



**Géochimie et écotoxicologie des fluorures dans les
écosystèmes terrestres et aquatiques et méthodes de
traitement : Revue de la littérature scientifique**

Camille Guilleux, Émeric Kochoni, Peter G. C. Campbell,
Jean-François Blais et Claude Fortin

Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre
Environnement, 490 rue de la Couronne, Québec, QC G1K 9A9.

Rapport # 1640

Novembre 2015

© INRS, Centre - Eau Terre Environnement, 2015
Dépôt légal, Bibliothèque nationale du Québec
Dépôt légal, Bibliothèque et archives Canada
ISBN : 978-2-89146-858-9

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	III
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX.....	VII
1 SOURCES ET TENEURS ENVIRONNEMENTALES DES FLUORURES	1
1.1 Sources naturelles	1
1.1.1 Sources minérales	1
1.1.2 Sources volcaniques	3
1.1.3 Les aérosols marins	3
1.2 Sources anthropiques des fluorures	4
1.3 Concentrations de fluorures habituellement rencontrées dans les eaux naturelles et les sols	5
2 SPÉCIATION DES FLUORURES.....	7
2.1 Calculs de spéciation des fluorures	7
2.1.1 Effets des cations majeurs (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ et Na ⁺).....	8
2.1.1.1 Équilibres thermodynamiques et effet de la dureté de l'eau	8
2.1.1.2 Effets sur la solubilité des fluorures.....	9
2.1.2 Effet du pH	12
2.1.3 Complexation avec les métaux traces	12
3 COMPORTEMENT DES FLUORURES DANS LES ÉCOSYSTÈMES AQUATIQUES.....	16
3.1 Les fluorures dans les eaux de surface et les sédiments	16
3.1.1 Eau de surface	16
3.1.2 Eau de mer	17
3.2 Comportement des fluorures dans les eaux souterraines et les sols.....	18
3.2.1 Eaux souterraines	18
3.2.2 Les sols	20
3.2.2.1 Influence du climat sur les fluorures du sol	20
3.2.2.2 Influence du pH.....	21
3.3 Caractérisation des fluorures dans les eaux interstitielles de sédiments marins	23
3.3.1 Profils de distribution des fluorures dans les eaux marines.....	23
3.3.2 Influence des conditions redox	24
4 BIODISPONIBILITÉ ET TOXICITÉ DES FLUORURES.....	25
4.1 Écosystèmes terrestres - Plantes terrestres	25
4.1.1 Bioaccumulation.....	25
4.1.2 Toxicité	29
4.1.3 Transfert trophique	34
4.2 Écosystèmes aquatiques	35
4.2.1 Bactéries, algues et plantes aquatiques	35
4.2.1.1 Bioaccumulation	35
4.2.1.2 Toxicité.....	37
4.2.2 Invertébrés aquatiques	39
4.2.2.1 Bioaccumulation	39
4.2.2.2 Toxicité.....	40

4.2.3 Poissons.....	42
4.2.3.1 Bioaccumulation	42
4.2.3.2 Toxicité.....	43
4.2.4 Transfert trophique.....	47
4.3 Conclusions.....	47
5 MÉTHODES DE TRAITEMENT DES FLUORURES	49
5.1. <i>Traitements des sols</i>	49
5.1.1. Lixiviation	49
5.1.2. Méthodes électrocinétiques	51
5.2. <i>Traitements des eaux</i>	52
5.2.1 Traitements à l'aide de membranes.....	52
5.2.1.1 Osmose inverse et nanofiltration.....	52
5.2.1.2. Dialyse et électrodialyse	58
5.2.2. Traitements par adsorption	60
5.2.3. Autres techniques	62
5.2.4. Combinaisons de techniques.....	63
BIBLIOGRAPHIE	67

ANNEXE 1 : CONCENTRATIONS EN FLUORURES RETROUVÉES DANS DIFFÉRENTES INVERTÉBRÉS RELIÉES À LEURS HABITUDES ALIMENTAIRES.....	85
ANNEXE 2 : EFFETS DES FLUORURES SUR LA CROISSANCE ALGALE.....	87
ANNEXE 3 : BIOACCUMULATION DES FLUORURES DANS LES CRUSTACÉS MARINS ($\mu\text{g F}\cdot\text{G}^{-1}$ POIDS SEC).....	89
ANNEXE 4 : VALEURS DE CL50 POUR LES INVERTÉBRÉS D'EAU DOUCE ET DE MER	91
ANNEXE 5 : BIOACCUMULATION DES FLUORURES DANS LES POISSONS D'EAU DOUCE ET D'EAU DE MER ($\text{MG F}\cdot\text{KG}^{-1}$ POIDS HUMIDE).....	94
ANNEXE 6 : VALEURS DE CL50 POUR LES POISSONS D'EAU DOUCE.....	95
ANNEXE 7 : TESTS DE TOXICITÉ CHRONIQUE POUR DIFFÉRENTS ORGANISMES AQUATIQUES, ADAPTÉ DE (PEARCY <i>ET AL.</i> , 2015).....	96
ANNEXE 8 : LES DIFFÉRENTES ÉCOZONES.....	98
ANNEXE 9 : CAPACITÉS D'ADSORPTION DES FLUORURES PAR DIFFÉRENTS SORBENTS ET AUTRES PARAMÈTRES IMPLIQUÉS DANS LA DÉFLUORATION DES EAUX.....	99

