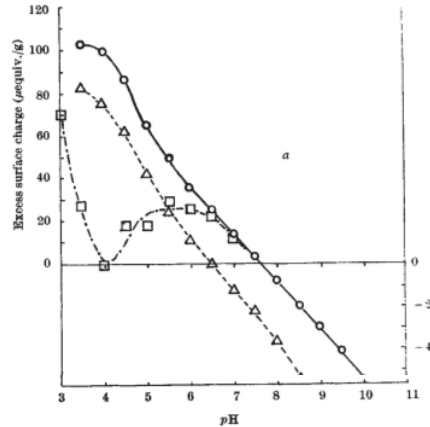
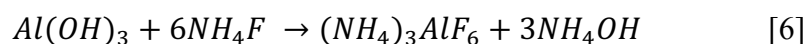


Figure 13: Titration potentiométrique de la goethite mettant en relation le pH et la quantité de charge de surface en excès. (° titrage réalisé en présence de Cl^- (1mol.l^{-1}), Δ titrage réalisé en présence de Cl^- (1mol.l^{-1}) et de SiO_4^{4-} (69ppm) et \square titrage réalisé en présence de Cl^- (1mol.l^{-1}) et de F^- (60ppm). Source : [65].

Gibbsite et les gels d'hydroxydes d'aluminium

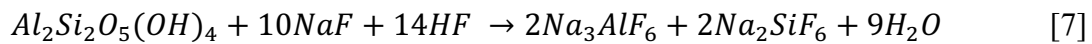
L'adsorption des ions fluorures a également été étudiée sur des gels d'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) [6]. En contact avec une solution diluée de fluorure ($<16\text{ mg F.l}^{-1}$), les gels d'hydroxydes d'aluminium montrent une rétention en fluorure bien plus forte ($32,6\text{ g F.kg}^{-1}$) que celle mesurée pour la goethite ou la gibbsite ($190\text{-}300\text{ g F.kg}^{-1}$) [6]. Une telle affinité pour ces gels suggère que la rétention des ions fluorures par les sols et les minéraux argileux résulte d'un échange de ligands (le groupement OH^-).

La surface des minéraux de gibbsite en contact avec une solution concentrée en fluorure (1 M KF ou NH_4F) est fortement perturbée ; on observe une libération d' Al^{3+} et d' OH^- en quantité stœchiométrique. Les espèces libérées subissent ensuite des réactions de complexations entraînant la formation de complexes fluorés [7], [61]. L'équation ci-dessous résume la réaction qui est probablement impliquée [61]:



Kaolinite

En présence de fluorures, il a été démontré que la kaolinite a tendance à libérer des groupements hydroxyles en solution [7], [66]. Ces OH⁻ sont libérés par échange avec les ions fluorures, mais aussi par l'attaque d'atome d'Al de surface (équation 4), entraînant la dissolution du minéral et la formation de complexes d'Al solubles (AlF²⁺, AlF₂⁺, AlF₄⁻ et AlF₃), la formation de particules colloïdales de silice, la précipitation de cryolite et la formation de fluorosilicate de sodium (Na₂SiF₆) si les pH sont inférieurs à 7 [67],[68], [69]. L'échange de ligand est cependant un mécanisme mineur dans l'adsorption d'ions fluorures sur la kaolinite. Ce mécanisme n'a lieu que pour de faibles concentrations en ions fluorures [67]. Le mécanisme principal d'adsorption d'ions fluorures semble être la dissolution du réseau silicaté [61].



La quantité de fluor adsorbé à la surface de la kaolinite évolue en fonction du pH. Aucune adsorption de fluor n'est détectée pour des pH > 6.5. A partir de cette valeur, la diminution du pH entraîne une augmentation de la quantité de fluorure adsorbée. Avec une quantité maximale de fluorure adsorbée aux valeurs de pH 3-4 [7], [70].

Allophanes

La mise en contact d'allophanes avec une solution de NH₄F entraîne la libération d'une quantité importante d'OH⁻ en solution [61], [66]. Ces minéraux sont capables d'adsorber 5 mg F.g⁻¹ à un pH de 7. Les fluorures sont adsorbés sur les allophanes par échange de ligand avec les groupements OH⁻ liés aux atomes d'Al de surface, par la précipitation de cryolite et par la dissolution des allophanes et la formation de phases Al-F. Le mécanisme prédominant d'adsorption des fluorures par les allophanes est toujours en discussion, malgré que l'échange de ligands et la dissolution des allophanes entraînant la formation de phase Al-F sont les seuls mécanismes à expliquer la libération important de OH⁻. La capacité d'adsorption d'ions fluorure sur les allophanes, n'est pas proportionnelle à la surface spécifique du minéral mais est proportionnelle à la teneur en Al₂O₃, ce qui semble refléter la quantité de groupements aluminols disponibles [71].

Matière organique

Dans les sols volcaniques, un autre constituant important est la matière organique. Parmi les composés organiques, les espèces les plus réactives chimiquement sont les acides humiques et les acides fulviques. Ces macromolécules possèdent diverses fonctions acides telles que des groupements -COOH, -OH, -NH₂, -SH. Ces espèces se dispersent à un certain pH, dépendant de leur composition en fonctions acides. Elles sont capables de complexer les cations Fe³⁺ et Al³⁺ de manière très efficace par interaction électrostatique et par chélation [7]. La mise en contact d'une solution fluorée en présence de matières organiques entraîne une augmentation de la quantité de matière organique dissoute. La dissolution de la matière organique s'accroît avec la concentration en fluorure dissous [72]. Ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation du pH et la formation de complexes fluoro-organique solubles [73]. Lorsque le pH est inférieur à celui entraînant la dispersion de la matière organique, les ions fluorures peuvent être retenus par la matière organique [7].

2.5.4 L'adsorption spécifique du fluor sur des sols

D'autres études ont également traité de l'adsorption du fluor dans les sols. Omuetti et Jones (1977) ont étudié l'adsorption d'ions fluorures (2 à 8mg F.g⁻¹ surtout) en fonction du pH sur des sols de l'Illinois. Les résultats obtenus ont montré que pour ces sols, un maximum d'adsorption des ions fluorure était observé entre le pH de 5,5 et 6,5. Comparé à différents minéraux (kaolinite, montmorillonite, bauxite, chlorite et des allophanes), des similitudes d'adsorption aux différents pH sont observées entre les enveloppes d'adsorption du fluor sur les sols et celles sur la bauxite, les allophanes et les chlorites synthétiques. De plus, l'absence de maximum observé sur l'enveloppe d'adsorption du fluorure sur la kaolinite et la montmorillonite suggèrent que l'adsorption du fluor est principalement due à la présence d'oxyhydroxides d'aluminium dans les sols [70]. Sur des sols riches en oxydes de fer, différents mécanismes sont responsables de l'adsorption du fluorure : la formation d'interactions électrostatiques, des échanges de ligands avec des groupements hydroxyles et la précipitation. L'importance d'un ou l'autre de ces mécanismes dépend entre autre de la concentration en ions fluorure dans la solution. Sur ces sols, pour les faibles concentrations en fluorure (<76mg.l⁻¹), le mécanisme principale d'adsorption du fluorure correspond à l'échange de ligand. Cependant pour des concentrations plus fortes, les sites d'adsorption par échange de ligand sont saturés, la rétention du fluorure à la surface des particules s'effectue alors par l'adsorption de complexes aluminofluorés (AlF₄⁻), par l'emprisonnement de complexe fluoré au sein du fluide interstitiel du sol et

enfin par la précipitation de cryolite. Cependant la formation de cryolite (Na_3AlF_6) observée dans cette étude, s'explique par l'utilisation de NaF dans l'étude [74].

Arnesen and al. (1997), en étudiant des sols pollués à proximité de fonderie d'aluminium, ont montré que le fluor s'adsorbe beaucoup plus dans l'horizon-B du que dans l'horizon A. Cette faible rétention dans l'horizon A s'explique par la teneur élevée en matière organique qui présente une faible affinité pour le fluorure. Une autre observation, est l'adsorption maximale du fluorure au pH entre 4,8 et 5,5. La présence de ce maximum peut s'expliquer par les espèces fluorées présentes aux différents pH. Sous un pH de 6, les espèces fluorées majoritaires sont les complexes alumino-fluorés ($\text{AlF}_x^{(3-x)}$), l'augmentation du pH entraîne l'augmentation de la CEC dans les sols par la présence de charges variables et donc l'augmentation de l'adsorption de ces complexes chargés positivement. Ensuite, à un pH supérieur à 5,5 à 6, les complexes alumino-fluorés sont déstabilisés par la formation d'hydroxydes d'aluminium entraînant la libération d'ions fluorures. A ces pH l'adsorption des ions fluorure diminue, étant donné les interactions électrostatiques défavorables entre les charges négatives de surface des particules de sols et les anions fluorures [75].

2.5.5 Le formalisme de l'adsorption du fluor

Deux formalismes ont été utilisés pour décrire l'adsorption des ions fluorures sur les surfaces solides des minéraux. L'isotherme de Langmuir permet de décrire la quantité d'ions fluorures adsorbés pour des concentrations initiales en fluorures inférieures à $6.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ [6]. Sur des sols acides (sols podzoliques) la quantité de fluorures adsorbée est mieux décrite par l'équation de Freundlich [7]. L'utilisation d'un formalisme mathématique pour représenter le phénomène d'adsorption permet la description de système à l'équilibre et la cinétique du mécanisme. Cependant ceci doit se faire dans les conditions spécifiques dans lesquelles ces formalismes ont été développées. L'extension de leur utilisation dans d'autres conditions peut entraîner des erreurs significatives [76].

L'équation de Langmuir, définie par l'équation suivante, représentée graphiquement à la Figure 14.

$$\frac{x}{m} = \frac{k_1 k_2 [F]}{1 + k_1 [F]} \quad [8]$$

Où $\frac{x}{m}$ correspond à la quantité de fluorure adsorbée par gramme d'adsorbant (mg F.g^{-1}), k_1 est une constante décrivant la force avec laquelle le soluté est retenu au substrat et k_2 la quantité

maximale de soluté pouvant être adsorbé. L'application d'une isotherme de Langmuir implique une quantité maximale d'espèces adsorbées, la présence de sites d'adsorption ayant une force d'adsorption identique et indépendante du taux de recouvrement [76].

L'équation de Freundlich, définie par l'équation suivante est représentée graphiquement à la Figure 14.

$$S = K_{Fr} C^n \quad [9]$$

Où K_{Fr} et n sont des constantes expérimentales, C la concentration en espèce en solution ($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$) et S la quantité adsorbée ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). Si un système d'adsorption peut être décrit par une isotherme de Freundlich, alors la relation entre le logarithme de S et le logarithme de C est une droite dont la pente est égale à la constante n et d'intercepte égale au logarithme de K_{Fr} . A la différence de l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de quantité adsorbée maximale [76].

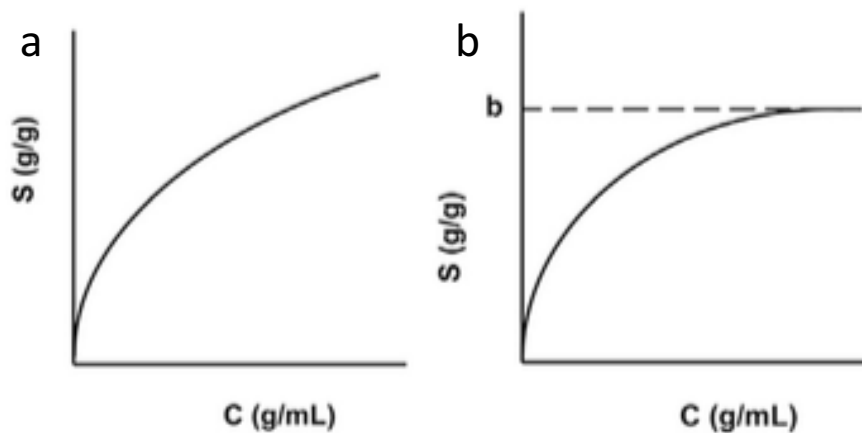


Figure 14: Représentation d'une isotherme de Freundlich (a) et d'une isotherme de Langmuir (b) [76].

Chapitre 3: Matériels et méthodes

3.1. Les sols volcaniques étudiés

Huit sols volcaniques (codes ICEL3-A, EYJ-S41-A, VI7-A, V11-A, EU5-A, EU12-A1, TUR-2S-B/C et TUR-3S-B) ont été sélectionnés pour l'étude. Ces sols ont fait l'objet d'études précédentes au sein du laboratoire de Sciences du sol et leurs propriétés sont connues. Le Tableau 1 reprend les caractéristiques principales de ces sols. La teneur en allophanes a été calculée sur base de l'équation [1] et la teneur en ferrihydrite a été calculée sur base de l'équation [4]. Les valeurs détaillées sont reprises en annexe 1.3.

Tableau 2: Propriétés générales des sols étudiés (n. m. = non mesuré ; 1 = extrait à l'oxalate d'ammonium ; a calculé sur base de l'équation [1] et b calculé sur base de l'équation [4]).

Echantillon	pH (H ₂ O)	^a Alloph (%)	^b Ferrihy (%)	Alloph +	Alloph/ ferrihy	¹ F (mg.kg ⁻¹)	¹ SO ₄ ²⁻ (mg.kg ⁻¹)	Réf.
ICEL3-A	6,4	11,7	7,8	19,4	1,5	94	192	[77]
EYJ-S41-A	6,2	8,6	1,9	10,5	4,4	99	1018	[77]
VI7-A	4,6	1,7	1,4	3,1	1,2	214	825	[51],[78]
VI11-A	3,9	2,0	2,5	4,5	0,8	156	765	[79]
EU5-A	6,7	10,9	4,0	15,0	2,7	754	1268	[51],[78]
EU12-A1	5,9	8,3	3,8	12,0	2,2	1055	605	[79]
TUR-S2-B/C	5,3	0,4	0,8	1,2	0,5	n.m.	308	[80]
TUR-3S-B	5,3	0,3	1,3	1,5	0,2	n.m.	387	[80]

3.2. Dosage des ions fluorure à l'électrode spécifique

La mesure du fluor total présent en solution est effectuée à l'aide d'une électrode spécifique Thermo Scientific Orion Fluoride Electrode. Afin de libérer les fluorures complexés en solution, du TISAB IV « Total Ionic Strength Adjustment Buffer » est mélangé à la solution à doser. La solution de TISAB IV contient 12mol.l⁻¹ d'HCl, 242g .l⁻¹ de Tris (*Trishydroxyméthylaminométhane*) et 230g .l⁻¹ de sodium tatratre (C₄H₄O₆Na₂). Le TISAB IV a été préparé selon les recommandations du fabricant de l'électrode. Avec cette formulation de TISAB, il est possible de mesurer une concentration de 100mg.l⁻¹ de fluor en présence de

100mg.l⁻¹ de fer et 100mg.l⁻¹ d'aluminium. Si la concentration en Al ou en Fe double, ceci entraîne une erreur de 5%. Avant la mesure à l'électrode spécifique, 20ml de ce TISAB IV et 20ml de solution à doser sont mélangés pendant 5 min à l'aide d'un barreau magnétique. Les résultats obtenus en millivolts sont convertis en concentration à l'aide d'une droite de calibration réalisée à partir de standard issus d'une solution 1000mg.l⁻¹ Thermo Scientific Orion application. La mesure est réalisée en triplicats afin d'augmenter la robustesse de la méthode.

3.3. Détermination des enveloppes d'adsorption et de désorption du fluorure

Tout d'abord, cinq tampons fluorés de pH fixé entre 4,8 et 5,8 sont synthétisés à partir d'acide acétique glacial et d'acétate de sodium déshydraté. Auquel est ajouté 1,1g.l⁻¹ de nitrate de potassium (KNO₃) afin de maintenir la force ionique constante. La concentration en fluorure dans les différents tampons est de 100mg.l⁻¹, introduit sous forme de fluorure de sodium (NaF). La composition des tampons est reprise en annexe 1.1.

La détermination de la quantité de fluorure adsorbé par les sols volcaniques et les minéraux synthétiques est basé sur l'adaptation d'un protocole déjà utilisé dans différentes études ([74], [61],[75]). Pour commencer, 2 g de sol volcanique ou de minéraux synthétiques sont mélangés à 45ml de tampon acétate dans des tubes VWR SuperClear Ultra High Performance Centrifuge pendant 24h (afin d'atteindre l'équilibre) [75]. La suspension obtenue est ensuite centrifugée à 1500rpm pendant 10 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Jouan C412. Puis filtrée sur des filtres sans cendres Whatman N°41. Le pH final de la solution est mesuré sur un aliquote de 20ml à l'aide d'une électrode combinée pH et température Sentix 81 de WTW associée à un lecteur WTW pH et temperature meter modèles 730. L'autre moitié de la solution filtrée est utilisée pour le dosage du fluor à l'aide d'une électrode spécifique comme indiqué dans la section précédente. La quantité de fluorure fixée par l'échantillons est estimée en déduisant de la quantité de fluorure initialement présente dans les différents tampons, la quantité de fluorure mesurée après les 24h de mise en contact.

La réalisation des enveloppes de désorption du fluor en fonction du pH est basée sur la même méthode que celle utilisé pour les enveloppe d'adsorption. Cependant, les enveloppes de désorption du fluorure sont réalisées avec des tampons sont non fluorés.

