

**Titre : Le rôle des minéraux finement divisés dans la dynamique de l'arsenic – Atténuation naturelle versus atténuation induite**

**Title: The role of the finely divided materials in arsenic dynamic – natural attenuation versus induced attenuation**

**Établissement** Université Paris-Saclay

**École doctorale** Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux, géosciences

**Spécialité terre solide** : géodynamique des enveloppes supérieures, paléobiosphère

**Unité de recherche** Géosciences Paris Saclay / Laboratoire de Physique du Solide

**Encadrement de la thèse** Alexandra COURTIN

**Début de la thèse** le 1 octobre 2022

**Mots clés** : arsenic, mine, spéciation, minéralogie, minéraux finement divisés

**Keywords**: arsenic, mine, speciation, mineralogy, finely divided minerals

## Résumé

Le travail de thèse proposé s'attachera à identifier et comprendre les mécanismes de la chaîne de mobilisation de l'arsenic en contexte minier et notamment à comprendre les processus d'atténuation naturelle qui peuvent s'opérer dans le cadre d'anciennes mines non réhabilitées ainsi qu'à proposer de nouvelles voies de remédiation/valorisation des déchets miniers.

Les problématiques associées aux environnements miniers sont de diverses natures, les principaux étant les niveaux élevés de contamination métallique, le drainage minier acide et la faible recolonisation végétale des anciens sites. En France, comme à l'échelle mondiale, la gestion des déchets miniers est une question qui se pose à différentes échelles, de celle du bassin versant à celle du minéral. L'arsenic (As) est un métalloïde ubiquiste potentiellement très toxique et fréquemment associé à des minéralisations variées d'or, de tungstène ou d'étain. Le travail proposé ici s'intéressera à comprendre comment, parmi les phases d'altération, les minéraux finement divisés, i.e. des phases nanométriques, faiblement ordonnées et très réactives tels que les 'oxydes' de fer *s.l.* et les minéraux argileux, permettent de contrôler la mobilité de l'arsenic. Les processus naturels d'atténuation tels que la formation de hardpans seront étudiés pour comprendre comment ces formations piègent l'arsenic et sous quelles formes ainsi que leurs évolutions spatio-temporels en se basant sur un temps initial ( $t_0$ ). Au-delà de l'identification des phases minérales ou minéraloïdes, une compréhension globale du mécanisme de piégeage de l'arsenic (co-précipité, adsorbé, complexé...) à l'échelle atomique (détermination de l'environnement atomique local) est fondamentale pour comprendre sa mobilité/stabilité dans les conditions environnementales. Cette compréhension fondamentale de la réactivité des phases est un passage nécessaire pour permettre de mieux appréhender la seconde partie du travail de thèse dédiée à la formulation de géomatériaux dans le cas de futures voies de remédiation à bas coût et pérenne ou des solutions de valorisation de ces déchets.

## Présentation détaillée du projet doctoral

Le travail de thèse proposé s'attachera à identifier et comprendre les mécanismes de la chaîne de mobilisation de l'arsenic en contexte minier et notamment à comprendre les processus d'atténuation naturelle qui peuvent s'opérer dans le cadre d'anciennes mines non réhabilitées. Il s'intéressera aussi aux voies possibles d'inertage/valorisation des déchets pour empêcher la remobilisation de l'arsenic au cours des processus d'altération et avec le temps.

A l'échelle mondiale, la gestion des déchets miniers pose problème à diverses échelles : de celle du paysage avec les haldes consécutives aux exploitations à celle du minéral, source primaire des éléments métalliques ou métalloïdes comme l'arsenic. Les problématiques classiquement associées aux environnements miniers sont de diverses natures dont les principales sont des contaminations en éléments métalliques élevées, un drainage minier acide, une faible recolonisation végétale des anciens sites. La France ne fait pas exception et les massifs armoricain et central sont les plus concernés. Les activités minières passées impactent profondément et durablement la qualité des compartiments environnementaux de la zone critique. Ces activités se développent là où des minéralisations sont présentes ce qui signifie des fonds géochimiques locaux déjà anormaux par rapport aux bruits de fonds géochimiques nationaux. L'arsenic n'est pas toujours la substance visée par l'exploitation minière mais cet élément étant ubiquiste, on le retrouve fréquemment associé à diverses minéralisations aurifères, tungstifères ou encore stanifères. Il est donc un co-produit qui doit être géré comme déchet.