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Effet de la dureté sur la concentration des ions fluorures libres F (Jackson et al., 2002).....	10
Figure 2.3 : Spéciation des fluorures en fonction du pH de l'eau et en l'absence d'Al (Deng et al., 2011)....	12
Figure 2.4 : Diagramme de prédominance des formes de fluorure en fonction du pH et des concentrations en fluorures et en aluminium (Deng et al., 2011).	14
Figure 3.1 : Relation entre le pH du sol et la solubilité des fluorures du sol dans 0,01 M de CaCl ₂ (●, Sols expérimentaux utilisés pour les mesures isotopiques de fluorures échangeables; ○, Échantillons de sols agricoles utilisés pour les mesures de fluorure labiles et solubles) (Larsen & Widdowson, 1971).....	22
Figure 3.2 : Effet du pH sur la solubilité des fluorures à partir d'un échantillon de roche phosphatée (Ratio solide : solution 1 : 100).(Larsen & Widdowson, 1971).....	22
Figure 3.3 : Profils verticaux des concentrations de fluorures dans l'eau interstitielle extraite des sédiments directement, non exposés à l'air. La flèche indique la concentration en fluorure de la colonne d'eau (Sasaki et al., 2001).....	24
Figure 4.1 : Concentrations en fluorures dans les pousses des plantes (mg F·kg ⁻¹ poids sec) en fonction du pH et de différentes concentrations en fluorures dans le sol. Adaptée de Weinstein et Davison (2004) à partir des données de Stevens et al. (2000).....	26
Figure 4.2 : Voies de passage de l'eau sol-racine (Taiz & Zeiger, 1991).....	27
Figure 4.3 : Effet de NaF sur la concentration en pigments dans <i>S. brachiata</i> . Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type sur 15 échantillons (cinq expériences, N = 3). * Différence significative à 95 %. *** Différence significative à 99,9 % (Reddy & Kaur, 2008)	32
Figure 4.4 : Chlorose des feuilles de peupliers exposées via l'eau d'irrigation à 500 mg F·L ⁻¹ (Singh & Verma, 2013).....	33
Figure 4.5 : Spéciation du fluorure en fonction du pH et en présence d'aluminium ([Al] = 10,4 μM, [F] = 379 μM, [Ca] = 68,0 μM, [Mg] = 81,2 μM). Adaptée de Pitre et al. (2014).....	36
Figure 4.6 : Toxicité des fluorures en fonction de la durée de l'exposition pour trois espèces de larves de trichoptères. Aucune précipitation n'a été observée au cours de ces expériences. Tiré de (Camargo et al., 1992a).....	41
Figure 5.1 : Distribution des fluorures dans les phases aqueuse, kaolinite et MgO en fonction du temps de traitement et de la concentration en MgO. Le pH de la solution aqueuse est indiqué au-dessus des points (Suzuki et al., 2013).	50
Figure 5.2 : Schéma de principe d'une dépollution des sols utilisant un procédé électrocinétique (Acar & Alshawabkeh, 1993).....	51
Figure 5.3 : Rétention des fluorures par différents types de membranes de nanofiltration et osmose inverse. Données compilées par Shen et Schafer (2014) de i. Richards (2012), ii. Tahaikt et al. (2008), iii. Tahaikt et al. (2007), iv. Lhassani et al. (2001), v. Shen et Schafer (2014), vi. Hu et Dickson (2006), vii. Choi et al. (2001), viii. Hong et al. (2007).	54
Figure 5.4 : Diagramme de l'unité pilote de nanofiltration utilisée dans l'étude de Tahaikt et al. (2008) (configurations 1 et 2), adapté de Tahaikt et al. (2008).....	55
Figure 5.5 : Diagramme de l'unité pilote de nanofiltration utilisée dans l'étude de Tahaikt et al. (2008) (configuration 3), adapté de Tahaikt et al. (2008).....	56
Figure 5.6 : Résultats de l'étude de Tahaikt et al. (2008) (configuration 1).....	56

<i>Figure 5.7 : Résultats de l'étude de Tahaikt et al. (2008) (configuration 3)</i>	<i>57</i>
<i>Figure 5.8 : Schéma de la dialyse par effet Donnan utilisé pour la défluoration de solutions diluées, AEM : membrane échangeuse d'anions, Q_A : débit alimentation, Q_R : débit réception. Tiré de Durmaz et al. (2005).....</i>	<i>58</i>
<i>Figure 5.9 : Résultats de l'étude de Vijaya et Krishnaiah (2009). Effet du pH, de la quantité de biomasse utilisée et du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption des fluorures par le CCS.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure 5.10 : Filière de traitement n°1 comprenant un traitement combiné à la chaux inerte et aluminat de sodium suivi d'un traitement par lit bactérien (Drogui et al., 2011).....</i>	<i>64</i>
<i>Figure 5.11 : Filière de traitement n°2 comprenant un traitement par filtration sur membrane associé à la coagulation/floculation suivi d'un traitement biologique (Drogui et al., 2011).....</i>	<i>65</i>
<i>Figure 5.12 : Filière de traitement n°3 comprenant un traitement combinant électrooxydation et filtration sur charbon actif (Drogui et al., 2011).....</i>	<i>66</i>