3.4. Synthèse de ferrihydrite

La ferrihydrite a été synthétisée à partir d'une solution 0,1M de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). La solution a été basifiée à l'aide d'une solution 0,1M de soude (NaOH) ajouté par rasade jusqu'à un pH de 4, ensuite ajoutée goutte à goutte pour atteindre un pH final de 7,5 (entre 7 et 8). La solution a été centrifugée à 3500 rpm pendant 10 minutes avec une centrifugeuse Juan C412 afin de récupérer le précipité. Le culot a été introduit dans des membranes de dialyse SPECTRA/POR 4 Dialysis Membrane MWCO= 12-14000, diamètre 29mm préalablement réhydratées et abondamment rincées à l'eau milli-Q. La dialyse s'effectue ensuite pendant 7 à 10 jours, jusqu'à ce que l'eau de rinçage ait une conductivité égale à celle de l'eau déminéralisée (de 1 à $2\mu\text{S}$) et stable pendant 4 à 8h. La pâte a été ensuite étalée dans des boîtes en plastiques. Enfin, le produit a été lyophilisé à 9°C pendant 24 heures avec un lyophilisateur CHRIST LOC-1 ALPHA 1-4. La lyophilisation a pour but de sécher le produit sans en modifier sa texture, grâce à la formation de ménisques solides. Le produit obtenu a été conservé dans des pots en plastique [81].

3.5. Détermination du pH_0 des sols volcaniques

Pour la mesure du pH_0 , quinze répliques de 4g de sol préalablement séché à 105°C (ou une masse de sol humide équivalente à 4g de sol sec) ont été pesés et placés dans des tubes VWR SuperClear Ultra High Performance Centrifuge de 45ml numérotés de 1 à 15. Ensuite, 0,5ml de CaCl_2 0,1 mol(+). l^{-1} est ajouté afin de jouer le rôle d'électrolyte. Pour sols volcaniques, l'essentiel des cations sur les complexes d'échanges sont le Ca^{2+} , Mg^{2+} . C'est pourquoi le CaCl_2 est utilisé comme électrolyte. Dans les tubes 1 à 7, des volumes croissants de HCl 0,1 mol. l^{-1} ont été ajoutés. Dans les tubes de 9 à 15, des volumes croissant d'NaOH 0,1 mol. l^{-1} sont ajoutés (annexe 1.2). Enfin le volume est porté à 20ml à l'aide d'eau milli-Q. Les échantillons ont été mis à agiter 4 jours sur un agitateur universel GFL 3016. Ensuite, le pH a été mesuré à l'aide d'une électrode combinée pH et température Sentix 81 de WTW associée à un lecteur WTW pH et temperature meter modèles 730. Ce pH est repris comme la valeur pH 0,002M. Ensuite, 0,5 ml de CaCl_2 2mol. l^{-1} a été ajouté dans chacun des 15 tubes. Les tubes ont été à nouveau mis à agiter pendant 3h. Le pH est à nouveau mesuré et la valeur obtenue correspond à la valeur pH 0,05M. Pour terminer, pour chacun des tubes, la valeur du ΔpH est calculée via l'équation 10

et mise en graphique en fonction du pH 0,002M. Le pH_0 correspond à la valeur de pH pour laquelle le ΔpH est nulle [50].

$$\Delta pH = pH_{0,05M} - pH_{0,002M} \quad [10]$$

3.6. Dosage par HPLC de l'acétate adsorbé

Le dosage de l'acétate a été réalisé par HPLC (High-performance liquid chromatography). L'appareil utilisé est un Agilent 1200 series muni d'une pompe quaternaire, d'un injecteur automatique, d'un dégaseur et d'un four colonne, tous de série Agilent 1200. Le détecteur utilisé est un détecteur RID (Refractive Index Detector). Les résultats obtenus ont été traités avec le logiciel Chemstation. La colonne chromatographique utilisée est une colonne échangeuse d'ion, modèle Aminex HPX-87H de dimension 300x7,8mm. Le volume injecté était soit de 50 μ l soit de 5 μ l en fonction de la concentration en acétate des tampons. La température de colonne est de 65°C et celle du détecteur de 50°C. La méthode a été appliquée en mode isocrastique avec pour solvant de l'acide sulfurique 5mM injecté à un débit de 0,6 ml.min⁻¹. Le temps d'analyse était de 25 minutes et le temps de rétention de l'acétate est d'environ 18 minutes.

3.6.1 Courbe de calibration

La courbe de calibration a été réalisée à partir de 4 solutions mères en acétate de sodium titrant à 10, 20, 50 et 100 g.l⁻¹. De ces solutions, 100 μ l ont été prélevés auxquels 150 μ l d'acide sulfurique 0,6M et 750 μ l d'eau milli-Q ont été ajoutés pour arriver à un volume total de 1ml.

3.6.2 Préparation de l'échantillon sur le surnageant

La première étape consiste à mettre en contact 2 grammes de sol avec 45ml des différents tampons acétate de concentration 100mg.l⁻¹ en fluor pendant 24h. Après les 24 heures d'agitation les échantillons sont centrifugés pendant 10 minutes à 1500rpm à l'aide d'une centrifugeuse Juan C412 et filtrés sur des filtres sans cendres Waktman N°41. Enfin, 100 μ l de surnageant sont prélevés et acidifiés avec 150 μ l de l'acide sulfurique 0,6 M et 750 μ l d'eau milli-Q. Enfin soit 5 soit 50 μ l sont injectés en chromatographie. La quantité d'acétate adsorbé par l'échantillons est estimée en déduisant de la quantité d'acétate initialement présente dans

les différents tampons, la quantité d'acétate mesurée dans le surnageant après les 24h de mise en contact.

3.7. Dosage par ICP AES des cations Si, Al et Fe libéré par les sols

Pour déterminer la quantité totale de silicium, d'aluminium et de Fe libérés des sols, 2g de sols ont été mis en contact pendant 24h avec 45ml de tampon acétate (composition en annexe 1.1). Après les 24h d'agitation, les échantillons sont centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse Juan C412 à 1500 rpm pendant 10 minutes, puis le surnageant est filtré sur des filtres sans cendres Whatman N°41. Du surnageant, 1ml est prélevé et dilué 10x avant d'être injecté dans l'ICP AES modèle IPAC 6500 de Thermo Scientific.

3.8. Dosage par chromatographie ionique des des anions SO_4^- libérés

Pour déterminer la quantité totale de SO_4^{2-} libéré des sols, 2g de sols ont été mis en contact pendant 24h avec 45ml de tampon acétate (composition en annexe 1.1). Après les 24h d'agitation, les échantillons sont centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse Juan C412 à 1500 rpm pendant 10 minutes, puis le surnageant est filtré sur des filtres sans cendres Whatman N°41. Enfin le surnageant est dilué, pour atteindre une concentration en acétate de $1,5\text{g.l}^{-1}$. Une fois dilués les échantillons sont introduits dans des tubes de 5ml avec bouchon filtrant pour Dionex, pour être injecté en chromatographie ionique. Cette technique permet la séparation des espèces ioniques en jouant sur la différence de constante d'équilibres des espèces lors de leur partage entre la phase mobile et la phase stationnaire. Les éléments sont plus ou moins retenus par la phase stationnaire. De cette façon, ils possèdent un temps de rétention qui leur est propre, ce qui permet leur identification. Une courbe d'étalonnage permet la quantification des différents ions mesurés. La détection se fait au niveau d'une cellule conductimétrique. Les résultats bruts sont fournis en ppm. Cette technique permet le dosage en routine du fluorure, de l'acétate, des nitrates, des sulfates et des phosphates.

Pour l'analyse des sulfates, l'analyseur utilisé est un analyseur DIONEX ICS2000 muni d'une colonne et d'une pré-colonne AS15/ AG15 échangeuse d'ions et d'un suppresseur ADRS600. L'éluant utilisé est du KOH de concentration 20 à 38mM (croissante avec le temps d'analyse). La pression et le temps d'analyse appliqués sont 40 minutes et 1300 psi.

Chapitre 4: Résultats

4.1. Enveloppe d'adsorption de fluor sur les sols volcaniques

Les enveloppes d'adsorption du fluor obtenues pour les sols VI7-A, VII1-A, EU5-A, EU12-A1, TUR-2S-B/C, TUR-3S-B, ICEL3-A et EYJ-S41-A sont présentées à la Figure 15. Sur base de l'allure générale des courbes, on peut distinguer deux comportements. Pour les sols VI7-A, VII1-A, EU5-A, EU12-A1 et TUR-3S-B, la courbe d'adsorption est caractérisée par un premier maxima à pH 4,1 (VII1-A et EU12-A1) ou 4,6 (VI7-A, EU5-A, TUR-3S-B). La rétention en fluor diminue ensuite de manière plus ou moins marquée à pH 4,6 ou 5,1 avant que de réaugmenter significativement à pH 5,8. A ce pH, l'adsorption est supérieure (VII1-A, EU5-A, EU12-A1 et TUR-3S-B) ou équivalente (VI7-A) à celle correspondant au premier maxima. Quel que soit le pH, les sols EU5-A et EU12-A1 montrent la plus forte rétention en fluor (respectivement 1,6-2,0 et 1,1-1,7 mg F g⁻¹). L'adsorption de fluor la plus faible est systématiquement mesurée pour l'échantillon TUR-3S-B.

L'allure générale de l'enveloppe d'adsorption obtenue pour les sols TUR-2S-B/C, ICEL3-A et EYJ-S41-A diffère de celle décrite ci-dessus. La rétention de fluor augmente de manière progressive à partir de pH 4,1 (TUR-2S-B/C et EYJ-S41-A) et pH 4,6 (ICEL3-A). Dans le cas de TUR-2S-B/C, du fluor est désorbé en faible quantité (0,04 mg F g⁻¹) lorsque le pH est < 4,6. Le sol EYJ-S41-A montre une plus forte rétention en fluor (1,3-1,9 mg F g⁻¹) que l'échantillon ICEL3-A (0,7-1,3 mg F g⁻¹). Et le sol ICEL3-A montre une plus forte rétention en fluor (0,7-1,3 mg F g⁻¹) que l'échantillon TUR-2S-B/C (0,0-0,34 mg F g⁻¹).

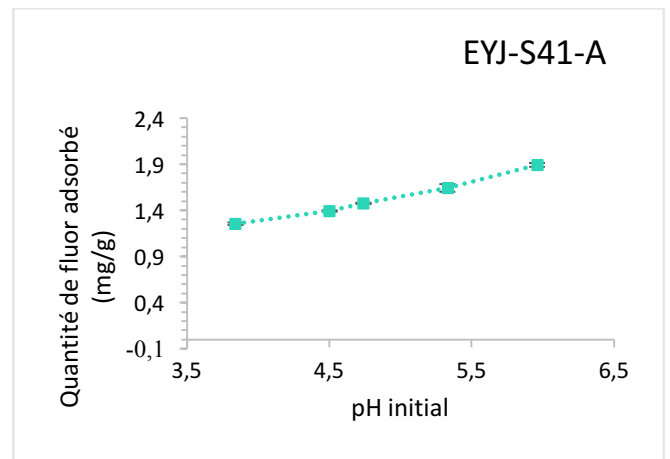
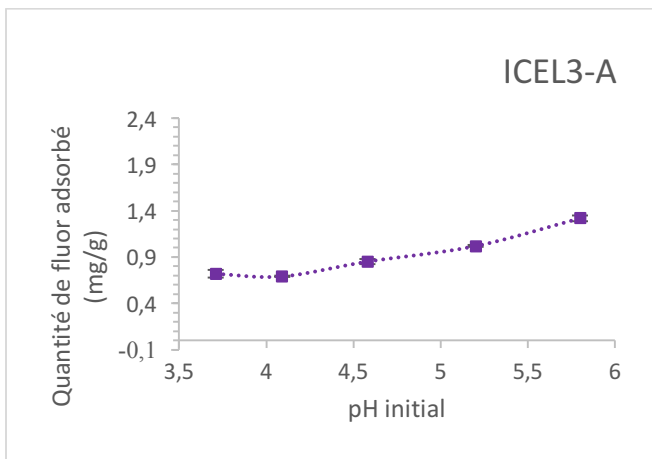
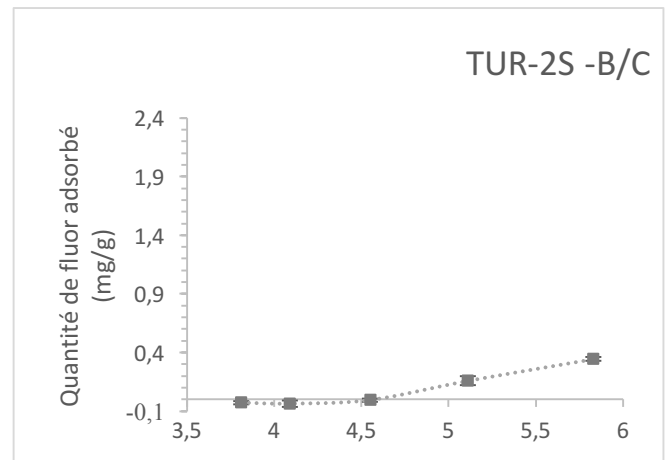
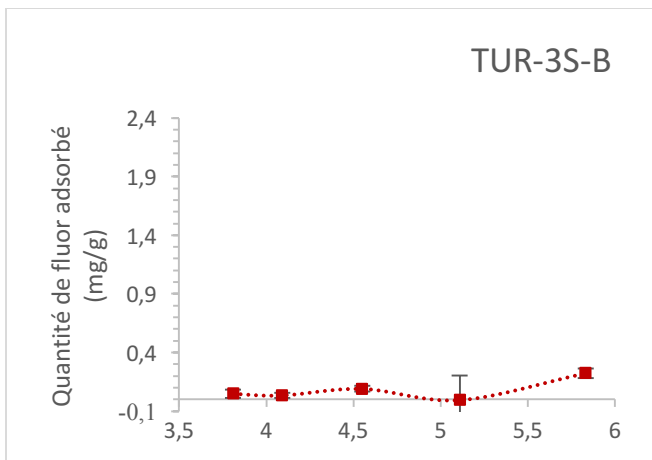
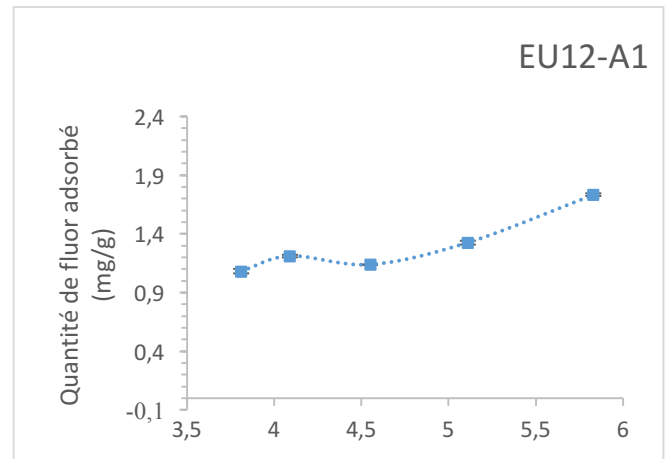
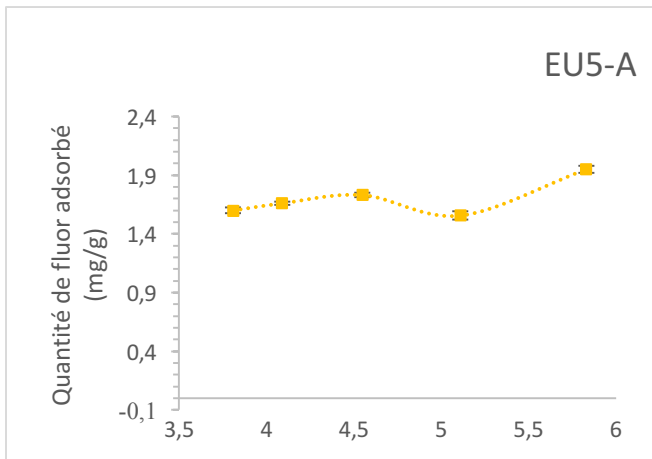
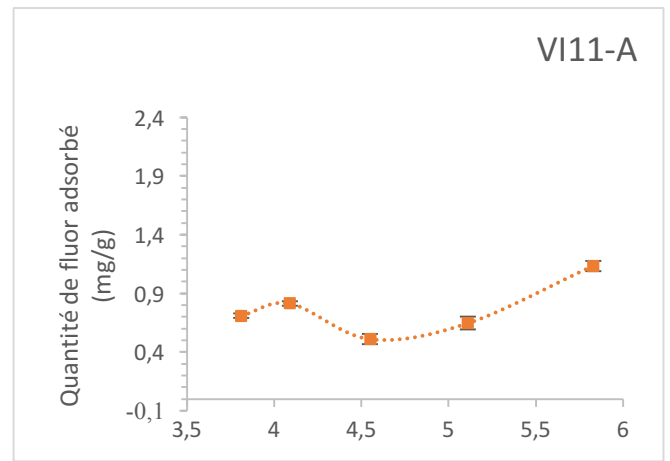
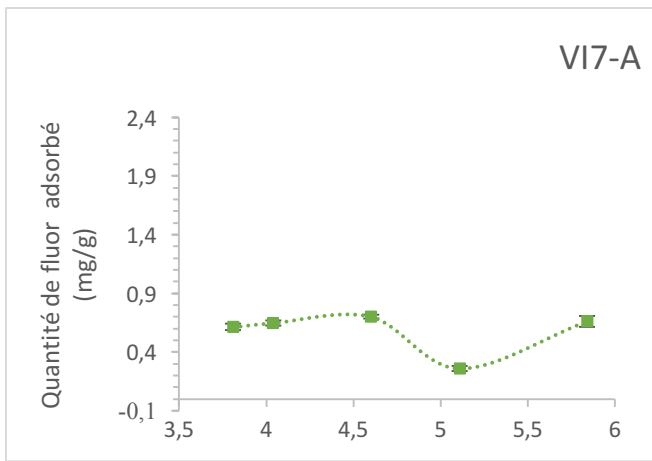


Figure 15: Enveloppes d'adsorption de fluor sur les sols VI7-A, VI11-A, EU5-A, EU12-A1, TUR-2S-B/C, TUR-3S-B, ICEL3-A et EYJ-S41-A.