Globalement les activités minières vont fortement influencer la stabilité des phases minérales porteuses en arsenic en modifiant les propriétés physiques de ces phases : l'étape du broyage des minéralisations va induire une granulométrie plus fine, des surfaces spécifiques plus importantes au niveau de ces matériaux et accélérer les processus d'altération. Les modifications des conditions physico-chimiques auxquelles vont être soumises ces phases (conditions atmosphériques) lors de l'extraction vont également jouer en la faveur d'une déstabilisation des phases porteuses et favoriser le relargage de l'arsenic vers d'autres compartiments et sous d'autres formes plus ou moins stables dans le temps. La dispersion et la redistribution de l'arsenic à toutes les échelles dans l'espace et le temps va ainsi perturber les divers réservoirs de la zone critique. L'arsenic va ainsi être présent sous diverses formes, plus ou moins réactives, pouvant être déstabilisées en conditions atmosphériques (e.g., oxydation, hydrolyse). Les concentrations en arsenic dans les solutions interstitielles, de surface ou souterraines et les fractions particulaires sont ainsi contrôlées par les produits d'altération issus des termes sources. Ces derniers correspondent à des phases stables dans des conditions géochimiques bien définies et pour un temps donné. Parmi ces phases d'altération, les minéraux finement divisés, comme les « oxydes » de fer *s.l.* et les minéraux argileux, font figure de phases porteuses de premier intérêt. En effet, ces familles minérales comprennent des minéraux ubiquistes et très versatiles, à fort intérêt économique parmi les plus abondants à la surface de la Terre. Ces phases porteuses, formées à basse température, correspondent souvent à des phases nanométriques, faiblement ordonnées, réactives, et dont la cristallinité va évoluer au cours du temps et à la faveur des conditions physico-chimiques auxquelles elles sont soumises. Cette évolution s'accompagne généralement d'une réorganisation cristallographique vers des structures mieux cristallisées et plus stables mais qui peut s'accompagner d'un relargage de l'arsenic associé. On peut donc observer un processus d'atténuation naturel dès lors que les conditions environnementales le permettent. Parmi les facteurs pouvant favoriser ce processus, la présence de hardpans peuvent favoriser naturellement la stabilité du

piégeage de l'arsenic sous diverses formes. Ainsi, au-delà de l'identification des phases minérales ou minéraloïdes, la détermination du mécanisme de piégeage de l'arsenic (co-précipité, adsorbé, complexé...) à l'échelle atomique (détermination de l'environnement atomique local) est fondamentale pour comprendre sa mobilité/stabilité dans les conditions environnementales. Cette compréhension est fondamentale également pour pouvoir proposer des voies de remédiation à bas coût et pérenne ou des solutions de valorisation de ces déchets.

## Thématique

Le travail de thèse s'inscrit dans une problématique d'étude de la contamination de compartiments de la zone critique (sols, sédiments, déchets...). Les thématiques abordées sont celles de la cristallographie, de la géochimie, de la minéralogie et d'une façon générale de l'évolution structurale de minéraux permettant d'appréhender la dynamique de l'arsenic.

## Domaine

Sciences de la Terre, Cristallographie, Minéralogie, Géochimie, Spectroscopie multi-échelle

## Objectifs

Ce travail de thèse permettra de :

- (1) Comprendre la dynamique de l'arsenic en (i) déterminant la cristallographie fine des phases porteuses, notamment argiles et « oxydes » de fer et la spéciation de As ; (ii) exposant expérimentalement les phases porteuses primaires ou secondaires à des solutions aux compositions proches de celles des eaux des terrains visés par l'étude (solutions synthétiques ou naturelles) en faisant varier les proxys les plus fondamentaux (e.g., pH, ratio S/L) ; (iii) étudiant les phases solides après lixiviation afin de mieux comprendre leur réactivité. Il s'agira in fine de déterminer la prévalence de chacune de ces familles de matériaux finement divisés et l'importance de leurs caractéristiques cristallographiques dans le piégeage de As.
- (2) Identifier et comprendre les relations inter-minérales des minéraux finement divisés (oxydes de fer et minéraux argileux) en intégrant l'évolution de la cristallinité des phases (e.g., effet de vieillissement).
- (3) Identifier les processus d'atténuation naturelle et la nature des produits néoformés (e.g., hardpans). Au sein de ces dernières seront étudiées les évolutions cristallographiques des phases porteuses d'As (e.g., détermination de gradients verticaux ou latéraux de cristallinité).
- (4) Proposer un scénario d'évolution dans la dynamique de l'arsenic sur une échelle de temps de plus de 20 ans à partir des connaissances déjà disponibles sur les objets visés et pour partie étudiés à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle.
- (5) Proposer des voies d'inertage complémentaires à l'atténuation naturelle permettant d'immobiliser, sur le moyen à long terme, l'arsenic grâce au recours à des géomatériaux synthétiques (activation alcaline ou acide en fonction des produits à traiter) et comprendre les mécanismes de rétention et d'altération au sein de ces géomatériaux.