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Concentrations naturelles des fluorures dans l'environnement.....	1
Tableau 1.2 : Minéraux de fluorures les plus fréquents dans la croûte terrestre	2
Tableau 1.3 : Formes habituelles de fluorure dans l'environnement.....	4
Tableau 1.4 : Sources anthropiques de fluorures dans l'environnement.....	4
Tableau 1.5 : Proportions de différentes espèces de matière particulaire fluorée produite par les alumineries (Christophoridis et al., 2015)	5
Tableau 2.1 : Formes chimiques de fluorures présentes dans l'eau contenant 1 mg·L ⁻¹ de fluorure (Abualhajja et al., 2015).....	7
Tableau 2.2 : Données thermodynamiques de la spéciation des espèces de fluorure dans l'eau.....	8
Tableau 2.2 : Spéciation des fluorures dissous en présence d'aluminium	13
Tableau 3.1 : Compositions chimiques d'eaux souterraines naturellement chargées en fluorures (Edmunds & Smedley, 2013).	19
Tableau 4.1 : Concentrations en fluorures dans différentes espèces de plantes accumulatrices de fluorures (Weinstein & Davison, 2004).....	28
Tableau 4.2 : Exemples d'effets des fluorures sur les activités enzymatiques de différentes plantes terrestres.....	30
Tableau 4.3 : Effet des fluorures sur la photosynthèse.....	31
Tableau 4.4 : Effet des fluorures sur la croissance des peupliers, adapté de Singh et Verma (2013).....	33
Tableau 4.5 : Effet des fluorures sur la croissance de différentes plantes, adapté de Pant et al. (2008)	34
Tableau 4.6 : Effet des fluorures contenus dans différents composés sur le rendement du processus de désulfuration dans lequel la bactérie <i>Desulfotomaculum ruminis</i> est impliquée (Szymanska et al., 2004)	38
Tableau 4.7 : Concentrations en fluorures ne causant pas d'effet observable pour différentes espèces d'invertébrés à une dureté entre 15,6 et 40,2 mg CaCO ₃ ·L ⁻¹	43
Tableau 4.8 : Concentrations en fluorures sans effet observable pour différentes espèces de poissons	46
Tableau 5.1 : Membranes utilisées dans les études de rétention des fluorures par nanofiltration et osmose inverse. Adapté de Shen et Schafer (2014).....	54
Tableau 5.2 : Membranes utilisées dans l'étude de Tahaikt et al. (2008)	55
Tableau 5.3 : Résultats de l'étude de Tahaikt et al. (2008) (configuration 2).....	57
Tableau 5.4 : Exemples d'applications de la dialyse par effet Donnan en laboratoire	59

1 Sources et teneurs environnementales des fluorures

1.1 Sources naturelles

Le fluorure (F^-) est la forme anionique de l'élément fluor (F), l'halogène le plus électronégatif et le plus réactif. C'est pourquoi il n'est pas retrouvé dans la nature sous sa forme élémentaire mais se présente toujours sous un état d'oxydation de -1 (Camargo, 2003). Il est naturellement présent dans la croûte terrestre (Goyer, 1981) et occupe le 13^{ème} (Neal *et al.*, 2003, Edmunds & Smedley, 2013) ou le 17^{ème} (Weinstein & Davison, 2004) rang dans l'ordre d'abondance soit une proportion de 0,032% de la croûte terrestre selon Fleischer (1953) cité par Weinstein et Davison (2004). Mais sa teneur est plus élevée dans les régions volcaniques actives ou inactives (Handa, 1975). Par exemple, les sources chaudes et les geysers du Parc National de Yellowstone aux États-Unis (WY) contiennent jusqu'à 50 mg $F^- \cdot L^{-1}$ (Camargo, 2003). Le tableau 1.1 donne les concentrations de fluorures rencontrées dans le milieu naturel. Le fluorure est libéré dans l'environnement à partir de trois principales sources naturelles : l'altération des roches minérales riches en fluorures, l'activité volcanique et les aérosols des eaux marines (Christophoridis *et al.*, 2015).

Tableau 1.1 : Concentrations naturelles des fluorures dans l'environnement

Paramètre	Concentration en fluorures
Sols sablonneux	20-76 mg·kg ⁻¹
Sols argileux	~2 640 mg·kg ⁻¹
Eau de mer	0,77-1,40 mg·L ⁻¹
Eau douce	5-6 mg·L ⁻¹
Air (résidentiel/rural)	0,17-5,1 µg·m ⁻³
Végétaux	< 10 mg·kg ⁻¹
Humain	0,1-1,5 mg·kg ⁻¹

Adapté de Goyer (1981).

1.1.1 Sources minérales

La plus grande source naturelle est l'altération des minéraux riches en fluorures telles que la fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$), la fluorite/fluorine (CaF_2) et la cryolite (Na_3AlF_6) (Tableau 1.2).

Le tableau 1.2 montre différents minéraux de fluorures parmi les plus fréquemment rencontrés dans la croûte terrestre. La présence de fluorures peut influencer la solubilité minérale, ainsi les apatites ayant une forte proportion de

fluorures sont plus solubles que les apatites pures (Christophoridis *et al.*, 2015, Selvam, 2015).

Tableau 1.2 : Minéraux de fluorures les plus fréquents dans la croûte terrestre

Nom	Formule chimique
Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Fluorite	CaF_2
Cryolite	Na_3AlF_6
Biotite	$\text{K}_2(\text{Mg,Fe})_4(\text{Fe,Al})_2[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_2(\text{F,Cl})_2$
Amphiboles	$(\text{Ca,Na,K})_{0-1}(\text{Ca,Fe,Li,Mg,Mn,Na})_2(\text{Al,Cr,Fe,Mg,Mn,Ti})_5(\text{Al,Si,Ti})_8\text{O}_{22}(\text{OH,F,Cl})_2$
Micas	$(\text{K,Na,Ca,Ba})(\text{Al,Cr,Fe,Li,Mg,Mn,V,Zn})_{2-3}(\text{Al,Be,Fe,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$
Topaze	$\text{Al}_2(\text{F,OH})\text{SiO}_4$
Cryolite	Na_3AlF_6

Adapté de Christophoridis *et al.* (2015)