4.2. Enveloppe d'adsorption de fluor sur les minéraux synthétiques

Les enveloppes d'adsorption obtenues pour les minéraux synthétiques ferrihydrite, allophanes et hématite+goethite sont montrées à la Figure 16. Contrairement aux échantillons de sols, la rétention en fluor sur la ferrihydrite et hématite+goethite diminue avec l'accroissement de pH. Le maxima d'adsorption est mesuré au pH le plus acide (3,7 pour la ferrihydrite et 3,8 pour hématite+goethite). Quel que soit le pH, une plus grande quantité de fluor peut être adsorbée sur la ferrihydrite ($1,7 - 2,3 \text{ mg F g}^{-1}$) que sur le mélange hématite+goethite ($0,8 - 1,9 \text{ mg F g}^{-1}$). Le comportement du matériel allophanique vis-à-vis du fluor est inverse de celui observé pour les (hydr)oxydes de fer : la rétention augmente avec le pH. La quantité de fluor adsorbée sur les allophanes est comprise entre 1,5 et 2,1 mg F g^{-1} .

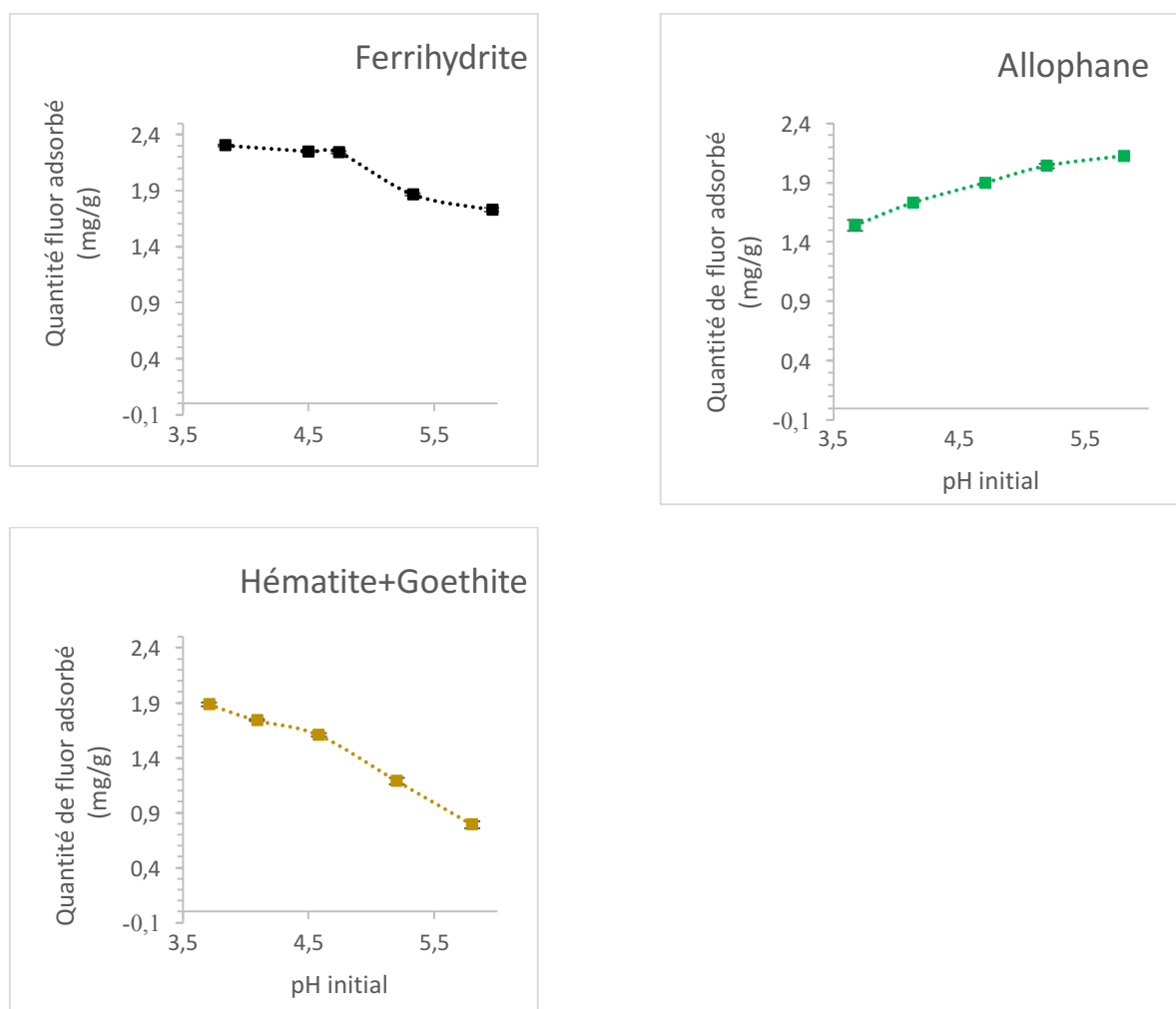


Figure 16: Enveloppes d'adsorption de fluor sur de la ferrihydrite, des allophanes et un mélange hématite+goethite tous synthétiques.

4.3. Enveloppe de libération du fluor

Les quantités de fluor libéré des sols VI7-A et EU-5A à différents pH (2,93, 3,59, 4,04, 4,6, 5,56 et 5,84) sont montrées à la Figure 17. De manière générale, la désorption est faible et n'excède pas $0,05 \text{ mg F g}^{-1}$. Plus de fluor est libéré par le sol EU-5A que par le sol VI-7A, et ce à tous les pH. On remarque également que la quantité de fluor libéré diminue avec l'augmentation du pH. Cette tendance est plus marquée pour le sol EU5-A. Enfin, l'échantillon VI-7A montre une légère augmentation de la désorption entre pH 3,6 et 4,6.

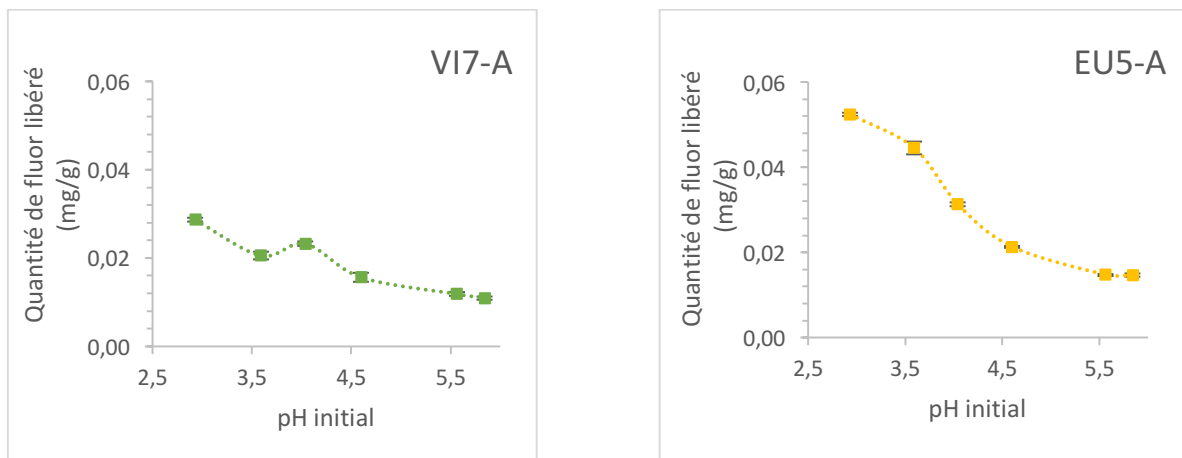


Figure 17: Enveloppes de libération de fluor des sols VI7-A et EU5-A.

4.4. Résultats du dosage de l'acétate par HPLC

La quantité en acétate telle que mesurée en excès (en %) au terme de l'équilibrage de la solution tampon fluorée avec le sol ICEL3-A est représentée pour chaque valeur de pH testée (pH 3,9, 4,3, 4,9, 5,4 et 6,1) à la Figure 18. De même, la Figure 18 reprend les résultats obtenus sur le surnageant pour l'équilibrage des tampons fluorés avec le l'hématite+goethite. La concentration en acétate des tampons de pH 3,9 et 6,1 après équilibrage avec le sol ICEL3-A est supérieure à la concentration avant équilibrage. Pour les autres tampons pH, la concentration en acétate mesurée après l'équilibrage est inférieure à la concentration initiale de ces tampons. L'équilibrage du tampon pH 6.1 avec l'hématite+goethite augmente la concentration en acétate. Pour les autres valeurs de pH des tampons, c'est la tendance inverse qui est observée.

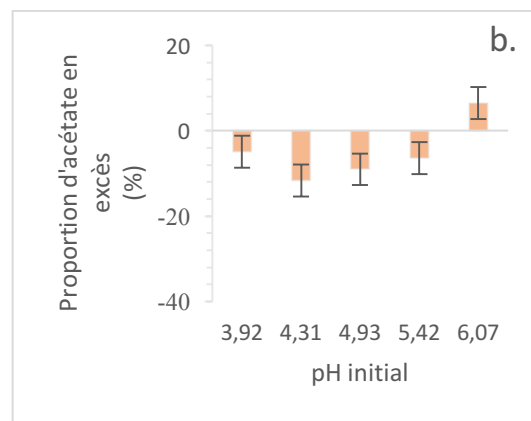
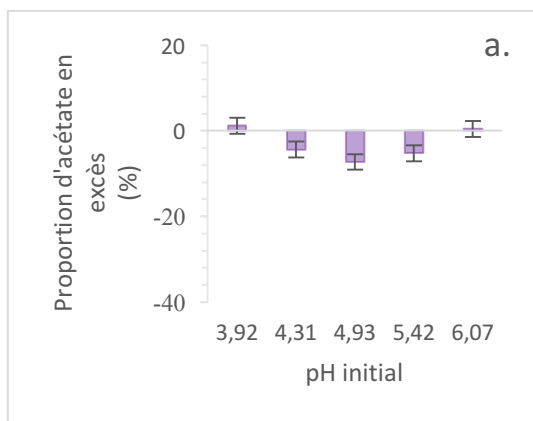


Figure 18: Proportion d'acétate en excès après équilibrage par rapport à la quantité d'acétate présente dans le tampon avant équilibrage, obtenue par mesure sur le surnageant du sol ICEL3-A (a) et sur le surnageant du mélange synthétique d'hématite+goéthite (b)

4.5. Détermination du pH_0 des sols volcaniques

Les valeurs des pH_0 des sols VI7-A, VII1-A, EU5-A, EU12-A1, TUR-3S-B, TUR-2S-B/C et EYJ-S41-A sont reprises dans le Tableau 3. Les graphes permettant la détermination de celles-ci sont présentés à la Figure 19. Le pH_0 d'un sol correspond au pH auquel le potentiel de surface des particules est égal à zéro. C'est à dire, que la charge nette de surface est égale à zéro. Le pH_0 est déterminé sur les graphes par le passage d'une surface de particules chargée positivement à une surface chargée négativement avec l'augmentation du pH, qui se manifeste par le croisement des points obtenus et l'axes des abscisses. Pour les sols EU5-A et EU12-A1, avec la gamme de concentration d'acide chlorhydrique utilisée, la surface des particules de sols ayant des charges de surface variables n'a pu être chargée positivement. Ceci indique que ces sols présentent une quantité plus importante de charges variables que les autres sols analysés. Cependant, le pH_0 de ces sols (EU5-A et EU12-A1) a pu être approximé par extrapolation linéaire des points mesurés. L'utilisation d'une extrapolation linéaire pour la détermination du pH_0 de EU5-A et EU12-A1 est indiqué. En effet, pour les autres sols analysés, les mesures obtenues à proximité de l'axe des abscisses sont alignées. Dans l'ensemble, les sols étudiés montrent une gamme restreinte de pH_0 , les valeurs sont comprises entre 3,9 et 4,7. Les sols analysés peuvent être classés par ordre croissant de pH_0 comme suit : VII1-A, EU12-A1, TUR-3S-B et EYJ-S41-A, VI7A et EU5A et TUR-2S-B/C.

Tableau 3: Valeurs de pH_0 pour les sols VI7-A, EU12-A1, TUR-2S-B/C, TUR-3S-B, EY-S41-A1.

Sols analysés	Valeur de pH_0
VI7-A	4,6
VII1-A	3,9
EU5-A	Approximativement 4,6
EU12-A1	Approximativement 4,2
TUR-2S-B/C	4,8
TUR-3S-B	4,4
EYJ-S41-A	Entre 4,5 et 5,1

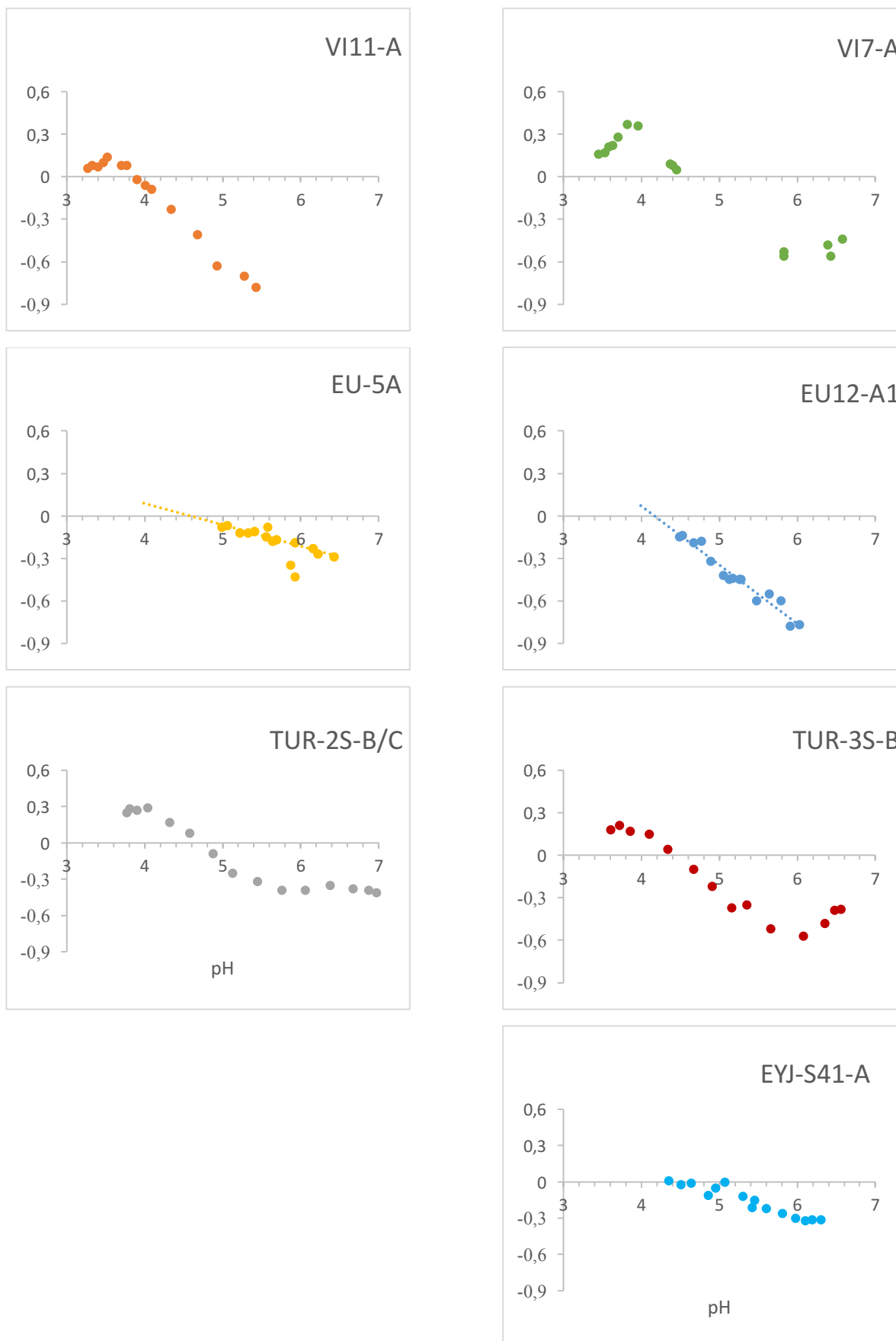


Figure 19: Titrage potentiométrique (au CaCl_2 0,05 et 2 mol.l^{-1}) permettant la détermination des pH_0 des sols VI7-A, VII1-A, EU5-A, EU12-A1, TUR-2S-B/C, TUR-3S-B et EYJ-S41-A.

4.6. Dosage des cations Si, Al et Fe libérés par les sols

La Figure 20 montre les quantités de cations libérés par les sols au terme de l'équilibrage avec la solution contenant du fluorure à différents pH. Dans le cas des sols VI7-A et EU5-A, la mesure a également été réalisée après avoir équilibré ceux-ci avec le tampon mais en absence de fluorure.

Quel que soit le sol considéré, l'Al est le cation dominant dans les solutions après équilibrage ; la quantité libérée varie entre 0,3 et 1,6 mg.g⁻¹. Le Si vient ensuite (0,1 - 0,6 mg.g⁻¹), sauf pour le sol TUR-2S-B/C équilibré à pH 5,83 où le Fe est plus abondant. Le Fe est présent en moindres quantités (0,02 - 0,2 mg.g⁻¹). Le sol TUR-3S-B montre pour chacun des pH analysés une quantité de Si et de Fe libérés presque identique (0,1- 0,2 mg.g⁻¹).

Les solutions obtenues à partir des sols TUR-2S-B/C et TUR-3S-B sont les plus concentrées en Al (1,1 - 1,6 mg.g⁻¹). Ils sont suivis par les échantillons VI et EU. Par contre, les sols TUR présentent les quantités les plus faibles en Si (0.1 – 0.3 mg.g⁻¹).

Tous les sols analysés libèrent moins d'Al avec l'augmentation du pH. Le relargage de Si en solution est maximum à pH 4,1 pour les sols VI7-A, EU5-A, EU12-A1, ICEL3-A et TUR-2S-B/C ; elle semble diminuer aux pH plus élevés. La plus grande quantité de Si libéré est mesurée à pH 5,1 pour le sol TUR-3S-B et à pH 4,6 pour le sol VII1-A. La quantité de Fe libéré a tendance à augmenter avec l'augmentation du pH pour les sols EU12-A1, EU5-A et VII1-A. Pour les autres sols, la concentration de Fe mis en solution est globalement constante sur la gamme de pH analysés.