## Contexte

En France, de nombreux sites miniers ont été abandonnés sans avoir pu bénéficier de réhabilitation environnementale. Bien qu'important d'un point de vue historique et patrimonial pour les régions concernées, ces anciens sites industriels représentent des « bombes à retardement » en matière de contamination de la zone critique. Paradoxalement, ils constituent aussi de potentielles ressources minérales secondaires, en fonction des concentrations en éléments métalliques résiduelles au sein des déchets. Le travail de thèse proposé s'intéressera plus spécifiquement à des échantillons prélevés dans les haldes d'une ancienne mine de tungstène en France et dont les tailings ont déjà étudié il y a 20 ans. Cet ancrage temporal ( $t_0 = 1998$ ) est très important pour pouvoir proposer des scénarios d'évolution des diverses néo-formations et leur rôle dans l'atténuation de As. Cela permettra de proposer des analogues à ces formations naturelles dans un objectif de remédiation des déchets miniers arséniés. D'importants volumes de déchets miniers (ca. 300,000 m<sup>3</sup>) ont été stockés sur une pente d'environ 35° et des eaux d'exhaure en contrebas du site présente un drainage acide minier avec des pH ca. 3 et des concentrations en arsenic élevées dans les « oxydes » de fer des sédiments du cours d'eau local (jusqu'à 2200 mg/kg As).

### Approche méthodologique

- Campagne de terrain sur site pour effectuer des échantillonnages de déchets miniers, de néoformations et de sédiments.
- Analyse des échantillons pertinents (~ 25 échantillons) pour déterminer leur caractéristiques générales, granulométrie, compositions chimiques (ICP-MS, AAS et XRF) et quantifications minéralogiques globales (diffraction des rayons X – DRX). Ce screening élémentaire et minéralogique permettra d'avoir une première image de la contamination et de la spéciation des éléments.
- Détermination de la minéralogie des phases porteuses, sur échantillon total et sur fractionnement granulométrique ou densimétrique par exemple, DRX sur poudre sur une large gamme d'angle ( $\lambda_{Cu}$  et  $\lambda_{Mo}$ ) et sous vide pour quantifier les phases faiblement cristallines, microscopie électronique à balayage et/ou transmission (MEB, MET), micro-sonde électronique (EPMA) ou outils spectroscopiques de type Raman, FTIR et de fluorescence X. Cette première phase d'étude de la spéciation est indispensable pour bien connaître les échantillons et entreprendre des études plus fines
- Couplage d'observations de microscopie électronique à transmission (MET) avec des cartographies de fluorescence X et des mesures de Spectroscopie d'Absorption X de Structure Fine (XAFS) en utilisant le rayonnement synchrotron. Les données XAFS (XANES et EXAFS) permettront non seulement de déterminer la spéciation de l'arsenic mais aussi de quantifier, en complément des analyses DRX, la proportion de chacune des phases porteuses et de déterminer l'environnement atomique local. Bien que l'obtention de tels résultats soit dépendante des demandes de temps de faisceau, les différents membres du consortium ont établi des collaborations privilégiées avec des scientifiques de lignes, permettant ainsi de réaliser des mesures tests sur du temps de faisceau *in house*.
- Expérimentation en laboratoire sur les phases porteuses pour étudier finement les mécanismes de mobilisation de l'arsenic sous diverses contraintes par la mise en œuvre de tests normés EN-12457 ou TCLP voire via des extractions séquentielles ou sélectives.

- Formulation de géomatériaux pour contrôler la mobilité de l'arsenic et détermination du potentiel d'inertage/stabilité des phases après formulation (lixiviation, caractérisation minéralogique avec les techniques mentionnées ci-dessus) et des propriétés mécaniques.

Le travail sera hiérarchisé en échelle décroissante des techniques les plus générales vers les plus fines, des phases les plus précoces vers les termes les plus matures d'un point de vue cristalochimique.