La présence de fluorures dans les eaux souterraines dépend des caractéristiques géologiques (porosité, temps de contact, etc.), chimiques (acidité du sol et des roches, action d'autres éléments chimiques) et physiques (température, profondeur) de l'aquifère (Weinstein & Davison, 2004). En raison du grand nombre de variables, les concentrations de fluorure dans les eaux souterraines peuvent varier de moins de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à plus de $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Edmunds & Smedley, 1996, Edmunds & Smedley, 2013, Christophoridis *et al.*, 2015). En général, les eaux souterraines sont plus riches en fluorures que les eaux de surface à cause du temps de contact plus important de l'interaction roche-eau (Christophoridis *et al.*, 2015). Ces processus sont habituellement associés aux systèmes aquifères profonds et à un lent écoulement de l'eau souterraine. Les aquifères peu profonds, récemment infiltrés par les eaux de pluie, sont généralement faiblement concentrés en fluorures, à l'exception des aquifères peu profonds situés dans des zones volcaniques actives et affectées par les altérations hydrothermales. Des concentrations élevées en fluorure s'observent également dans des régions arides où l'évaporation tend à concentrer les fluorures dans l'eau. Selon Chernet *et al.* (2001), l'augmentation de la solubilité des fluorures avec l'aridité du climat vient du fait que cette solubilité est contrôlée par l'équilibre avec la fluorite (CaF_2). En effet, sous l'effet de la température, la calcite (CaCO_3) précipite, provoquant une diminution de l'activité chimique du calcium. Il en résulte donc une augmentation de la solubilité du fluorure, précédemment contrôlée par l'équilibre avec CaF_2 . C'est le cas par exemple au Nord-Ouest de la Chine où la concentration en fluorure des eaux souterraines varie entre $< 0,5$ et $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Genxu & Guodong, 2001, Wang & Cheng, 2001).

Des concentrations élevées sont observées en Afrique de l'Est avec 300, 690 et 700 mg·L⁻¹ respectivement en Éthiopie, Tanzanie et au Kenya (Chernet *et al.*, 2001). Plusieurs régions dont les eaux souterraines sont riches en fluorures ont été caractérisées dans diverses parties du monde, en particulier dans le nord de la Chine, en Inde, au Sri Lanka, au Mexique, dans l'Ouest des États-Unis, en Argentine et dans de nombreux pays d'Afrique (Edmunds & Smedley, 1996, Edmunds & Smedley, 2013).

1.1.2 Sources volcaniques

Les volcans constituent la deuxième source naturelle de fluorures dans les eaux naturelles. Les panaches volcaniques sont constitués d'un mélange turbulent de gaz, de particules solides et de gouttelettes de solutions acides émis à haute température pendant les épisodes éruptifs. Le fluor magmatique est alors libéré sous forme de fluorure d'hydrogène (HF) gazeux. Toutefois le fluorure d'hydrogène (gazeux) étant très soluble dans les magmas, seulement ~20 % du HF gazeux serait libéré dans l'atmosphère. En outre la concentration décroît rapidement avec la distance en s'éloignant des points d'émission. Selon des données citées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la concentration en fluorure inorganique total dans l'atmosphère (gaz et particules) est très souvent inférieure à 0,05 µg·m⁻³ (Liteplo *et al.*, 2002). On estime en effet à 60-6000 kilotonnes les émissions globales annuelles de fluorures inorganiques par les volcans, ce qui est du même ordre de grandeur que les émissions anthropiques (Weinstein & Davison, 2004, Christophoridis *et al.*, 2015). En outre, les sites géothermiques constituent d'excellentes sources de fluorures dans les eaux naturelles. Dans de telles conditions, la solubilité du fluorure augmente avec la température et les fluorures peuvent également être ajoutés à l'eau souterraine par dissolution du fluorure d'hydrogène gazeux (Hem, 1985, Neal, 1989).

1.1.3 Les aérosols marins

La troisième source naturelle de fluorure vers les continents est celle des aérosols marins, estimée à environ 20 kilotonnes de fluorures inorganiques chaque année (Weinstein & Davison, 2004, Christophoridis *et al.*, 2015).

Le tableau 1.3 représente les formes habituelles de fluorures observées dans l'environnement.

Tableau 1.3 : Formes habituelles de fluorure dans l'environnement.

Noms	Formule chimique
Ion fluorure	F ⁻
Acide hydrofluorique	HF
Fluorite ou Fluorspar	CaF ₂
Fluorapatite	Ca ₅ F(PO ₄) ₃
Fluorure de sodium	NaF
Acide fluorosilicique (Fluosilicique, Hydrofluosilicique; Hydrofluorosilicique)	2H ₂ SiF ₆
Fluosilicate de sodium	Na ₂ SiF ₆
Cryolite (Fluorure d'aluminium et de sodium)	Na ₃ AlF ₆
Fluorure d'aluminium	AlF ₃

1.2 Sources anthropiques des fluorures

Les fluorures sont également libérés dans l'environnement (air, sol, eau) par diverses activités humaines conduisant à une augmentation au-delà du bruit de fond naturel des fluorures dans les eaux (Tableau 1.4). Leurs concentrations peuvent atteindre plus de 100 fois la teneur naturelle en fluorures inorganiques dans les eaux de surface et souterraines, créant un risque écologique pour les organismes aquatiques (Camargo, 2003).

Tableau 1.4 : Sources anthropiques de fluorures dans l'environnement

Sources	Références bibliographiques
Gaz d'échappement	(Goyer, 1981, Act & List, 1993)
Procédés industriels (métallurgie, pétro-industrie, plastique, céramique, verrerie, cimenteries, production de colles et d'adhésifs)	(Goyer, 1981, Liteplo <i>et al.</i> , 2002, Giguère & Campbell, 2004)
Manufactures de fluorures	(Goyer, 1981, Act & List, 1993)
Combustion de charbon	(Goyer, 1981)
Engrais phosphatés (production et utilisation)	(Goyer, 1981, Christophoridis <i>et al.</i> , 2015)
Pesticides contenant des fluorures	(Goyer, 1981, Christophoridis <i>et al.</i> , 2015)
Incinération des déchets	(Goyer, 1981)
Fluoration de l'eau	(Goyer, 1981, Christophoridis <i>et al.</i> , 2015)

Les industries de l'aluminium sont parmi les plus grands émetteurs de fluorures. Divers sels fluorés sont en effet utilisés dans la réduction de l'alumine, provoquant la production de fluorure d'hydrogène (HF) et de perfluorocarbones

tels que CF₄, C₂F₆, etc. (Christophoridis *et al.*, 2015). Le tableau 1.5 illustre la proportion de matière particulaire produite par l'aluminerie.