L'Al reste le cation libéré dominant dans les solutions obtenues après équilibrage des sols VI7-A et EU5-A avec les tampons en absence de fluorure. Néanmoins, les quantités d'Al sont nettement inférieures (jusqu'à un facteur 20 pour VI7-A et 10 pour EU5-A) à celles mesurées dans les solutions fluorées. La même remarque s'applique pour le Fe et le Si. On notera à nouveau que l'augmentation de pH diminue les concentrations d'Al et de Fe libérés.

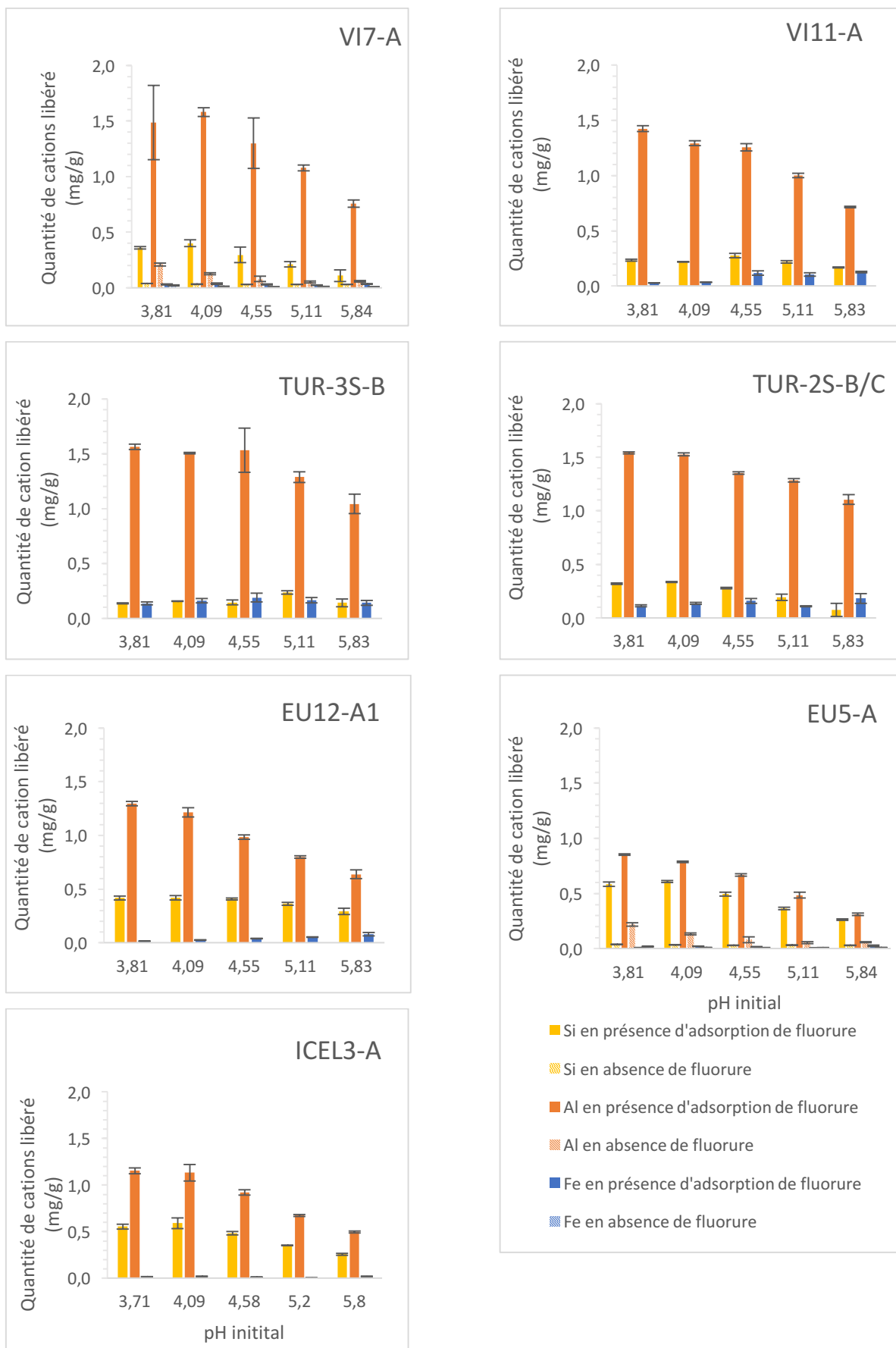


Figure 20: Quantité de cation Si, Al et Fe libérés des sols VI7-A, VI11-A, EU5-A, EU12-A1, TUR-2S-B/C, TUR-3S-B et ICEL3-A équilibré en présence d'ions fluor et des sols VI7-A et EU5-A équilibré en absence d'ions fluor.

4.7. Dosage des sulfates libérés par les sols

Les résultats du dosage de sulfate libéré par les sols, après équilibrage avec les solutions tampons fluorées, sont repris à la Figure 21. Les concentrations de sulfate dans les solutions tampons en l'absence de fluorure ont été mesurées uniquement sur les échantillons VI7-A et EU5-A.

Quelque soit le sol considéré, la quantité de sulfate (SO_4^{2-}) libéré varie entre 0,02 et 1,3 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{g}^{-1}$. Le sol VI11-A libère une quantité de SO_4^{2-} (1 - 1,3 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{g}^{-1}$) largement supérieure à celles des autres sols. Les concentrations de SO_4^{2-} mesurées dans les échantillons VI7-A et EU12-A1 sont comprises entre 0,2 et 0,3 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{g}^{-1}$. Les quatre sols restants montrent des concentrations inférieures à 0,2 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{g}^{-1}$. L'analyse par chromatographie ionique n'a pas permis la détection de sulfate dans les échantillons TUR-2S-B/C, TUR-3S-B et ICEL3-A à pH 5,8. Les concentrations de sulfate dans les solutions de ces sols sont donc 10mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$.

La quantité de SO_4^{2-} libéré dans les solutions des échantillons VI7-A et EU5-A après équilibrage avec les tampons non fluorés varie entre 0,05 et 0,3 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{g}^{-1}$. Ces valeurs sont inférieures à celles mesurées dans les solutions tampons fluorées. Cependant, la différence de concentration en SO_4^{2-} entre les solutions tampons fluorées et non-fluorées diminue avec l'augmentation du pH.

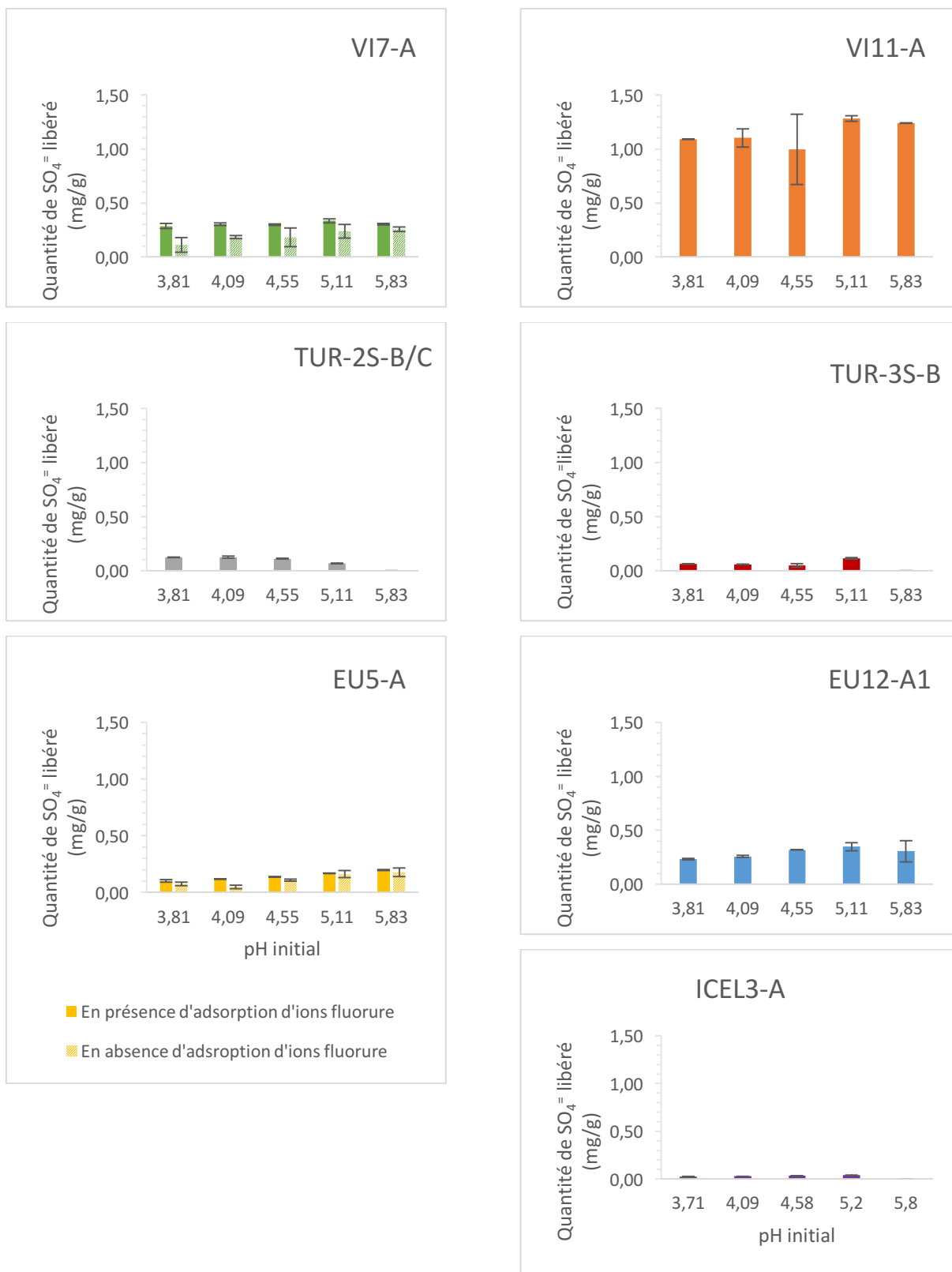


Figure 21: Quantité de sulfates libérés des sols VI7-A, VI11-A, EU12-A1, EU5-A, TUR-2S-B/C, TUR-3S-B, ICEL3-A équilibrés en présence d'ions fluorure et des sols VI7-A et EU5-A équilibrés en absence d'ions fluorure.

Chapitre 5: Discussion

5.1. Adsorption du fluor sur les minéraux purs

Pour la ferrihydrite et le mélange hématite+goethite synthétique, la rétention du fluor diminue avec l'augmentation du pH (Figure 16). La diminution de la capacité de rétention se fait progressivement pour les pH inférieurs à 4,6 (hématite+goethite) et 4,8 (ferrihydrite). Aux valeurs de pH supérieures, l'augmentation du pH entraîne une diminution plus importante de la rétention. Un comportement opposé est noté pour les allophanes où la rétention du fluor augmente avec l'augmentation du pH (Figure 16).

5.1.1 Hématite et Goethite

Pour le mélange hématite+goethite, la diminution de la quantité de fluor adsorbé lors de l'augmentation du pH peut s'expliquer par un mécanisme d'échange de ligand tel que décrit à la section 2.5.3. La surface des oxydes métalliques tels que l'hématite et la goethite a tendance à s'hydrater en milieu aqueux, entraînant la formation d'une couche de groupements hydroxyles superficiels. En fonction du pH de la solution du sol, ces groupements peuvent être protonés ou non, formant ainsi des charges variables positives ou négatives à la surface [47], [52], [57]. La goethite et l'hématite ont des PZC respectivement de 8,3 et 9,2 [62]. Dans la gamme de pH analysés, les particules de goethite et hématite sont donc chargées positivement.

L'adsorption du fluorure sur la goethite est bien documentée dans la littérature scientifique [6], [7], [57], [65]. A des pH inférieurs au PZC de la goethite, l'adsorption spécifique d'ions fluorures permet la stabilisation de la surface du minéral par la diminution du nombre de charges positives de surface. A ces pH, l'adsorption spécifique du fluorure par un mécanisme d'échange de ligand est spontanée. L'augmentation du pH des tampons utilisés entraîne une raréfaction des protons en solution et donc une diminution de la protonation des groupements hydroxyles présents à la surface de la goethite et de l'hématite. Le nombre de sites (chargés positivement) permettant l'adsorption spontanée des ions fluorure diminue (Equation : [5]). Ceci explique la diminution de la quantité de fluorure adsorbé avec l'augmentation du pH.

En solution, le fluor présent sous forme de l'espèce neutre HF peut être chimisorbé à la surface des oxydes de fer hydratés lorsque les pH sont proches ou inférieurs au pKa de l'HF (3,2). Il s'agit de l'adsorption dissociative de l'HF. A proximité de la surface, les groupements hydroxyles chimisorbés chargés négativement vont favoriser la dissociation de l'HF ; les groupements sont alors protonés. Ensuite, l'échange de ligand avec l'ion fluorure prend place [57].

L'adsorption dissociative de l'HF n'est plus efficace lorsque le pH de la solution augmente et que l'on s'éloigne du pKa de l'HF. Elle explique vraisemblablement le maximum d'adsorption du fluor sur le mélange goethite+hématite observé à pH 3,71 (Figure 16), c'est à dire la valeur de pH la plus proche du pKa de l'HF. Aux valeurs plus élevées, la dissociation de l'HF augmente et l'adsorption dissociative ne peut plus se dérouler.

5.1.2 Ferrihydrite

La diminution de la quantité de fluor adsorbé avec l'augmentation du pH peut être expliquée par l'adsorption spécifique du fluorure par un mécanisme d'échange de ligand. Le mécanisme d'adsorption du fluorure sur des oxyhydroxides de Fe dont fait partie la ferrihydrite est peu documenté dans la littérature scientifique. Cependant la surface de ce minéral est bien caractérisée. Tout comme les autres oxydes de fer cristallins, la surface de la ferrihydrite est hydratée par des molécules d'eau chimisorbées [82]. Celles-ci peuvent être déplacées par l'adsorption d'anions [53].

La ferrihydrite possède un PZC de 8,1 [83], dans la gamme de pH analysés (de 3,8 à 5,8) les particules de ferrihydrite sont chargées positivement. Dans ces conditions, l'échange de ligand est un processus spontané. En effet, le déplacement d'une charge positive par l'adsorption d'un fluorure chargé négativement entraîne une diminution de l'énergie de surface.

Les groupements OH⁻ présents en solution, peuvent également déplacer une molécule d'eau chimisorbée à la surface des particules de ferrihydrite et de la même façon que le font les ions fluorures adsorbés à la surface de la ferrihydrite. L'augmentation de la concentration en ions OH⁻ aux pH plus élevés accentue la compétition entre les ions fluorures et les groupements OH⁻ pour les mêmes sites d'adsorption [84]. Le nombre de sites d'adsorption disponibles pour les ions fluorures tend à diminuer par la présence plus importante d'OH⁻ aux pH plus élevés. L'amplification du phénomène de compétition entre les ions fluorures et les OH⁻ lors de

l'augmentation du pH s'observe sur l'enveloppe d'adsorption des ions fluorures sur la ferrihydrite par la diminution de la rétention aux pH plus élevés.

L'adsorption dissociative de HF, décrite ci-dessus dans le cas de la goethite, s'applique également à la ferrihydrite. Ce mécanisme d'adsorption explique vraisemblablement le maximum d'adsorption du fluor sur la ferrihydrite observé à pH 3,81 (Figure 16).

5.1.3 Allophanes

Pour les allophanes synthétiques, l'allure de l'enveloppe d'adsorption du fluorure en fonction du pH est opposée à celles obtenues pour la ferrihydrite et le mélange hématite+goethite. En effet, dans ce cas, la rétention du fluorure augmente avec l'augmentation du pH (Figure 16).

L'accroissement de la rétention du fluor avec l'augmentation du pH pourrait résulter de la formation de complexes aluminofluorés aux faibles valeurs de pH [75]. La présence d'Al en solution résulte de la dissolution des allophanes. L'ion fluorure est alors piégé dans des espèces neutres (AlF_3) et/ou chargées positivement (AlF_2^+ , AlF^{2+}) [7],[71]. Dès lors, le fluor ne peut s'adsorber sur la surface par échange de ligand avec les groupements hydroxyles. Dans les solutions tampons de pH plus élevés, la stabilité des complexes diminue et la proportion d'ions fluorures en solution augmente [85]. Ceci pourrait favoriser l'adsorption spécifique des fluorures par le mécanisme d'échange de ligand à tel point que le phénomène de compétition existant entre les groupements OH^- et les ions fluorures soit masqué.

Par ailleurs, l'augmentation de la rétention en ions fluorures avec l'augmentation du pH de la solution tampon peut aussi refléter l'adsorption via des interactions électrostatiques entre des complexes aluminofluorés chargés positivement (AlF_2^+ , AlF^{2+}) et des sites à la surface des particules d'allophane chargés négativement. Les valeurs de pH inférieures au PZC des allophanes (PZC = 6, [86]) n'excluent pas la présence de charges négatives superficielles ($((\text{OH})\text{-Al}\text{-(OH)}^-)$). Une augmentation du pH de la solution va de pair avec une diminution de la protonation des groupements aluminol de surface des allophanes, et donc un accroissement du nombre de charges négatives. Malheureusement, nous n'avons pas pu mesurer l'Al en solution dans les solutions après équilibrage et dès lors, nous ne pouvons vérifier la spéciation de celles-ci.