## Résultats attendus

Les résultats obtenus permettront d'identifier les sources et les formes de l'arsenic au sein du site d'étude. Ils permettront de comprendre le cycle géochimique l'arsenic et sa dynamique dans la zone critique en déterminant (i) les formes solides inorganiques particulières les plus réactives qui incorporent/incluent cet élément *i.e.*, l'importance de la nature des phases porteuses dans le piégeage sur le long terme ; (ii) la spéciation des phases porteuses et les mécanismes de piégeage et de remobilisation de As au travers des processus d'oxydation/réduction ou des variations des conditions S/L (solution/liquide) lors des interactions eau/roche ; (iii) le rôle des néoformations (e.g., hardpans) sur les processus d'atténuation naturelle sur une échelle de temps d'environ 20 années ; (iv) l'efficacité d'une remédiation basée sur des géomatériaux assurant un inertage à moyen terme. *In fine* l'intégralité de ces résultats sont primordiaux pour comprendre et appréhender au mieux les risques environnementaux liés à ces phases dans l'environnement et plus généralement à l'arsenic. D'une façon plus globale, au regard de la difficulté à proposer une stratégie de réhabilitation pertinente et efficace de ces types de sites contaminés dans le cadre de l'après-mine ou après-industrie, il est important d'évaluer si et comment les systèmes peuvent naturellement contrôler la dynamique de l'arsenic et confronter ces résultats à ceux obtenus sur des matériaux élaborés de type géopolymères et/ou activation alcaline ou acide s.l..

## Bibliographie

- Bossy, A., Grosbois, C., Beauchemin, S., **Courtin-Nomade, A.**, Hendershot, W., Bril, H. (2010). Alteration of As-bearing phases in a small watershed located on a high grade arsenic-geochemical anomaly (French Massif Central). *Applied Geochemistry*, 25(12), 1889-1901.
- Courtin-Nomade, A.**, Grosbois, C., Marcus, M.A., Fakra, S.C. Beny, J.-M. Foster, A.L. (2009). The weathering of a sulfide orebody: speciation and fate of some potential contaminants. *Canadian Mineralogist*, 47, 493-508.
- Courtin-Nomade, A.**, Bril, H., Néel, C., Lenain, J.F. (2003). Evolution of Arsenic Ironpan Developed within Tailings of a Former Metallic Mine – Engualès, Aveyron, France. *Applied Geochemistry*, 18, 395-408.
- Courtin-Nomade, A.**, Grosbois, C., Bril, H., Roussel, C. (2005). Spatial variability of arsenic in some current iron - rich deposits generated by acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 20, 283-396.
- Grosbois, C., **Courtin-Nomade, A.** (2020). Microscale distribution of trace elements: a methodology for accessing major bearing phases in stream sediments as applied to the Loire basin (France). *Journal of Soils and Sediments* 20(1), 498-512.
- Monet, G., Amara, M. S., Rouzière, S., **Paineau, E.**, Chai, Z., Elliott, J. D., Poli, E., Liu, L. M., Teobaldi, G., Launois, P. (2018). Structural resolution of inorganic nanotubes with complex stoichiometry. *Nature Communications*. 9, 2033.

- Monneron-Gyurits, M., **Joussein, E.**, Soubrand, M., Fondanèche, P., Cléries, K., Ducloux, E., **Courtin-Nomade, A.** (2020). Environmental stability and oral bioaccessibility of synthetic Pb-bearing phases to better evaluate soil health risks. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 40732-40748.
- Monneron—Gyurits, M., Soubrand M, **Joussein, E.**, **Courtin-Nomade, A.**, Jubany, I., Casas, S., Bahi, N., Faz, A., Gabarron, M., Acosta, J.A., Martinez-Martinez, S. (2020). Investigating the relationship between speciation and oral/lung bioaccessibility of a highly contaminated tailing: contribution in health risk assessment. *Environ Sci Pollut Res Int* 27(32):40732-40748.
- Paineau, E.**, Monet, G., Peyre, V., Goldmann, C., Rouzière, S., Launois, P. (2019). Colloidal stability of imogolite nanotubes dispersions: a phase diagram study. *Langmuir*, 35, 12451.
- Rouzière, S., Launois, P., Benito, A. M., Maser, W. K., **Paineau, E.** (2018). Unravelling the hydration mechanism in a multi-layered graphene oxide paper by in-situ X-ray scattering. *Carbon*. 137, 379-383.