Tableau 1.5 : Proportions de différentes espèces de matière particulaire fluorée produite par les alumineries (Christophoridis *et al.*, 2015)

Espèces particulières	Formules chimiques	Proportions (%)
Alumine	Al ₂ O ₃	2-3
Cryolite	Na ₃ AlF ₆	82
Fluorure d'aluminium	AlF ₃	10
Fluorspar (ou fluorite)	CaF ₂	6-7

Toutes ces formes de fluorures sont relativement solubles dans l'eau et peuvent donc conduire à une augmentation des concentrations de fluorures dans diverses matrices naturelles. L'utilisation de fluorures en santé dentaire et dans l'industrie pharmaceutique constitue aussi une source non négligeable de fluorure dans les écosystèmes.

1.3 Concentrations de fluorures habituellement rencontrées dans les eaux naturelles et les sols

La concentration de fluorure dans les eaux naturelles est en général inférieure à 1 mg·L⁻¹. Des concentrations aussi élevées que 50 mg·L⁻¹ ont toutefois été mesurées dans des eaux qui pourraient autrement être considérées comme potables (Hem, 1985, Edmunds & Smedley, 2013, Christophoridis *et al.*, 2015). Hem (1985) rapporte une concentration de 32 mg·L⁻¹ mesurée dans un puits abandonné de San Simon dans le Sud-Est de l'Arizona. Les eaux thermales dans le Comté de Custer (Idaho) en contiennent jusqu'à 16 mg·L⁻¹. Des concentrations atteignant 67 mg·L⁻¹ sont signalées dans les eaux souterraines de certaines régions au Sud de l'Afrique (Bond (1946) cité par Hem (1985)). Des valeurs élevées de fluorures ont été rapportées par White *et al.* (1963) cité par Hem (1985) dans les eaux affectées par le volcanisme.

La concentration de fluorure dans les rivières dépasse rarement quelques dixièmes de milligrammes par litre, mais il y a quelques exceptions. Elle varie de < 1 mg·L⁻¹ à ~6 mg·L⁻¹ (Goyer, 1981).

Dans les sols les concentrations naturelles de fluorures peuvent atteindre 76 mg·kg⁻¹ dans les sols sablonneux et 2640 mg·kg⁻¹ dans l'argile (Gisiger, 1968). A cause de la quasi-association du CaCO₃ avec les fluorures dans les sols,

généralement plus de 90 % des fluorures existent sous forme combinée et sont donc peu réactifs.

Dans les climats chaud et humide, la décomposition de restes organiques contribue principalement à la remobilisation des fluorures dans le sol. Les fluorures sont facilement lessivés dans les sols, alors que ce processus est empêché par leur accumulation biogénique (Deshmukht *et al.*, 1995).

De même, dans les régions de pergélisol, la décomposition des rebus végétaux contribue largement au recyclage des fluorures dans l'eau. Dans le sol, l'horizon tourbeux peut contenir jusqu'à 25 % de fluorure soluble dans l'eau (Deshmukht *et al.*, 1995), mais la forme sous laquelle migre le fluorure n'a pas été précisée.

2 Spéciation des fluorures

L'étude de la spéciation chimique d'un élément permet de connaître les différentes formes et composés (libres, complexés, etc.) sous lesquels il se trouve en solution. La spéciation des fluorures nous permettra donc de connaître leur réactivité de façon générale et de mieux comprendre leur comportement dans des conditions naturelles.

2.1 Calculs de spéciation des fluorures

Le fluorure peut agir comme un ligand dans l'eau, formant, en fonction du pH, des complexes solubles avec les cations polyvalents, tels que Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} et Ca^{2+} (Nordstrom et Jenne, 1977). Il peut aussi se coordonner avec les oligo-éléments et les éléments des terres rares présents dans l'eau. Cependant, le fluorure libre est l'espèce prédominante dans la plupart des réservoirs d'eau souterraine à travers le monde, tandis que la complexation avec le Ca, le Mg et le Na, ainsi que l'espèce neutre HF, ne sont observables qu'à de faibles concentrations dans des conditions acides (ex. : pH < 3,5). Par exemple dans les eaux douces, les complexes d'aluminium prédominent dans les eaux acides (Bi *et al.*, 2000); en revanche quand le pH augmente, la forme libre de fluorure F^- devient majoritaire (Tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Formes chimiques de fluorures présentes dans l'eau contenant $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fluorure (Abualhaja *et al.*, 2015)

pH	Pourcentage du total fluorure dissous				
	F^-	AlF_2^{2+}	AlF_2^+	AlF_3^0	AlF_4^-
6	21,4	5,4	60,4	12,8	0,08
7	97,5	0,02	1,3	1,2	0,03
8	100	0	0	0	0
9	100	0	0	0	0

Le tableau 2.2 résume les données thermodynamiques et de la spéciation aqueuse de certaines espèces de fluorure couramment trouvées dans les réservoirs aquatiques naturels.

Tableau 2.2 : Données thermodynamiques de la spéciation des espèces de fluorure dans l'eau