5.2. Adsorption du fluor sur les sols volcaniques

Sur base de l'allure générale des enveloppes d'adsorption du fluor obtenues pour les différents sols, deux comportements sont identifiés (Figure 15). Les échantillons VI7-A, VII1-A, EU5-A, EU12-A1 et TUR3S-B montrent tous un premier maximum d'adsorption à pH 4,1 (pour VII1-A et EU12-A1) et 4,6 (pour VI7-A, EU5-A et TUR3S-B). Ensuite la quantité de fluor adsorbé diminue de manière plus ou moins marquée jusqu'à pH 4,6 (VII1-A et EU12-A1) ou 5,1 (VI7-A, EU5-A et TUR3S-B). Elle augmente à nouveau jusqu'à pH 5,8 pour atteindre des valeurs comparables ou supérieures à celles du premier maximum. Ce comportement contraste avec celui noté pour les sols ICEL3-A, TUR2S-B/C et EYJS41-A1 pour lesquels la rétention du fluor augmente progressivement avec le pH.

Les enveloppes de rétention du fluor en fonction du pH déterminées pour tous les sols volcaniques diffèrent fondamentalement de celles obtenues pour les (oxyhydr)oxydes de Fe (hématite+goethite et ferrihydrite). Pour ceux-ci, la rétention diminue avec l'augmentation du pH alors que dans le cas des sols la rétention est plus forte au pH le plus élevé (pH 5,8). Néanmoins, le comportement des échantillons ICEL3-A, TUR2S-B/C et EYJS41-A1 (Figure 15) se rapproche de celui noté pour l'adsorption du fluor sur les allophanes (Figure 16), c'est-à-dire une augmentation de la rétention avec le pH. L'adsorption du fluor sur les autres sols (VI7-A, VII1-A, EU5-A, EU12-A1 et TUR3S-B) ne présente pas de similitudes apparentes avec le comportement décrit dans le cas des allophanes.

On notera aussi que pour tous les sols étudiés, l'examen de l'annexe 1.3 révèle des valeurs de pH(KCl) inférieures aux valeurs de pH(H₂O). Les valeurs négatives de $\Delta\text{pH} = \text{pH}(\text{KCl}) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ confirment la présence de charges variables. Pour les sols ICEL3-A, EYJ-S41-A, EU5-A, EU12-A1, TUR-2S-B/C et TUR-3S-B, le ΔpH inférieur à -0,5 indique d'une part que la densité de charges variables est importante et d'autre part, que la charge nette est négative au pH du sol. Par contre, la charge électrique nette des sols VI7-A et V11-A est sans doute positive car le ΔpH est supérieur ou égale à -0,5 [82].

5.2.1 Influence des teneurs en allophane et ferrihydrite du sol

Les constituants minéraux les plus actifs dans l'adsorption du fluorure dans les sols volcaniques sont les minéraux faiblement cristallins ou amorphes tels que les allophanes et la ferrihydrite [70]. Dès lors, des teneurs différentes de ces minéraux dans nos sols pourraient conduire à des comportements différents vis-à-vis de la rétention du fluor. Néanmoins, cette hypothèse ne semble pas valide. En effet, les sols ICEL3-A et EU5-A ont des contenus en allophanes similaires (respectivement 11,7 et 10,9 %, Tableau 2), mais ils présentent des enveloppes d'adsorption en fonction du pH différentes (Figure 15). Il en va de même pour les sols montrant des teneurs faibles en allophanes. Par exemple, les teneurs en allophanes des sols TUR-3S-B (0,3%) et TUR-2S-B/C (0,4%) sont comparables mais les comportements diffèrent (Figure 15). Le constat est identique lorsque la ferrihydrite est prise en compte. Par exemple les sols ICEL3-A, EYJS41-A1 et TUR-3S-B montrent des enveloppes d'adsorption du fluor ayant une même allure générale, mais ils contiennent des quantités de ferrihydrite très différentes variant entre 0,8 et 7,8% (Tableau 2).

La teneur totale en matériaux amorphes/faiblement cristallins (allophanes + ferrihydrite) n'influence pas non plus l'allure de l'enveloppe d'adsorption en fluor sur les sols volcaniques. Par exemple, les sols VI7-A et EU5-A présentent des enveloppes d'adsorption en fluorure ayant une même allure générale (Figure 15), mais le contenu total allophane+ferrihydrite est fortement différent : 3,1% pour VI7-A et 15% pour EU5-A. Finalement, il n'y a pas de relation entre les proportions d'allophanes et de ferrihydrite (rapport allophane/ferrihydrite) dans les sols et le comportement qu'ils affichent lorsqu'ils sont mis en présence des solutions tampons fluorées. Les sols ICEL3-A et VI7-A ont un rapport allophanes/ferrihydrite très proche (respectivement 1,5 et 1,2) mais les enveloppes d'adsorption sont fondamentalement différentes (Figure 15).

5.2.2 Influence du pH_0 du sol

Aux pH supérieurs au PZC de la ferrihydrite et des allophanes, la proportion de charges négatives sur les surfaces augmente. Les pH des solutions tampons sont toujours inférieurs aux PZC de la ferrihydrite (PZC = 8,1) et des allophanes (PZC = 6). A priori, la charge nette à la surface de ces constituants du sol sera positive. Néanmoins, les pH_0 des sols étudiés (3,9-5,1) sont systématiquement en deçà des PZC de la ferrihydrite et des allophanes. La minéralogie des échantillons n'est pas connue, mais il est peu probable que d'autres constituants avec des PZC

nettement inférieurs à ceux de la ferrihydrite et des allophanes soient présents dans nos sols volcaniques.

Cependant, l'adsorption d'anions sur les surfaces minérales chargées positivement diminue le PZC (vers des pH plus acides) [47]. Les sols volcaniques sélectionnés dans notre étude ont pu être soumis à des dépôts soufrés et fluorés d'origine volcanique pour des périodes de temps plus ou moins longues. C'est le cas notamment des sols VI7-A, VII1-A, EU5-A et EU12-A1 exposés continuellement aux émissions de gaz du volcan Masaya [51], [78]. De même les sols TUR2S-B/C et TUR3S-B sont situés sous le panache de gaz intermittent du volcan Turrialba. L'échantillon EYJS41-A41 a reçu des retombées de cendres enrichies en fluor soluble lors de l'éruption du volcan Eyjafjallajökull en 2010. En Islande toujours, la grande éruption fissurale du Laki en 1783 qui a duré huit mois et qui été accompagnée par la libération de quantités phénoménales d'acide fluorhydrique dans l'atmosphère a pu impacter la région d'origine de l'échantillon ICEL3-A. Par ailleurs, l'adsorption de phosphate (présent naturellement dans le sol ou résultant de l'utilisation d'engrais) par la ferrihydrite et les allophanes [47] a pu aussi contribuer à la diminution de leur PZC.

Le sol EYJS41-A1 a un pH_0 compris entre 4,5 et 5,1 (Figure 19). Pour ce sol, la rétention en fluor augmente avec le pH de la solution tampon et rien n'indique un changement significatif de comportement aux alentours du pH_0 . La détermination du pH_0 de l'échantillon ICEL3-A n'a pas été possible. Néanmoins, l'enveloppe d'adsorption du fluor de ce sol a la même allure que celle mesurée pour le sol EYJS41-A1. Nous faisons l'hypothèse que la rétention du fluor dans les deux sols implique des mécanismes similaires.

On note pour l'échantillon TUR2S-B/C que pour les tampons fluorés avec des pH inférieurs au pH_0 du sol (4,8), du fluor est libéré en solution (Figure 15). Les quantités libérées sont de l'ordre de 0,04 à 0 mg F.g⁻¹ (Annexe 2.8). Ce résultat est surprenant puisque l'adsorption du fluor sur les sols est généralement comprise comme une adsorption spécifique et quasi irréversible [24].

Le pH_0 des sols VI7-A, VII1-A, EU5-A, EU12-A1 et TUR-3S-B valent respectivement 4,6, 3,9, 4,6, 4,2 et 4,4. On observe pour ces échantillons que la rétention du fluor augmente en passant de la solution tampon de pH 3,8 à la solution tampon de pH 4,1 pour VII1-A et EU12-A1 et de 4,6 pour VI7-A, EU5-A et TUR-3S-B, mais diminue aux valeurs de pH supérieures au pH_0 du sol. Le premier maximum d'adsorption correspond donc au pH_0 du sol, soit le pH

pour lequel la charge négative de surface est égale à la charge positive de surface. Sous le pH_0 , la surface des particules de sol est caractérisée par la présence de charges positives superficielles, l'adsorption spécifique d'ion fluorure chargé négativement par échange de ligand permet le déplacement d'une charge positive entraînant la stabilisation de la surface, le processus est donc spontané. Au-delà du pH_0 , la proportion de charges négatives superficielles s'accroît et le déplacement des ligands hydroxyles par les ions fluorures n'est plus énergétiquement favorable [57]. La variation de la charge de surface liée au pH impacte également les interactions électrostatiques qui peuvent s'établir entre les ions en solution et la surface des particules de sol. L'augmentation du pH est défavorable pour les interactions électrostatiques avec les ions chargées négativement, mais elle est favorable aux ions chargées positivement.

En résumé, le comportement des sols volcaniques vis-à-vis du fluor en solution ne peut être expliqué en considérant le changement du signe de la charge nette totale portée par les constituants du sol. Néanmoins, il présente quelques similitudes avec ce qui a été décrit pour l'adsorption du fluor sur les allophanes. Il faut donc s'attacher de plus près à la spéciation du fluor en solution.

5.2.3 Influence de la spéciation du fluor en solution

Toutes les solutions équilibrées avec les sols contiennent du Si, de l'Al et dans une moindre mesure du Fe. La présence d'Al et de Si en solution, s'explique par la dissolution des constituants minéraux, dont vraisemblablement les allophanes et les verres volcaniques.

La spéciation du fluor dans la solution tampon fluorée après équilibrage avec les sols a été obtenue *via* le programme PHREEQC [87]. PHREEQC permet les calculs à l'équilibre de la spéciation et la saturation vis-à-vis des phases minérales et gazeuses des solutions aqueuses. Le calcul a été répété pour chaque valeur de pH du tampon en utilisant les compositions données aux annexes 2.35 à 2.41. La Figure 22 illustre les résultats des calculs de spéciation pour les sols VI7-A et ICEL3-A. Les distributions des espèces fluorées obtenues pour ces deux échantillon VI7-A et ICEL3-A sont représentatives de celles caractérisant respectivement les sols EU5-A, VI11-A, TUR3S-B et TUR-2S-B/C, EU12-A1. Les annexes 2.35 et 2.41 reprennent l'ensemble des données.

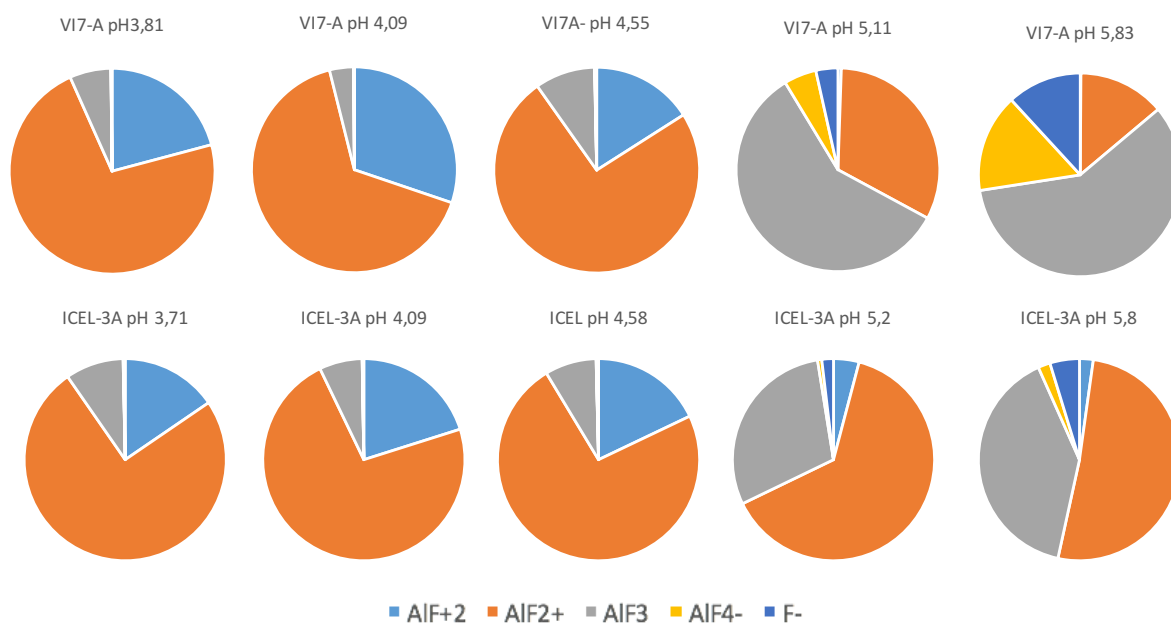


Figure 22: Spéciation du fluor en fonction du pH dans la solution d'équilibrage du sol VI7-A et du sol ICEL3-A.

Pour tous les sols analysés entre les pH de 3,8 et 4,6, la spéciation du fluor est marquée par une forte majorité du fluor présent sous forme de complexes alumino-fluorés chargés positivement ; principalement AlF_2^+ . A pH 5,1, un net changement dans la spéciation du fluor est observé pour les sols VI7-A, EU5-A, TUR3S-B et VI11-A ; il est marqué par une forte augmentation de la proportion d' AlF_3 , la disparition d' AlF^{2+} et la diminution de la proportion d' AlF_2^+ . Pour les sols EU12-A1, TUR2S-B/C et ICEL3-A, on observe une augmentation moindre de la proportion d' AlF_3 , une faible diminution de la proportion d' AlF^{2+} . La proportion d' AlF_2^+ reste relativement inchangée. Enfin à pH 5,8, tous les sols à l'exception de EU12-A1, présentent une augmentation de la proportion de l'espèce F^- et d' AlF_4^- . Cette augmentation est plus forte pour les sols VI7-A, EU5-A et TUR3S-B. Tous les sols présentent également une diminution de la proportion d' AlF_2^+ et la stabilisation de la proportion d' AlF_3 par rapport au pH de 5,1.

Au pH inférieurs à 4,6 (VI7-A, EU5-A et TUR-3S-B) ou 4,1 (VI11-A et EU12-A1), l'augmentation de la rétention en fluor avec l'augmentation du pH (Figure 15) pourrait s'expliquer par la présence d'une proportion relativement constante d' AlF_2^+ pouvant interagir avec la quantité croissante de charges négatives résultant de la diminution de l'acidité de la solution tampon. Il en va de même pour le sol ICEL3-A.

A pH 5,1, le minimum de rétention observé sur les enveloppes d'adsorption du fluor sur les sols VI7-A, EU5-A et TUR3S-B peut également être expliqué par la spéciation. En effet, à ce pH une proportion importante de fluor est présente dans la solution d'équilibrage sous forme du complexe neutre AlF_3 (35-58%). Cette espèce ne peut établir d'interactions électrostatiques avec les charges de surface. Enfin, pour la solution tampon fluorée à pH 5,83, la spéciation du fluor est marquée par une proportion plus importante d'ions F^- libres (5-12%). Comme pour les allophanes, l'augmentation de la proportion de F^- en solution favorise l'adsorption spécifique du fluor par un mécanisme d'échange de ligand. Malgré des pH supérieurs au pH_0 du sol, l'adsorption du fluorure par un mécanisme d'échange de ligand est toujours spontanée sur certains minéraux de ces sols tel que les allophanes et la ferrihydrite.

L'adsorption des ions fluorure par les sols a été expliquée à la fois par la formation de complexes alumino-fluorés et par l'échange de ligand avec les groupements hydroxyles situés à la surface des minéraux [61], [75], [88].

Cependant, la spéciation ne permet pas d'expliquer toutes les observations. Par exemple, les sols EU12-A1 et V11-A présentent un minimum de rétention du fluorure à pH 4,6 alors que les proportions des différentes espèces fluorées à ce pH sont comparables à celles prédites à pH 4,1 (Annexe 2.40 et 2.41). La présence de ce minimum de rétention ne peut donc être expliqué par des interactions électrostatiques entre les complexes alumino-fluorés et la surface des minéraux du sol.

5.2.4 Influence de la teneur initiale en fluor adsorbé du sol

Comme déjà mentionné précédemment, les sols choisis dans notre étude ont été soumis à des degrés et à des moments divers à des apports de composés soufrés et fluorés d'origine volcanique. Ces dépôts ont pu mener à l'adsorption du fluor et du soufre sur les constituants du sol [51]. En occupant des sites d'adsorption, le fluor initialement présent dans nos échantillons pourrait influencer la rétention de quantités additionnelles de fluor.

Néanmoins, à l'exception du sol TUR-2S-B/C, nous n'avons pas pu mettre en évidence un tel effet. Par exemple, les sols V11-A et EU12-A1 ont des enveloppes d'adsorption du fluorure semblables mais les teneurs en fluor extractible à l'oxalate dans ces échantillons diffèrent d'un ordre de grandeur (Tableau 2). Les sols ICEL3-A, EYJ-S41-A1 ont des enveloppes d'adsorption du fluorure très différentes de l'enveloppe d'adsorption du fluorure du sol VI7-A,

ils présentent pourtant des concentrations en fluor extractible à l'oxalate relativement proches (entre 1 et 1,5mgF .g⁻¹).

Le comportement unique du sol TUR-2S-B/C, caractérisé par la libération de fluor aux valeurs de pH inférieures au pH₀, pourrait être expliqué par la présence sur le complexe d'échange (chargé négativement) du sol d'espèces alumino-fluorés chargés positivement. Avec l'augmentation du pH, ces espèces peuvent être désorbées.

5.2.5 Influence de la teneur initiale en sulfate adsorbé du sol

A l'image du fluor, l'adsorption de soufre (sous forme anionique oxydée), apporté auparavant à la surface des sols par les dépôts atmosphériques et de cendres volcaniques, sur les constituants minéraux des sols étudiés pourrait interférer avec la rétention du fluor dans nos expériences. Moins de sites pour l'adsorption seraient disponibles. Le sulfate peut être adsorbé de manières non spécifique et spécifique sur des surfaces solides chargées positivement [89], [90] Néanmoins, l'adsorption du sulfate est moins forte que l'adsorption du fluorure [90].