### Conditions scientifiques et financières

La thèse sera co-dirigée par Alexandra Courtin (GEOPS, Orsay) et Erwan Paineau-Lanone (LPS, Orsay). L'équipe encadrante sera complétée par Emmanuel Joussein (E2Lim, Limoges). Cette équipe encadrante est reconnue pour ses travaux couvrant les différents aspects de la thèse (dynamique des contaminants au sein de la zone critique, synthèse minéralogique, analyse structurale multi-échelle, biodisponibilité) comme en témoigne ses publications (cf références bibliographiques.). Une des forces de ce projet est de bénéficier d'un ensemble d'outils déjà disponible dans les différentes structures ainsi que des accès privilégiés pour des expériences XAFS préliminaires via des collaborations existantes.

Le/la doctorant.e sera inscrit.e à l'ED SMEMAG de l'Université Paris Saclay.

Son temps de travail sera réparti à part égale sur l'année universitaire sur les deux laboratoires : 6 mois à GEOPS et 6 mois au LPS. Il/elle sera amené.e à se déplacer sur des plusieurs périodes plus ou moins longues (2 semaines à 2 mois) pour les campagnes d'échantillonnage, la mise en œuvre de certaines expériences et analyses et le traitement de certains échantillons.

Le sujet de thèse bénéficiera du soutien financier de l'équipe Altérations de GEOPS et de la dotation récurrente de l'équipe Matière & Rayonnement au LPS.

Un comité de thèse constitué d'experts externes à l'encadrement se réunira chaque année pour évaluer le déroulement du travail du/de la Doctorant.e.

### Collaborations envisagées

Le sujet de thèse doit permettre de poursuivre les collaborations avec plusieurs laboratoires en France, notamment E2Lim, Univ. Limoges.

## **Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant : diffusion, publication et confidentialité, droit à la propriété intellectuelle,...**

Publications des résultats dans des revues internationales à comité de lecture

Participation à 2-3 conférences nationales et internationales (EGU, AGU, RST, ICOBTE, Goldschmidt, ...)

## **Profil et compétences recherchées**

Le projet de thèse nécessitera à la fois un travail de terrain (prélèvements) et un travail de laboratoire (géochimie élémentaire, minéralogie, cristallographie) dans les différents laboratoires partenaires.

Le.la candidat.e retenu.e doit posséder un diplôme équivalent à un Master en Géosciences ou en Chimie et Physique des Matériaux, avec un fort intérêt pour la géochimie et/ou la minéralogie et/ou la cristallographie.

Une connaissance de base de la langue française est un avantage, mais ne constitue pas une exigence.

Niveau d'anglais : avancé (le.la candidat.e doit être capable de lire/comprendre des publications en anglais et de s'exprimer clairement et de façon efficace dans cette langue)

## Summary

The proposed thesis will focus on identifying and understanding the mechanisms of the arsenic mobilization chain and alteration pathways in a mining context, and in particular on understanding the natural attenuation processes that can occur in the context of unreclaimed former mines, as well as on proposing new ways of remediation/valorization of mining waste.

The problems associated with mining environments are of various natures, the main ones being high levels of metallic contamination, acid mine drainage and poor vegetation recolonization of former sites. In France, as on a global scale, the management of mining waste is an issue that arises at different scales, from the watershed to the mineral. Arsenic (As) is a ubiquitous metalloid, potentially very toxic and frequently associated with various gold, tungsten or tin mineralizations. The work proposed here will focus on understanding how, among the alteration phases, finely divided minerals - nanoscale, low-ordered and highly reactive phases, such as iron 'oxides' *s.l.* and clay minerals, can at least punctually control arsenic mobility. Natural attenuation processes such as hardpan formation will be studied to understand how these formations trap arsenic and in what forms and how they evolve in space and time based on an initial time ( $t_0$ ). Thus, beyond the identification of mineral or mineraloid phases, a global understanding of the arsenic trapping mechanism (co-precipitated, adsorbed, complexed...) at the atomic scale (determination of the local atomic environment) is fundamental to understand its mobility/stability in environmental conditions. This fundamental understanding will be confronted with formulations of artificial geo-materials which will be elaborated according to various formulations, these materials constituting future ways of remediation at low cost and perennial or solutions of valorization of these waste.

The thesis project will require both field work (sampling) and laboratory work (geochemistry, mineralogy, crystallography) in the different involved laboratories.

The successful candidate must have a degree equivalent to a Master's degree in Geosciences or in Chemistry and Physics of Materials, with a strong interest in geochemistry and/or mineralogy and/or crystallography.

A basic knowledge of the French language is an advantage, but not a requirement.

Level of English: advanced (the candidate must be able to read/understand publications in English and to express him/herself clearly and effectively in English).