Espèces aqueuses		Réaction	log K ou log β
Al	AlF ²⁺	F ⁻ + Al ³⁺ = AlF ²⁺	7,0
	AlF ₂ ⁺	2F ⁻ + Al ³⁺ = AlF ₂ ⁺	12,6
	AlF ₃	3F ⁻ + Al ³⁺ = AlF ₃	16,7
	AlF ₄ ⁻	4F ⁻ + Al ³⁺ = AlF ₄ ⁻	19,1
B	BF ₂ (OH) ₂ ⁻	F ⁻ + H ⁺ + B(OH) ₃ = BF ₂ (OH) ₂ ⁻ + H ₂ O	6,62
	BF ₃ OH ⁻	3F ⁻ + H ⁺ + B(OH) ₃ = BF ₃ OH ⁻ + H ₂ O	13,2
	BF ₄ ⁻	4F ⁻ + 3H ⁺ + B(OH) ₃ = BF ₄ ⁻ + 3H ₂ O	18,0
Ba	BaF ⁺	F ⁻ + Ba ²⁺ = BaF ⁺	-0,18
Ca	CaF ⁺	Ca ²⁺ + F ⁻ = CaF ⁺	0,94
Cu	CuF ⁺	F ⁻ + Cu ²⁺ = CuF ⁺	1,2
Eu	EuF ⁺	F ⁻ + Eu ²⁺ = EuF ⁺	-1,3
	EuF ²⁺	F ⁻ + Eu ³⁺ = EuF ²⁺	4,4
	EuF ₂	2F ⁻ + Eu ²⁺ = EuF ₂	-2,04
	EuF ₂ ⁺	2F ⁻ + Eu ³⁺ = EuF ₂ ⁺	4,0
	EuF ₃	3F ⁻ + Eu ³⁺ = EuF ₃	10,2
	EuF ₃ ⁻	3F ⁻ + Eu ²⁺ = EuF ₃ ⁻	-2,5
	EuF ₄ ⁻	4F ⁻ + Eu ³⁺ = EuF ₄ ⁻	12,1
Fe	EuF ₄ ⁻²	4F ⁻ + Eu ²⁺ = EuF ₄ ⁻²	-2,8
	FeF ⁺	Fe ²⁺ + F ⁻ = FeF ⁺	1,3
	FeF ²⁺	Fe ³⁺ + F ⁻ = FeF ²⁺	4,1
	FeF ₂ ⁺	2F ⁻ + Fe ³⁺ = FeF ₂ ⁺	8,3
H	HF ₂ ⁻	H ⁺ + 2F ⁻ = HF ₂ ⁻	3,76
	H ₂ F ₂	2H ⁺ + 2F ⁻ = H ₂ F ₂	6,8
Mg	MgF ⁺	Mg ²⁺ + F ⁻ = MgF ⁺	1,82
Mn	MnF ⁺	Mn ²⁺ + F ⁻ = MnF ⁺	1,4
Na	NaF	Na ⁺ + F ⁻ = NaF	-0,24
Pb	PbF ⁺	Pb ²⁺ + F ⁻ = PbF ⁺	0,82
	PbF ₂	2F ⁻ + Pb ²⁺ = PbF ₂	1,61
	Sm	SmF ²⁺	Sm ³⁺ + F ⁻ = SmF ²⁺
Sm	SmF ₂ ⁺	2F ⁻ + Sm ³⁺ = SmF ₂ ⁺	7,63
	SmF ₃	3F ⁻ + Sm ³⁺ = SmF ₃	10,02
	SmF ₄ ⁻	4F ⁻ + Sm ³⁺ = SmF ₄ ⁻	11,97
	Sn	SnF ⁺	Sn ²⁺ + F ⁻ = SnF ⁺
SnF ₂		2F ⁻ + Sn ²⁺ = SnF ₂	6,68
SnF ₃ ⁻		3F ⁻ + Sn ²⁺ = SnF ₃ ⁻	9,46

Adapté de Garcia et Borgnino (2015) et de Nordstrom *et al.* (1990).

2.1.1 Effets des cations majeurs (Ca²⁺, Mg²⁺ et Na⁺)

2.1.1.1 Équilibres thermodynamiques et effet de la dureté de l'eau

La formation des complexes des fluorures avec le calcium et le magnésium se présente comme suit :





Les constantes de stabilité K sont données d'après Nordstrom *et al.* (1990).

Les concentrations des complexes, exprimées en proportion de la concentration en ions fluorure, sont données par :

$$\frac{[CaF^{+}]}{[F^{-}]} = K_{Ca} \times [Ca^{2+}] \quad (\text{Eq.3})$$

$$\frac{[MgF^{+}]}{[F^{-}]} = K_{Mg} \times [Mg^{2+}] \quad (\text{Eq.4})$$

La concentration totale de fluorure $[F^{-}]_T$ est alors donnée par :

$$[F^{-}]_T = [F^{-}] + [CaF^{+}] + [MgF^{+}] \quad (\text{Eq.5})$$

En substituant et réarrangeant l'expression des équilibres, la concentration en ions fluorures est donnée par :

$$[F^{-}] = \frac{[F^{-}]_T}{1 + K_{Ca} \times [Ca^{2+}] + K_{Mg} \times [Mg^{2+}]} \quad (\text{Eq.6})$$

L'équation (6) permet le calcul de la proportion d'ions fluorures libres en fonction de la concentration du calcium et du magnésium. On peut donc en déduire l'effet de ces ions sur les fluorures en solution. C'est cette formule qui est utilisée en pratique pour mesurer l'effet de la dureté de l'eau sur les fluorures. D'après Jackson *et al.* (2002), même avec des eaux très dures, plus de 90 % du total des fluorures est présent sous forme d'ions libres F^{-} . Ils en concluent donc que l'effet de la dureté de l'eau sur la spéciation des fluorures serait très faible (Fig. 2.1).

Il en sera de même des autres ions comme le sodium dont la faible affinité pour les ions F^{-} induit une proportion de NaF toujours $\ll 1\%$ (Jackson *et al.*, 2002).