Dans notre étude, la teneur en sulfate (extrait à l'oxalate) ne semble pas influencer l'adsorption du fluorure sur les sols. En effet les échantillons ICEL3-A et EYJ-S41-A1 montrent des enveloppes d'adsorption du fluorure ayant la même allure générale. Pourtant, la teneur en sulfate de EYJS41-A1 est 10 fois supérieures à celle mesurée pour le sol ICEL3-A (Tableau 2). Il en va de même pour la quantité de fluorure adsorbé sur ces deux sols : la rétention en fluor déterminée pour EYJ-S41-A1 (1,3 – 1,9 mg F.g⁻¹) est supérieure à celle obtenue pour le sol ICEL3-A (0,7 – 1,3 mg F.g⁻¹). Le même constat peut être fait pour les sols EU-5A et EU12-A1

On remarquera également que l'adsorption de fluor ne mène pas à la désorption de grandes quantités de sulfate. Le sol EU-5A a la concentration en SO₄²⁻ la plus élevée parmi les sols analysés Tableau 2. Néanmoins, la quantité de sulfate libéré par ce sol en présence de fluorure est faible, au maximum 16% de la quantité extractible à l'oxalate. Alors qu'en absence de fluor, la quantité de sulfate libéré est au maximum de 14% de la quantité extractible à l'oxalate. Il semble donc que la présence de sulfate dans les sols volcaniques n'influence pas l'adsorption subséquente de fluor.

5.3. Compétition entre le fluorure et l'acétate

Les concentrations élevées en acétate des solutions tampons pourraient entraver partiellement l'adsorption du fluor sur les constituants du sol par un effet de compétition. Néanmoins, l'acétate est parmi les anions organiques de faible poids moléculaire (acétate, citrate et oxalate) celui qui est le moins susceptible d'interagir avec les surfaces solides dans une gamme de valeurs de pH allant de 4 à 10 [91].

Les résultats des analyses des surnageants après équilibrage des solutions tampons (non fluorées) de pH différents avec le sol ICEL3-A et le mélange hématite+goethite ne concordent (Figure 18). Dans certains cas, la concentration finale en acétate est plus élevée que la concentration initiale (pH 3,92 et 6,07 pour ICEL3-A et pH 6,07 pour hématite+goethite), alors que pour d'autres cas c'est l'inverse. Les sols ou les minéraux purs ne devraient pas libérer de l'acétate (ceci est confirmé par l'absence d'acétate dans le surnageant obtenu après avoir mis en contact l'échantillon avec de l'eau déionisée) et donc, l'augmentation présumée de la concentration en acétate après équilibrage reflète sans doute l'imprécision de la mesure. Rappelons ici qu'une forte concentration en acétate peut entraîner des erreurs dans l'analyse par HPLC.

Des concentrations en acétate inférieures aux teneurs initiales ont été aussi déterminées (pH 3,92 pour hématite+goethite et pH 4,3, 4,9 et 5,4 pour ICEL3-A). L'acétate est volatile à température ambiante et une perte par volatilisation lors de l'étape d'équilibrage (24h sous agitation) de la solution tampon avec l'échantillon a pu contribuer à la diminution de la concentration en acétate. L'erreur analytique est de l'ordre de 5%. Dans le cas du sol, la perte d'acétate estimée est inférieure à 7%, soit indistinguable de l'erreur analytique. La perte est supérieure, mais toujours inférieure à ~10% lors de l'équilibrage de la solution tampon avec le mélange hématite+goethite.

Nos résultats ne nous permettent pas de tirer une conclusion définitive quant à la compétition éventuelle entre l'acétate et les espèces fluorées en solution pour les sites d'adsorption. Néanmoins, il semblerait que cet effet, s'il existe, soit minime et n'affecte pas la validité de nos résultats. Ceci est renforcé par l'étude de [91] qui démontre que l'acétate est la molécule organique de faible poids moléculaire (acétate, citrate et oxalate) la moins susceptible d'adsorbée sur des allophanes synthétiques dans une gamme de pH allant de 4 à 10.

Chapitre 6: Conclusion

La détermination des enveloppes d'adsorption du fluor sur des oxydes de fer hydratés, des allophanes et huit sols volcaniques nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- (i) Sur base de l'allure générale des enveloppes d'adsorption du fluor obtenues pour les différents sols, deux comportements peuvent être identifiés. Les sols ICEL3-A, EYJ-S41-A et TUR-2S-B/C présentent une augmentation progressive de l'adsorption du fluor avec l'augmentation du pH. Un second groupe comprenant les sols VI7-A, EU5-A, EU12-A1, VI11-A et TUR-3S-B montrent une augmentation non progressive de la quantité de fluor adsorbée avec le pH, caractérisée par la présence d'un minimum d'adsorption aux valeurs de pH intermédiaires (4,1 ou 4,6).
- (ii) Les enveloppes d'adsorption du fluor sur les sols sont fondamentalement différentes de celles obtenues pour les (oxyhydr)oxydes de Fe. Par contre, l'adsorption du fluor sur les sols exhibe des similitudes avec le comportement observé pour l'adsorption de fluor sur les allophanes.
- (iii) Le comportement des sols volcaniques vis-à-vis du fluor en solution à différents pH ne peut être expliqué en considérant uniquement le changement de signe de la charge nette totale portée par les constituants du sol.
- (iv) Au pH les plus faibles, l'augmentation parallèle de la rétention en fluor avec le pH peut s'expliquer par des interactions électrostatiques entre des complexes alumino-fluorés chargés positivement et les charges négatives développées à la surface des constituants minéraux du sol (allophane et ferrihydrite). Au contraire, aux pH plus élevés, l'augmentation de la rétention du fluor avec l'augmentation du pH, peut s'expliquer par l'augmentation de la proportion d'ion fluorure en solution, favorisant ainsi l'adsorption par un mécanisme d'échange de ligand. Enfin, la présence d'un minimum d'adsorption aux pH intermédiaires peut s'expliquer par la présence en proportion importante de complexes aluminofluorés neutres.
- (v) Le sulfate adsorbé initialement sur le sol ne semble pas influencer l'adsorption du fluor. De même, la présence de fluor adsorbé sur les constituants minéraux du sol n'est pas corrélée à la capacité du sol à adsorber des quantités supplémentaires de fluor.

Chapitre 7: Bibliographie

- [1] R. Liteplo, *Fluorides*. Geneva : World Health Organization, 2002.
- [2] R. B. Symonds, W. I. Rose, et M. H. Reed, « Contribution of C1- and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes », *Nature*, vol. 334, n° 6181, p. 415, août 1988.
- [3] W. D'Alessandro, « Human fluorosis related to volcanic activity : a review », in *Environmental toxicology*, Kungolos A.G., Brebbia C.A., Samaras C.P., WIT Press Southampton, UK, 2006, p. 21-30.
- [4] P. Delmelle, M. Lambert, Y. Dufrêne, P. Gerin, et N. Óskarsson, « Gas/aerosol-ash interaction in volcanic plumes: New insights from surface analyses of fine ash particles », *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 259, n° 1, p. 159-170, juill. 2007.
- [5] S. Shoji, M. Nanzyo, et R. Dahlgren, « Chapter 8 Productivity and Utilization of Volcanic Ash Soils », in *Developments in Soil Science*, vol. 21, S. Shoji, M. Nanzyo, et R. Dahlgren, Éd. Elsevier, 1993, p. 209-251.
- [6] C. A. Bower et J. T. Hatcher, « Adsorption of fluoride by soils and minerals », *Soil Sci.*, vol. 103, n° 3, p. 151, mars 1967.
- [7] W. F. Pickering, « The mobility of soluble fluoride in soils », *Environ. Pollut. Ser. B Chem. Phys.*, vol. 9, n° 4, p. 281-308, janv. 1985.
- [8] J. A. Camargo, « Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review », *Chemosphere*, vol. 50, n° 3, p. 251-264, janv. 2003.
- [9] T. Jayarathne, C. E. Stockwell, R. J. Yokelson, S. Nakao, et E. A. Stone, « Emissions of Fine Particle Fluoride from Biomass Burning », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n°21, p. 12636-12644, oct-2014.

- [10] I. Mukherjee et U. K. Singh, « Groundwater fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: a review on Indian context », *Environ. Geochem. Health*, vol. 40, n° 6, p. 2259-2301, déc. 2018.
- [11] L. H. Weinstein et A. Davison, *Fluorides in the Environment: Effects on Plants and Animals*, First edition. Wallingford, Oxon, UK ; Cambridge, MA, USA: CABI, 2003.
- [12] P. Atkins, L. Jones, et L. Laverman, *Principes de Chimie*, 3e édition. De Boeck University, 2015.
- [13] M. Debackere et F. T. Delbeke, « Fluoride pollution caused by a brickworks in the Flemish countryside of Belgium », *Int. J. Environ. Stud.*, vol. 11, n° 4, p. 245-252, janv. 1978.
- [14] P. Sahu, « Fluoride Pollution in Groundwater », in *Groundwater Development and Management: Issues and Challenges in South Asia*, P. K. Sikdar, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 329-350.
- [15] D. Sujatha, « Fluoride levels in the groundwater of the south-eastern part of Ranga Reddy district, Andhra Pradesh, India », *Environ. Geol.*, vol. 44, n° 5, p. 587-591, août 2003.
- [16] G. Pope, « Weathering in the Tropics, and Related Extratropical Processes », in *Treatise on Geomorphology*, vol. 4, 2013, p. 179-196.
- [17] R. D. Cadle, « A comparison of volcanic with other fluxes of atmospheric trace gas constituents », *Rev. Geophys.*, vol. 18, n° 4, p. 746-752, 1980.
- [18] K. T. Semrau, « Emission of fluorides from industrial processes - A Review », *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 7, p. 92-108, août-1957.
- [19] P. Loganathan, M. J. Hedley, et N. D. Grace, « Pasture soils contaminated with fertilizer-derived cadmium and fluorine: livestock effects », *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 192, p. 29-66, 2008.

- [20] E. H. M. Moors, K. F. Mulder, et P. J. Vergragt, « Towards cleaner production: barriers and strategies in the base metals producing industry », *J. Clean. Prod.*, vol. 13, n° 7, p. 657-668, juin 2005.
- [21] H. Kvande et P. A. Drabløs, « The Aluminum Smelting Process and Innovative Alternative Technologies », *J. Occup. Environ. Med.*, vol. 56, n° 5 Suppl, p. 23-32, mai 2014.
- [22] Z. M. Xie, W. H. Wu, et J. M. Xu, « Study on fluoride emission from soils at high temperature related to brick-making process », *Chemosphere*, vol. 50, n° 6, p. 763-769, févr. 2003.
- [23] J. Weitkamp et Y. Traa, « Isobutane/butene alkylation on solid catalysts. Where do we stand? », *Catal. Today*, vol. 49, n° 1, p. 193-199, févr. 1999.
- [24] S. J. Cronin, V. Manoharan, M. J. Hedley, et P. Loganathan, « Fluoride: A review of its fate, bioavailability, and risks of fluorosis in grazed-pasture systems in New Zealand », *N. Z. J. Agric. Res.*, vol. 43, n° 3, p. 295-321, sept. 2000.
- [25] D. Kanduti, P. Sterbenk, et B. Artnik, « Fluoride: A Review Of Use And Effects On Health », *Mater. Socio-Medica*, vol. 28, n° 2, p. 133-137, avr. 2016.
- [26] S. Dey et B. Giri, « Fluoride Fact on Human Health and Health Problems: A Review », *Med. Clin. Rev.*, vol. 2, n° 1, janv. 2016.
- [27] M. Amini *et al.*, « Statistical Modeling of Global Geogenic Fluoride Contamination in Groundwaters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 10, p. 3662-3668, mai 2008.
- [28] S. L. Choubisa, « Status of Fluorosis in Animals », *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. B Biol. Sci.*, vol. 82, n° 3, p. 331-339, sept. 2012.

- [29] S. J. Cronin, V. E. Neall, J. A. Lecointre, M. J. Hedley, et P. Loganathan, « Environmental hazards of fluoride in volcanic ash: a case study from Ruapehu volcano, New Zealand », *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, vol. 121, p. 271-291, mars 2003.
- [30] G. Jacks, P. Bhattacharya, V. Chaudhary, et K. P. Singh, « Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India », *Appl. Geochem.*, vol. 20, n° 2, p. 221-228, févr. 2005.
- [31] A. Rasool *et al.*, « A review of global outlook on fluoride contamination in groundwater with prominence on the Pakistan current situation », *Environ. Geochem. Health*, vol. 40, n° 4, p. 1265-1281, août 2018.
- [32] V. Saxena et S. Ahmed, « Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater », *Environ. Geol.*, vol. 43, n° 6, p. 731-736, mars 2003.
- [33] T. Takahashi et S. Shoji, « Distribution and classification of volcanic ash soil », *Glob. Env. Res*, vol. 6, nov. 2001.
- [34] S. Shoji, R. Dahlgren, et M. Nanzyo, « Chapter 1 Terminology, Concepts and Geographic Distribution of Volcanic Ash Soils », in *Developments in Soil Science*, vol. 21, S. Shoji, M. Nanzyo, et R. Dahlgren, Éd. Elsevier, 1993, p. 1-5.
- [35] J. Poulénard, « Caractérisation et classification de sols dérivés de cendres volcaniques récentes (volcan Pichincha, Equateur) », INAPG, Paris, 1996.
- [36] E. Cottrell, « Chapter 1 - Global Distribution of Active Volcanoes », in *Volcanic Hazards, Risks and Disasters*, J. F. Shroder et P. Papale, Éd. Boston: Elsevier, 2015, p. 1-16.
- [37] R. Dahlgren, S. Shoji, et M. Nanzyo, « Chapter 5 Mineralogical Characteristics of Volcanic Ash Soils », in *Developments in Soil Science*, vol. 21, S. Shoji, M. Nanzyo, et R. Dahlgren, Éd. Elsevier, 1993, p. 101-143.

- [38] K. H. Tan, « Chapitre 6: The colloidal chemistry of inorganic soil constituents », in « *Principles of Soil Chemistry* », Fourth Edition, p.133-182, CRC Press, 1998.
- [39] R. L. Parfitt et J. M. Kimble, « Conditions for Formation of Allophane in Soils », *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 53, n° 3, p. 971-977, 1989.
- [40] C. Mizota et L. P. van Reeuwijk, *Clay Mineralogy and Chemistry of Soils Formed in Volcanic Material in Diverse Climatic Regions*. Soil Monograph, Wageningen, Netherlands: International Soil Reference and Information Centre, 1989.
- [41] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, et B. Delvaux, « Halloysite clay minerals – a review », *Clay Miner.*, vol. 40, n° 4, p. 383–426, 2005.
- [42] N. P. Qafoku, E. Van Ranst, A. Noble, et G. Baert, « Variable charge soils: their mineralogy, chemistry and management », *Adv. Agron.*, vol. 84, p. 159-215, 2004.
- [43] F. M. Michel *et al.*, « The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material », *Science*, vol. 316, n° 5832, p. 1726-1729, juin 2007.
- [44] A. C. Scheinost, « Metal Oxides », in *Encyclopedia of Soils in the Environment*, D. Hillel, Éd. Oxford: Elsevier, 2005, p. 428-438.
- [45] M. Nanzyo, « Unique properties of volcanic ash soils », *Glob Env. Res*, vol. 6, janv. 2002.
- [46] N. Jordanova, « Chapter 4 - The magnetism of soils distinguished by iron/aluminum chemistry: Planosols, Pozdols, Andosols, Ferralsols, and Gleysols », in *Soil Magnetism*, N. Jordanova, Éd. Academic Press, 2017, p. 139-220.
- [47] G. Uehara, « Chapter 3: Chemistry », in *The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays*, Boulder Colo.: Westview Press, 1981, p. 31-95.

- [48] S. Shoji, M. Nanzyo et R. Dahlgren, « Chapter 6: Chemical Characteristics of Volcanic Ash Soils », in *Developments in Soil Science*, vol. 21, S. Shoji, M. Nanzyo, et R. Dahlgren, Éd. Elsevier, 1993, p. 145-187.
- [49] S. Utami, Rahayu, et E. Van Ranst, « Surface charge characteristics of volcanic ash soils in Java, Indonesia », Word Congress of Soil Science», France, 1998.
- [50] M. Pansu et J. Gautheyrou, « Chapter 20: Isoelectric and Zero Charge Point », in *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*, Springer Science & Business Media, 2007, p. 645-655.
- [51] P. Delmelle, T. Delfosse, et B. Delvaux, « Sulfate, chloride and fluoride retention in Andosols exposed to volcanic acid emissions », *Environ. Pollut. Barking Essex 1987*, vol. 126, n° 3, p. 445-457, 2003.
- [52] M. G. García et L. Borgnino, « Chapitre 1: Fluoride in the Context of the Environment », in *Fluorine*, 2015, p. 3-21.
- [53] Z. Jianmin, « Ferrihydrite: Surface Structure and its Effects on Phase Transformation », *Clays Clay Miner. - CLAYS CLAY Min.*, vol. 42, p. 737-746, janv. 1994.
- [54] B. Theng, M. RUSSELL, J. Churchman, et R. Parfitt, « Surface Properties of Allophane, Halloysite, and Imogolite », *Clays Clay Miner.*, vol. 30, p. 143-149, janv. 1982.
- [55] F. Iyoda *et al.*, « Synthesis and adsorption characteristics of hollow spherical allophane nano-particles », *Appl. Clay Sci.*, vol. 56, p. 77-83, févr. 2012.
- [56] H. Hashizume, « Adsorption of Nucleic Acid Bases, Ribose, and Phosphate by Some Clay Minerals », *Life*, vol. 5, n° 1, p. 637-650, févr. 2015.
- [57] C. Mott, « Chapitre 6: Anion and ligand exchange », in *The chemistry of soil processes*, John Wiley & Sons Ltd., D. J. Greenland and M. H. B.hayes, 1981, p. 179-219.

- [58] T. Deschamps, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem, et M. Mbonimpa, « Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels », *VertigO - Rev. Électronique En Sci. Environ.*, n° Volume 7 Numéro 2, sept. 2006.
- [59] A. Manceau, M. Marcus, et N. Tamura, « Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques », *Rev. Mineral. Geochem. - REV Miner. GEOCHEM*, vol. 49, p. 341-428, janv. 2002.
- [60] E. W. Wambu et A. J. Kurui, « Fluoride Adsorption onto Soil Adsorbents: The Role of pH and Other Solution Parameters », in *Soil pH for Nutrient Availability and Crop Performanc*, p.31-44., déc. 2018.
- [61] P. M. Huang et M. L. Jackson, « Mechanism of Reaction of Neutral Fluoride Solution with Layer Silicates and Oxides of Soils1 », *Soil Sci. Soc. Am. J. - SSSAJ*, vol. 29, janv. 1965.
- [62] T. Hiemstra et W. H. Van Riemsdijk, « Fluoride Adsorption on Goethite in Relation to Different Types of Surface Sites », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 225, n° 1, p. 94-104, mai 2000.
- [63] J. Walsch et S. Dultz, « Effects of pH, Ca- and SO₄-concentration on surface charge and colloidal stability of goethite and hematite – consequences for the adsorption of anionic organic substances », *Clay Miner.*, vol. 45, n° 1, p. 1-13, mars 2010.
- [64] J. Hingston, M. Posner, et J. Quirk, « Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes », *Eur. J. Soil Sci.*, vol. 23, p. 177-192, juin 1972.
- [65] F. J. Hingston, R. J. Atkinson, A. M. Posner, et J. P. Quirk, « Specific Adsorption of Anions », *Nature*, vol. 215, n° 5109, p. 1459, sept. 1967.
- [66] K. W. Perrott, B. F. L. Smith, et R. H. E. Inkson, « The Reaction of Fluoride with Soils and Soil Minerals », *J. Soil Sci.*, vol. 27, n° 1, p. 58-67, 1976.

- [67] J. Du, D. Wu, H. Xiao, et P. Li, « Adsorption of fluoride on clay minerals and their mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy », *Front. Environ. Sci. Eng. China*, vol. 5, n° 2, p. 212-226, juin 2011.
- [68] B. Semmens et A. B. Meggy, « The reaction of kaolin with fluorides: I. Effect of neutral and acid sodium fluoride solutions », *J. Appl. Chem.*, vol. 16, n° 4, p. 122-125, 1966.
- [69] J. Slavek, H. Farrah, et W. F. Pickering, « Interaction of clays with dilute fluoride solutions », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 23, n° 2, p. 209-220, août 1984.
- [70] J. a. I. Omueti et R. L. Jones, « Fluoride Adsorption by Illinois Soils », *J. Soil Sci.*, vol. 28, n° 4, p. 564-572, 1977.
- [71] S. Kaufhold *et al.*, « Allophane compared with other sorbent minerals for the removal of fluoride from water with particular focus on a mineable Ecuadorian allophane », *Appl. Clay Sci.*, vol. 50, n° 1, p. 25-33, sept. 2010.
- [72] J. Polomski, H. Flühler, et P. Blaser, « Fluoride-Induced Mobilization and Leaching of Organic Matter, Iron, and Aluminum 1 », *J. Environ. Qual.*, vol. 11, n° 3, p. 452-456, 9/01 1982.
- [73] M. A. Elrashidi et W. L. Lindsay, « Effect of fluoride on pH, organic matter and solubility of elements in soils », *Environ. Pollut.*, vol. 47, n° 2, p. 123-133, janv. 1987.
- [74] L. F. Harrington, E. M. Cooper, et D. Vasudevan, « Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soils », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 267, n° 2, p. 302-313, nov. 2003.
- [75] A. K. M. Arnesen et T. Krogstad, « Sorption and Desorption of Fluoride in Soil Polluted from The Aluminium Smelter at Årdal in Western Norway », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 103, n° 1, p. 357-373, avr. 1998.

- [76] S. Goldberg, L. J. Criscenti, D. R. Turner, J. A. Davis, et K. J. Cantrell, « Adsorption–Desorption Processes in Subsurface Reactive Transport Modeling », *Vadose Zone J.*, vol. 6, n° 3, p. 407-435, août 2007.
- [77] E. Harris, « Sulphate and fluoride adsorption on two Islandic volcanic soils », Msc. dissertation, University of York, UK, 2011.
- [78] T. Delfosse, « Acid neutralisation and sulphur retention in S-impacted Andosols », thèse, Université catholique de Louvain, Belgium, 2005.
- [79] L. Piessens, « Etude du taux d’acidification et du taux d’altération des sols volcaniques soumis aux dépôts acides », Msc. dissertation, UCLouvain, Belgique, 2017.
- [80] M. Gillard, « Distribution du carbone organique dans les sols volcaniques soumis à des apports d’acides: étude de cas au volcan Turrialba (Costa Rica) », Msc. dissertation, UCLouvain, Belgique, 2013.
- [81] S. Delstanche, S. Opfergelt, D. Cardinal, F. Elsass, L. André, et B. Delvaux, « Silicon isotopic fractionation during adsorption of aqueous monosilicic acid onto iron oxide », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 73, n° 4, p. 923, 2009.
- [82] D. J. Greenland et C. Mott, « Surfaces of soil particles », in *The Chemistry of Soil Constituents*, John Wiley & Sons, London., Hayes, 1978.
- [83] T. Hiemstra et W. H. Van Riemsdijk, « A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 73, n° 15, p. 4423-4436, août 2009.
- [84] D. Mohapatra, D. Mishra, S. P. Mishra, G. R. Chaudhury, et R. P. Das, « Use of oxide minerals to abate fluoride from water », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 275, n° 2, p. 355-359, juill. 2004.

- [85] M. Agarwal, K. Rai, R. Shrivastav, et S. Dass, « A Study on Fluoride Sorption by Montmorillonite and Kaolinite », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 141, n° 1, p. 247-261, nov. 2002.
- [86] N. Wells et B. K. G. Theng, « Factors affecting the flow behavior of soil allophane suspensions under low shear rates », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 104, n° 2, p. 398-408, avr. 1985.
- [87] D. L. Parkhurst et C. A. J. Appelo, « User's guide to PHREEQC (Version 2) : a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations », U.S. Geological Survey : Earth Science Information Center, Open-File Reports Section [distributeur], USGS Numbered Series 99-4259, 1999.
- [88] F. J. Hingston, A. M. Posner, et J. P. Quirk, « Anion Adsorption by Goethite and Gibbsite », *J. Soil Sci.*, vol. 25, n° 1, p. 16-26, 1974.
- [89] T. Delfosse, P. Delmelle, et B. Delvaux, « Sulphate sorption at high equilibrium concentration in Andosols », *Geoderma*, vol. 136, n° 3, p. 716-722, déc. 2006.
- [90] T. Chao, « Anionic effects on sulfate adsorption by soils. », *Soil Sci. Soc. Am. J.*, n° 28, p. 581-583, 1964.
- [91] E. Hanudin, N. Matsue, et T. HENMI, « Adsorption of some low molecular weight organic acids on nano-ball allophane », *Clay Sci*, vol. 11, p. 57-72, janv. 1999.

Chapitre 8: Annexes

ANNEXE 1: Composition des tampons acétate, propriétés générales des sols étudiés et composition des échantillons pour la détermination du pH_0 des sols

Annexe 1.1 : Composition des tampons acide acétique et acétate de sodium

Tampon	pH théorique	Concentration CH_3COOH (mol.l⁻¹)	Concentration CH_3COONa (mol.l⁻¹)	Concentration KNO_3 (mol.l⁻¹)	Concentration Fluor (mol.l⁻¹)
Tampon_1	3,8	0,05	0,01	0,01	0,005
Tampon_2	4,3	0,05	0,02	0,01	0,005
Tampon_3	4,8	0,05	0,05	0,01	0,005
Tampon_4	5,3	0,05	0,16	0,01	0,005
Tampon_5	5,8	0,05	0,5	0,01	0,005

Annexe 1.2 : Composition des échantillons pour la détermination du pH_0 des sols

Echantillon	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15
Sol (g)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Eau (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
CaCl₂ 0,1M (ml)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
HCL 0,1M (ml)	0,25	0,5	1,0	1,5	2	2,5	3,0	/	/	/	/	/	/	/	/
NaOH 0,1M (ml)	/	/	/	/	/	/	/	/	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Eau (ml)	9,25	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	9,5	9,25	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5
Total (ml)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

Annexe 1.3 : Propriétés générales des sols étudiés (n. m. = non mesuré ; a = extrait à l'oxalate d'ammonium, 1 calculé sur base de l'équation [1] et 2 sur base de l'équation [4])

Echantillon	Origine	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	C (%)	Si _o	Al _o	Fe _o	Al _p	Al _o -Al _p /Si _o	¹ alloph	² ferrihy	alloph.+ ferrihy.	alloph./ ferrihy.	^a F _o	^a SO _{4o}	Référence
					(mg.kg ⁻¹)				(%)				(mg.kg ⁻¹)			
ICEL3-A	Laki, Islande	6,4	5,2	6,7	20162	27384	45750	3190	1,2	11,7	7,8	19,4	1,5	94	192	[77]
EYJ-S41-A	Eyjafjallökull, Islande	6,2	4,8	6,1	14195	21991	11361	2971	1,3	8,6	1,9	10,5	4,4	99	1018	[77]
VI7-A	Masaya, Nicaragua	4,6	4,3	2,0	2761	5832	8434	2134	1,3	1,7	1,4	3,1	1,2	214	825	[51],[78]
V11-A	Masaya, Nicaragua	3,9	3,4	7,8	2954	7116	14731	2312	1,6	2,0	2,5	4,5	0,8	156	765	[79]
EU5-A	Masaya, Nicaragua	6,7	5,5	6,7	17308	29033	23678	3381	1,5	10,9	4,0	15,0	2,7	754	1268	[51],[78]
EU12-A1	Masaya, Nicaragua	5,9	4,4	13,4	12365	27261	22071	6712	1,7	8,3	3,8	12,0	2,2	1055	605	[79]
TUR-2S- B/C	Turrialba, Costa-Rica	5,3	4,6	2,2	812,0	2352,0	4963,0	1948,0	0,5	0,4	0,8	1,2	0,5	n.m.	308	[80]
TUR-3S-B	Turrialba, Costa-Rica	5,3	4,6	4,8	595,0	3074,0	7398,0	2869,0	0,3	0,3	1,3	1,5	0,2	n.m.	387	[80]

ANNEXE 2 : Tableaux des résultats supplémentaires

Enveloppes de désorption des ions fluorures

Annexe 2.1 : pH et quantité de fluor désorbé du sol VI7-A.

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor libéré (mg/g)
2,93	3,29	2	0,0003	0,03 ± 0,0004
3,59	3,99	3	0,0007	0,02 ± 0,0008
4,04	3,59	3	0,0005	0,02 ± 0,0006
4,6	4,56	3	0,0009	0,02 ± 0,0010
5,56	/	3	0,0004	0,01 ± 0,0004
5,84	5,79	3	0,0003	0,01 ± 0,0003

Annexe 2.2 : pH et quantité de fluor désorbé du sol EU5-A.

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor libéré (mg/g)
2,93	3,92	3	0,0004	0,05 ± 0,0004
3,59	4,00	3	0,0013	0,04 ± 0,0014
4,04	4,21	3	0,0004	0,03 ± 0,0004
4,6	4,58	3	0,0002	0,02 ± 0,0002
5,56	5,58	3	0,0002	0,01 ± 0,0002
5,84	5,83	3	0,0003	0,01 ± 0,0003

Enveloppes d'adsorption des ions fluorures sur les sols volcaniques

Annexe 2.3 : pH et quantité de fluor adsorbé sur le sol VI7-A.

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor adsorbée (mg/g)
3,81	3,97	3	0,0272	0,61 ± 0,0307
4,04	4,18	3	0,0230	0,65 ± 0,0260
4,6	4,65	3	0,0153	0,70 ± 0,0173
5,11	5,24	3	0,0210	0,26 ± 0,0238
5,84	5,89	3	0,0465	0,66 ± 0,0526

Annexe 2.4 : pH et quantité de fluor adsorbé sur le sol EU5-A.

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor adsorbée (mg/g)
3,81	4,27	3	0,0224	1,60 ± 0,0245
4,09	4,42	3	0,0147	1,66 ± 0,0166
4,55	4,78	3	0,0200	1,73 ± 0,0226
5,11	5,28	3	0,0354	1,56 ± 0,0400
5,83	5,95	3	0,0298	1,95 ± 0,0338

Annexe 2.5: pH et quantité de fluor adsorbé sur le sol VIII1-A.

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor adsorbé (mg/g)
3,81	3,86	3	0,0162	0,70 ± 0,0183
4,09	4,19	3	0,0158	0,80 ± 0,0178
4,55	4,78	3	0,0405	0,50 ± 0,0458
5,11	5,18	3	0,0390	0,65 ± 0,0540
5,83	5,88	3	0,0388	1,14 ± 0,0439

Annexe 2.6 : pH et quantité de fluor adsorbé sur le sol EU12-A1.

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor adsorbée (mg/g)
3,81	4,11	3	0,0161	1,08 ± 0,0182
4,09	4,33	3	0,0104	1,21 ± 0,0118
4,55	4,69	3	0,0024	1,14 ± 0,0028
5,11	5,43	3	0,0162	1,33 ± 0,0184
5,83	5,89	3	0,0104	1,73 ± 0,0118

Annexe 2.7 : pH et quantité de fluor adsorbé sur le sol TUR-3S-B.

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor adsorbée (mg/g)
3,81	3,94	3	0,0322	0,05 ± 0,0365
4,09	4,14	3	0,0181	0,03 ± 0,0204
4,55	4,59	3	0,0202	0,09 ± 0,0229
5,11	5,19	2	0,1845	0,10 ± 0,2088
5,83	5,89	3	0,0354	0,22 ± 0,0400

Annexe 2.8 : pH et quantité de fluor adsorbé sur le sol TUR-2S-B/C.

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor adsorbée (mg/g)
3,81	3,84	3	0,0132	-0,03 ± 0,0149
4,09	4,16	3	0,0264	-0,04 ± 0,0298
4,55	4,62	3	0,0109	0,00 ± 0,0124
5,11	5,14	3	0,0339	0,16 ± 0,0384
5,83	5,90	2	0,0111	0,34 ± 0,0154

Annexe 2.9 : pH et quantité de fluor adsorbé sur le sol ICEL3-A

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor adsorbée (mg/g)
3,71	4,24	3	0,034	0,72 ± 0,04
4,09	4,39	3	0,008	0,69 ± 0,01
4,58	4,78	3	0,024	0,85 ± 0,03
5,2	5,47	3	0,009	1,02 ± 0,01
5,8	5,85	3	0,026	1,32 ± 0,03

Annexe 2.10 : pH et quantité de fluor adsorbé sur le sol EYJ-S41-A1

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor adsorbée (mg/g)
3,84	4,36	0,01	0,01	1,3 ± 0,01
4,5	4,73	0,01	0,01	1,4 ± 0,01
4,74	4,85	0,01	0,01	1,5 ± 0,01
5,33	5,47	0,03	0,04	1,6 ± 0,03
5,96	6,02	0,02	0,02	1,9 ± 0,02

Enveloppes d'adsorption des ions fluorures sur les minéraux synthétiques

Annexe 2.1 : pH et quantité de fluor adsorbé sur le mélange hématite+goethite

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor adsorbée (mg/g)
3,71	3,94	3	0,014	1,89 ± 0,016
4,09	4,28	3	0,007	1,74 ± 0,009
4,58	4,76	3	0,013	1,61 ± 0,015
5,2	5,40	3	0,025	1,19 ± 0,029
5,8	5,93	3	0,028	0,79 ± 0,033

Annexe 2.12 : pH et quantité de fluor adsorbé sur la ferrihydrite synthétique

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor adsorbée (mg/g)
3,84	4,7	2	0,01	2,3 ± 0,01
4,5	5,2	2	0,00	2,2 ± 0,01
4,74	5,8	2	0,01	2,2 ± 0,01
5,33	6,0	2	0,01	1,9 ± 0,01
5,96	6,6	2	0,01	1,7 ± 0,01

Annexe 2.13 : pH et quantité de fluor adsorbé sur les allophanes synthétiques

pH (initial)	pH (final)	Réplica	STD (mg/g)	Quantité de fluor adsorbée (mg/g)
3,67	4,02	3	0,019	1,54 ± 0,021
4,13	4,35	3	0,008	1,73 ± 0,009
4,7	4,76	3	0,003	1,90 ± 0,004
5,19	5,26	3	0,008	2,04 ± 0,009
5,8	5,83	3	0,003	2,12 ± 0,003

Quantité de cations Si, Al et Fe libérés des sols volcaniques en absence de fluor lors de l'équilibrage

Annexe 2.14 : Résultats du dosage des cations libérés du sol VI7-A en absence de fluor.

pH (initial)	STD Al (mg/g)	STD Si (mg/g)	STD Fe (mg/g)	Quantité Al libéré (mg/g)	Quantité Si libéré (mg/g)	Quantité Fe libéré (mg/g)
3,59	0,013	0,002	0,003	0,21 ± 0,014	0,04 ± 0,002	0,02 ± 0,004
4,04	0,007	0,002	0,001	0,13 ± 0,008	0,03 ± 0,002	0,01 ± 0,001
4,6	0,022	0,001	0,001	0,08 ± 0,025	0,03 ± 0,002	0,01 ± 0,001
5,56	0,008	0,000	0,001	0,05 ± 0,009	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,001
5,84	0,005	0,001	0,000	0,06 ± 0,006	0,03 ± 0,001	0,01 ± 0,000

Annexe 2.15 : Résultats du dosage des cations libérés du sol EU5-A en absence de fluor.