2.1.1.2 Effets sur la solubilité des fluorures

L'effet des ions majeurs sur la spéciation des ions fluorures s'illustre bien par la solubilité minérale. En effet la saturation ou la solubilité minérale exerce un fort contrôle sur la concentration de fluorure en solution. C'est notamment le cas avec la fluorite minérale CaF_2 , le plus répandu des minéraux de fluorures, dont la faible dissolution tend à contrôler les concentrations d'ions fluorures en solution (Flühler *et al.*, 1982, Hem, 1985, Edmunds & Smedley, 2013) suivant la réaction :

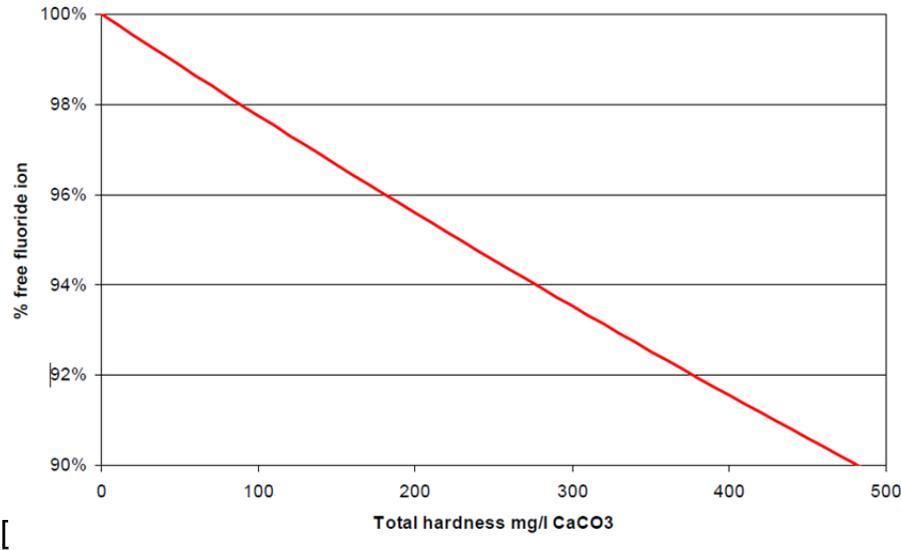


Figure 2.1 : Effet de la dureté sur la concentration des ions fluorures libres F^- (Jackson *et al.*, 2002)



Une limite supérieure de la concentration du fluorure est alors sous le contrôle du produit de solubilité $K_{SO}(CaF_2)$:

$$K_{SO}(CaF_2) = (Ca^{2+}) \times (F^-)^2 = 10^{-10,57} \text{ à } 25^\circ C \quad (\text{Eq.8})$$

$$\text{ou } \text{Log}[K_{SO}(CaF_2)] = \text{Log}(Ca^{2+}) + 2 \text{Log}(F^-) = -10,57 \quad (\text{Eq.9})$$

Cette réaction montre qu'en cas de saturation par rapport à la fluorite, la concentration de F^- est liée à celle de Ca^{2+} . Ainsi en présence de 10^{-3} M de Ca à $25^\circ C$, la concentration des fluorures serait limitée à $10^{-3,79}$ M ou $3,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La présence de Ca en solution serait donc susceptible de limiter la solubilité du fluorure, bien que la précipitation des carbonates ait été aussi reliée à la perte de fluorure de la solution (Reddy *et al.*, 2010, Edmunds & Smedley, 2013). Cette perte de fluorure de la solution se ferait par co-précipitation avec la calcite et la dolomite (Carpenter, 1969, Jacks *et al.*, 2005). Fan *et al.* (2003) quant à eux suggèrent qu'il peut s'agir d'une adsorption de fluorures sur la surface de la calcite. Turner *et al.* (2005) ont en effet réussi à montrer, suite à de nombreuses expériences de laboratoire, que l'adsorption de fluorures se produirait rapidement sur toute la surface de la calcite suivie d'une précipitation de fluorite là où la concentration de Ca^{2+} dissous est la plus élevée.

Soulignons par ailleurs que cette solubilité de la fluorite dépend de la température. Elle décroît en effet avec la température et cette baisse se traduit par une modification de la constante d'équilibre. Par exemple la valeur de $K_{SO}(CaF_2)$ passe de $10^{-10,57}$ à 25°C $10^{-10,8}$ à 10°C . La constante d'équilibre est aussi affectée par la force ionique et se traduit par une augmentation de la solubilité avec la salinité.

La figure 2.2 permet d'illustrer l'influence des ions Ca^{2+} sur la solubilité du fluorure. En effet, cette figure permet de constater les conditions dans lesquelles la fluorite peut se former en fonction des concentrations en Ca^{2+} et F^- dans un milieu typique des eaux douces.