pH (initial)	STD Al (mg/g)	STD Si (mg/g)	STD Fe (mg/g)	Quantité Al libéré (mg/g)	Quantité Si libéré (mg/g)	Quantité Fe libéré (mg/g)
3,59	0,013	0,002	0,004	0,22 ± 0,014	0,04 ± 0,002	0,02 ± 0,004
4,04	0,008	0,002	0,001	0,13 ± 0,009	0,03 ± 0,002	0,01 ± 0,001
4,6	0,023	0,002	0,001	0,08 ± 0,027	0,03 ± 0,002	0,01 ± 0,001
5,56	0,008	0,000	0,001	0,06 ± 0,009	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,001
5,84	0,005	0,001	0,000	0,06 ± 0,006	0,03 ± 0,001	0,01 ± 0,000

Quantité de cations Si, Al et Fe libérés des sols volcaniques en présence de fluor lors de l'équilibrage

Annexe 2.16 : Résultats du dosage des cations libérés du sol VI7-A en présence de fluor.

pH (initial)	STD Al (mg/g)	STD Si (mg/g)	STD Fe (mg/g)	Quantité Al libéré (mg/g)	Quantité Si libéré (mg/g)	Quantité Fe libéré (mg/g)
3,81	0,294	0,081	0,005	1,49 ± 0,333	0,36 ± 0,092	0,03 ± 0,006
4,09	0,036	0,016	0,005	1,58 ± 0,040	0,40 ± 0,018	0,04 ± 0,006
4,55	0,199	0,045	0,004	1,30 ± 0,225	0,30 ± 0,051	0,03 ± 0,004
5,11	0,024	0,003	0,002	1,08 ± 0,027	0,21 ± 0,003	0,02 ± 0,002
5,84	0,029	0,002	0,001	0,76 ± 0,032	0,11 ± 0,002	0,03 ± 0,001

Annexe 2.17 : Résultats du dosage des cations libérés du sol EU5-A en présence de fluor.

pH (initial)	STD Al (mg/g)	STD Si (mg/g)	STD Fe (mg/g)	Quantité Al libéré (mg/g)	Quantité Si libéré (mg/g)	Quantité Fe libéré (mg/g)
3,81	0,014	0,005	0,017	0,85 ± 0,006	0,59 ± 0,020	0,01 ± 0,002
4,09	0,021	0,005	0,007	0,79 ± 0,006	0,61 ± 0,008	0,02 ± 0,002
4,55	0,019	0,009	0,015	0,67 ± 0,010	0,50 ± 0,017	0,02 ± 0,001
5,11	0,033	0,024	0,010	0,48 ± 0,028	0,36 ± 0,011	0,01 ± 0,001
5,84	0,028	0,009	0,004	0,31 ± 0,010	0,26 ± 0,005	0,03 ± 0,006

Annexe 2.18: Résultats du dosage des cations libérés du sol VII1-A en présence de fluor.

pH (initial)	STD Al (mg/g)	STD Si (mg/g)	STD Fe (mg/g)	Quantité Al libéré (mg/g)	Quantité Si libéré (mg/g)	Quantité Fe libéré (mg/g)
3,81	0,024	0,008	0,001	1,43 ± 0,018	0,23 ± 0,028	0,03 ± 0,009
4,09	0,021	0,004	0,002	1,29 ± 0,018	0,22 ± 0,023	0,04 ± 0,004
4,55	0,028	0,017	0,018	1,26 ± 0,055	0,28 ± 0,032	0,12 ± 0,019
5,11	0,019	0,010	0,013	1,00 ± 0,043	0,22 ± 0,021	0,11 ± 0,011
5,84	0,005	0,002	0,005	0,72 ± 0,053	0,17 ± 0,007	0,13 ± 0,003

Annexe 2.19 : Résultats du dosage des cations libérés du sol EU12-A1 en présence de fluor.

pH (initial)	STD Al (mg/g)	STD Si (mg/g)	STD Fe (mg/g)	Quantité Al libéré (mg/g)	Quantité Si libéré (mg/g)	Quantité Fe libéré (mg/g)
3,81	0,017	0,016	0,001	1,30 ± 0,019	0,42 ± 0,018	0,02 ± 0,001
4,09	0,038	0,019	0,001	1,21 ± 0,043	0,42 ± 0,022	0,03 ± 0,001
4,55	0,018	0,007	0,001	0,98 ± 0,020	0,41 ± 0,008	0,04 ± 0,001
5,11	0,010	0,011	0,002	0,80 ± 0,011	0,36 ± 0,012	0,05 ± 0,002
5,84	0,030	0,021	0,011	0,64 ± 0,042	0,29 ± 0,029	0,08 ± 0,015

Annexe 2.20 : Résultats du dosage des cations libérés du sol TUR-3S-B en présence de fluor.

pH (initial)	STD Al (mg/g)	STD Si (mg/g)	STD Fe (mg/g)	Quantité Al libéré (mg/g)	Quantité Si libéré (mg/g)	Quantité Fe libéré (mg/g)
3,81	0,021	0,004	0,012	1,56 ± 0,024	0,14 ± 0,005	0,13 ± 0,013
4,09	0,005	0,002	0,018	1,51 ± 0,006	0,15 ± 0,002	0,16 ± 0,021
4,55	0,177	0,020	0,037	1,53 ± 0,200	0,14 ± 0,023	0,19 ± 0,042
5,11	0,043	0,013	0,022	1,29 ± 0,049	0,23 ± 0,014	0,16 ± 0,024
5,84	0,065	0,025	0,016	1,04 ± 0,090	0,14 ± 0,035	0,14 ± 0,022

Annexe 2.21 : Résultats du dosage des cations libérés du sol TUR-2S-B/C en présence de fluor.

pH (initial)	STD Al (mg/g)	STD Si (mg/g)	STD Fe (mg/g)	Quantité Al libéré (mg/g)	Quantité Si libéré (mg/g)	Quantité Fe libéré (mg/g)
3,81	0,007	0,005	0,009	1,54 ± 0,008	0,32 ± 0,006	0,11 ± 0,010
4,09	0,011	0,005	0,008	1,53 ± 0,012	0,34 ± 0,005	0,14 ± 0,0009
4,55	0,010	0,006	0,019	1,35 ± 0,011	0,28 ± 0,007	0,16 ± 0,021
5,11	0,015	0,025	0,004	1,28 ± 0,017	0,19 ± 0,028	0,11 ± 0,005
5,84	0,639	0,045	0,108	1,11 ± 0,885	0,08 ± 0,062	0,18 ± 0,150

Annexe 2.22 : Résultats du dosage des cations libérés du sol ICEL3-A en présence de fluor.

pH (initial)	STD Al (mg/g)	STD Si (mg/g)	STD Fe (mg/g)	Quantité Al libéré (mg/g)	Quantité Si libéré (mg/g)	Quantité Fe libéré (mg/g)
3,81	0,029	0,023	0,001	1,15 ± 0,032	0,56 ± 0,026	0,02 ± 0,001
4,09	0,078	0,051	0,001	1,13 ± 0,088	0,59 ± 0,057	0,02 ± 0,001
4,55	0,025	0,017	0,001	0,92 ± 0,028	0,48 ± 0,019	0,01 ± 0,001
5,11	0,008	0,002	0,001	0,68 ± 0,009	0,35 ± 0,002	0,00 ± 0,001
5,84	0,009	0,010	0,002	0,50 ± 0,010	0,26 ± 0,011	0,02 ± 0,002

Quantité d'anions SO_4^{2-} libéré des sols volcaniques en présence de fluor lors de l'équilibrage

Annexe 2.23 : Résultats du dosage des sulfates libérés du sol VI7-A en présence de fluor.

pH (initial)	Réplicas	STD (mg/g)	Quantité SO_4^{2-} libéré (mg/g)
3,81	2	0,02	0,29 ± 0,02
4,09	2	0,01	0,30 ± 0,01
4,55	2	0,00	0,30 ± 0,01
5,11	2	0,01	0,33 ± 0,02
5,83	2	0,01	0,30 ± 0,01

Annexe 2.24 : Résultats du dosage des sulfates libérés du sol EU5-A en présence de fluor.

pH (initial)	Réplicas	STD (mg/g)	Quantité SO_4^{2-} libéré (mg/g)
3,81	2	0,01	0,10 ± 0,01
4,09	1	/	0,14
4,55	2	0,001	0,14 ± 0,002
5,11	2	0,002	0,17 ± 0,003
5,83	2	0,002	0,20 ± 0,003

Annexe 2.25 : Résultats du dosage des sulfates libérés d'ICEL3-A en présence de fluor.

pH (initial)	Réplicas	STD (mg/g)	Quantité SO_4^{2-} libéré (mg/g)
3,71	2	0,003	0,02 ± 0,005
4,09	2	0,001	0,03 ± 0,001
4,58	2	0,001	0,03 ± 0,001
5,2	2	0,001	0,04 ± 0,001
5,83	/	/	/

Annexe 2.27 : Résultats du dosage des sulfates libérés du sol TUR-2S-B/C en présence de fluor.

pH (initial)	Réplicas	STD (mg/g)	Quantité SO₄²⁻ libéré (mg/g)
3,81	2	0,002	0,12 ± 0,003
4,09	2	0,007	0,12 ± 0,010
4,55	2	0,001	0,11 ± 0,001
5,11	2	0,002	0,07 ± 0,002
5,83	/	/	/

Annexe 2.28 : Résultats du dosage des sulfates libérés du sol TUR-3S-B en présence de fluor.

pH (initial)	Réplicas	STD (mg/g)	Quantité SO₄²⁻ libéré (mg/g)
3,81	2	0,001	0,06 ± 0,002
4,09	2	0,001	0,06 ± 0,002
4,55	2	0,012	0,05 ± 0,017
5,11	2	0,004	0,11 ± 0,005
5,83	/	/	/

Annexe 2.29 : Résultats du dosage des sulfates libérés du sol VIII-A en présence de fluor.

pH (initial)	Réplicas	STD (mg/g)	Quantité SO₄²⁻ libéré (mg/g)
3,81	1,09	0,001	1,09 ± 0,001
4,09	1,10	0,06	1,10 ± 0,08
4,55	1,00	0,24	1,00 ± 0,33
5,11	1,28	0,02	1,28 ± 0,02
5,83	1,24	0,002	1,24 ± 0,003

Annexe 2.30 : Résultats du dosage des sulfates libérés du sol VII1-A en présence de fluor.

pH (initial)	Réplias	STD (mg/g)	Quantité SO₄²⁻ libéré (mg/g)
3,81	0,23	0,01	0,23 ± 0,01
4,09	0,26	0,01	0,26 ± 0,01
4,55	0,32	0,001	0,32 ± 0,001
5,11	0,35	0,03	0,35 ± 0,04
5,83	0,31	0,07	0,31 ± 0,10

Quantité d'anions SO₄²⁻ libéré des sols volcaniques en absence de fluor lors de l'équilibrage

Annexe 2.31 : Résultats du dosage des sulfates libérés su sol VII1-A en absence de fluor.

pH (initial)	Réplias	STD (mg/g)	Quantité SO₄²⁻ libéré (mg/g)
3,81	2	0,05	0,11 ± 0,07
4,09	2	0,01	0,18 ± 0,01
4,55	2	0,06	0,18 ± 0,09
5,11	2	0,05	0,24 ± 0,06
5,83	2	0,01	0,26 ± 0,02

Annexe 2.32 : Résultats du dosage des sulfates libérés du sol VII1-A en absence de fluor.

pH (initial)	Réplias	STD (mg/g)	Quantité SO₄²⁻ libéré (mg/g)
3,81	2	0,01	0,08 ± 0,01
4,09	2	0,01	0,05 ± 0,01
4,55	2	0,01	0,11 ± 0,01
5,11	2	0,02	0,16 ± 0,03
5,83	2	0,03	0,18 ± 0,04

Dosage de l'acétate par HPLC

Annexe 2.33 : Résultats du dosage de l'acétate par HPLC sur le surnageant du sol ICEL3-A.

pH (initial)	Réplicas	Proportion d'acétate en excès (% de concentration initiale)
3,92	3	1 ± 1,84
4,31	3	- 4 ± 1,84
4,93	3	- 7 ± 1,84
5,42	3	- 5 ± 1,84
6,07	3	0 ± 1,84

Annexe 2.34 : Résultats du dosage de l'acétate par HPLC sur le surnageant du mélange hématite+goethite synthétique.

pH (initial)	Réplicas	Proportion d'acétate en excès (% de concentration initiale)
3,92	3	-5 ± 3,73
4,31	3	-12 ± 3,73
4,93	3	-9 ± 3,73
5,42	3	-6 ± 3,73
6,07	3	6 ± 3,73

Spéciation du fluor dans les solution d'équilibre

Annexe 2.35 : Spéciation du fluor dans les tampons acétate équilibrés avec le sol V17-A

pH (initial)	AlF²⁺ (%)	AlF₂⁺ (%)	AlF₃ (%)	AlF₄⁻ (%)	F⁻ (%)
3,81	21	72	6	0	0
4,04	30	66	4	0	0
4,6	16	74	9	0	0
5,11	1	32	58	5	3
5,84	0	14	58	15	12

Annexe 2.36 : Spéciation du fluor dans les tampons acétate équilibrés avec le sol EU5-A

pH (initial)	AlF²⁺ (%)	AlF₂⁺ (%)	AlF₃ (%)	AlF₄⁻ (%)	F⁻ (%)
3,81	41	57	2	0	0
4,04	43	55	2	0	0
4,6	51	48	1	0	0
5,11	3	58	35	1	3
5,84	1	43	43	3	8

Annexe 2.37 : Spéciation du fluor dans les tampons acétate équilibrés avec le sol ICEL3-A

pH (initial)	AlF²⁺ (%)	AlF₂⁺ (%)	AlF₃ (%)	AlF₄⁻ (%)	F⁻ (%)
3,81	15	75	9	0	0
4,04	20	73	7	0	0
4,6	18	73	8	0	0
5,11	4	64	30	1	2
5,84	2	51	40	2	5

Annexe 2.38 : Spéciation du fluor dans les tampons acétate équilibrés avec le sol TUR-3S-B

pH (initial)	AlF²⁺ (%)	AlF₂⁺ (%)	AlF₃ (%)	AlF₄⁻ (%)	F⁻ (%)
3,81	5	69	25	0	1
4,04	4	65	30	1	1
4,6	7	72	20	0	0
5,11	1	40	53	3	2
5,84	0	19	61	12	7

Annexe 2.39 : Spéciation du fluor dans les tampons acétate équilibrés avec le sol TUR-2S-B/C

pH (initial)	AlF²⁺ (%)	AlF₂⁺ (%)	AlF₃ (%)	AlF₄⁻ (%)	F⁻ (%)
3,81	3	63	32	1	1
4,04	3	63	33	1	1
4,6	2	57	39	1	1
5,11	2	52	43	2	2
5,84	1	33	56	6	4

Annexe 2.40 : Spéciation du fluor dans les tampons acétate équilibrés avec le sol VIII-A

pH (initial)	AlF²⁺ (%)	AlF₂⁺ (%)	AlF₃ (%)	AlF₄⁻ (%)	F⁻ (%)
3,81	22	72	6	0	0
4,04	19	74	8	0	0
4,6	7	72	20	0	1
5,11	2	52	42	2	2
5,84	1	38	51	4	5

Annexe 2.41 : Spéciation du fluor dans les tampons acétate équilibrés avec le sol EU12-A1

pH (initial)	AlF²⁺ (%)	AlF₂⁺ (%)	AlF₃ (%)	AlF₄⁻ (%)	F⁻ (%)
3,81	30	66	4	0	0
4,04	31	65	4	0	0
4,6	14	75	11	0	0
5,11	9	72	17	0	1
5,84	10	71	17	0	1

Influence du pH sur l'adsorption du fluor dans les sols volcaniques : mécanismes et quantités adsorbées

Présenté par Thibaud Laruelle

Résumé Le fluor est un élément chimique omniprésent dans notre environnement. La présence de fluor dans le sol et les eaux de surface et souterraine pose un risque directe ou indirecte pour la santé humaine et du bétail. Les régions volcaniques actives sont des environnements particulièrement susceptibles de recevoir des apports de fluor. Les émissions de gaz et de cendres volcaniques produites lors de l'activité volcanique constituent en effet des sources de fluor importantes. Les sols volcaniques trouvés dans ces régions renferment typiquement des minéraux secondaires (ferrihydrite et allophanes) qui portent une charge électrique variable. Ils montrent aussi une forte réactivité vis-à-vis du fluor. Néanmoins, les processus et les facteurs qui gouvernent l'adsorption du fluor dans les sols volcaniques sont encore peu décrits.

L'objectif de ce mémoire est de déterminer l'influence du pH sur la rétention du fluor dans des sols volcaniques présentant des propriétés physico-chimiques et minéralogiques différentes. Pour ce faire, l'adsorption du fluor à différentes valeurs de pH (enveloppe d'adsorption) a été mesurée pour des oxydes hydratés et des allophanes pris isolément. Ensuite, des expériences similaires ont été réalisées sur huit sols volcaniques différents. Les enveloppes d'adsorption obtenues pour les sols révèlent deux comportements distincts. Pour certains sols, l'adsorption est probablement régie par un processus impliquant l'échange de ligands présents à la surface des allophanes du sol, et dans une moindre mesure de la ferrihydrite. Cependant, pour d'autres sols l'adsorption implique aussi des interactions de type électrostatique. Celles-ci sont conditionnées par le signe de la charge électrique nette sur les constituants du sol. Néanmoins, la spéciation du fluor en solution joue également un rôle prépondérant. Il semblerait que les pH acides et la présence de fluor en solution favorisent la dissolution des allophanes et la libération d'aluminium en solution. Le fluor peut alors former des complexes anioniques, cationiques ou neutres avec l'aluminium, selon l'acidité de la solution et les concentrations de fluor et d'aluminium dissous. Enfin, on remarque que la capacité des sols à adsorber le fluor ne dépend pas des teneurs relatives en allophanes et ferrihydrite. La présence de fluorure et de sulfate préalablement adsorbés sur les sols n'influence pas la capacité des sols à adsorber des quantités supplémentaires de fluor.