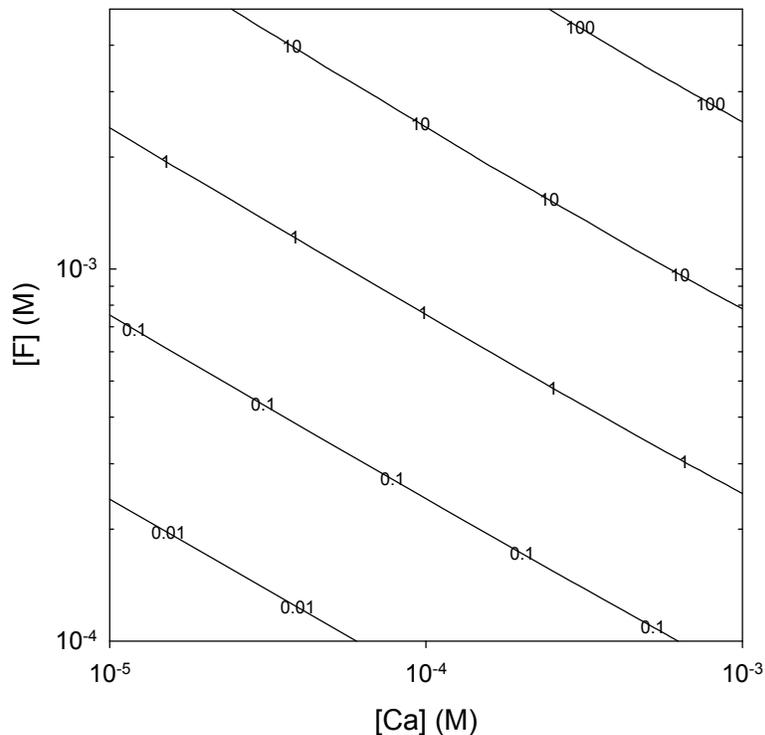


Figure 2.2 : Indices de solubilité de la fluorite en fonction des concentrations en Ca^{2+} et F^- . Une valeur de 1 indique l'équilibre avec la fluorite. Au-delà de 1, le système tend à une précipitation. Les calculs ont été effectués avec l'aide du logiciel MINEQL+ v4.62 dans les conditions suivantes : $\text{pH} = 7,0$, $[\text{Al}] = 5,4 \mu\text{M}$, $[\text{Cl}] = 7.09 \text{ mM}$, $[\text{K}] = 469 \mu\text{M}$, $[\text{Mg}] = 122 \mu\text{M}$, $[\text{Na}] = 345 \mu\text{M}$, $[\text{NO}_3] = 310 \mu\text{M}$, $[\text{SO}_4] = 340 \mu\text{M}$.

2.1.2 Effet du pH

La spéciation des fluorures est fortement fonction du pH du milieu. En conditions acides, une forte complexation peut se produire avec H^+ (Deng *et al.*, 2011). À pH 3,5, HF^0 est susceptible d'être l'espèce dominante (Hem, 1985). En outre, d'après les travaux de Deng *et al.* (2011), cet effet du pH est lui aussi fonction de la présence ou non d'Al dans le milieu. Ainsi donc en absence de Al¹ dans l'eau, $HF^0_{(aq)}$ est l'espèce prédominante aux pH<3 avec une petite proportion de HF_2^- . En revanche lorsque pH>5, les fluorures libre F^- deviennent majoritaires ~90% (Fig. 2.3).

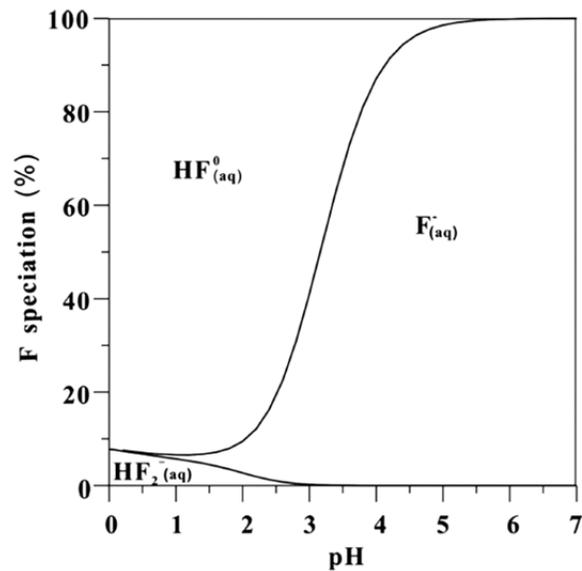


Figure 2.3 : Spéciation des fluorures en fonction du pH de l'eau et en l'absence d'Al (Deng *et al.*, 2011).

2.1.3 Complexation avec les métaux traces

La spéciation du fluorure en présence de certains métaux traces est abordée ici en tenant compte de leur fréquence et de leur pertinence écologique. Les fluorures se coordonnent facilement avec Al^{3+} , Be^{2+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+} , et les terres rares (TRs) (Hem, 1985, Deng *et al.*, 2011). Comme évoqué précédemment, le comportement des fluorures dans l'eau est pH dépendant. Par exemple les

¹La section 2.1.3.1 évoque le cas plus complexe de l'influence du pH sur la spéciation des fluorures en présence d'aluminium.

complexes de fluorure d'aluminium se forment aux pH < 7; mais ces complexes sont habituellement limités par les concentrations d'aluminium qui ont tendance à être beaucoup plus faibles que celle des fluorures dans les eaux naturelles (Deng *et al.*, 2011). Il en résulte une plus grande proportion d'Al³⁺ complexée que de F⁻. Par conséquent, F⁻ est généralement la forme de fluorure prédominante dans la plupart des eaux naturelles, avec des quantités mineures de complexes avec les cations en général et les métaux traces en particulier.

En présence de fluorure, les ions aluminium (Al³⁺) peuvent former en solution divers complexes de fluorures d'aluminium (AlF_x). Les caractéristiques (formes et proportions) des espèces formées sont fortement liées au pH et à la concentration de fluorure (Schlichting & Reinstein, 1999, Strunecká *et al.*, 2001, Strunecka *et al.*, 2004, Barbier *et al.*, 2010). En effet, à pH inférieur à 5,5, la forme prédominante est l'octaèdre hexa-hydraté Al(H₂O)₆³⁺ (en abrégé Al³⁺) tandis qu'à pH supérieur à 9 c'est l'aluminate tétraédrique Al(OH)₄⁻ qui prédomine. Aux valeurs de pH comprises entre ~4,9 et ~9, Al(H₂O)₆³⁺ subit des déprotonations successives (Martin, 1986). En présence du fluorure, les molécules d'eau latérales de l'hexa-hydrate sont remplacées par le fluorure pour donner AlF_x(H₂O)_{6-x}^(3-x). Si les valeurs du pH deviennent supérieures à ~6, les espèces tétraédriques d'aluminate prédominent avec une proportion variable d'hydroxyles et de fluorures.

Par ailleurs, d'après Jackson *et al.* (2002) les fluorures peuvent fortement solubiliser l'aluminium. Leurs travaux révèlent en effet qu'en présence de 1 mg·L⁻¹ de fluorure total et à pH 6, la solubilité de l'aluminium passe à 0,649 mg·L⁻¹ contre 0,083 mg·L⁻¹ en absence de fluorure. D'après ces mêmes travaux, c'est uniquement aux pH inférieurs à 7,0 que les complexes de fluorures représentent une proportion substantielle de l'aluminium dissous. La distribution des espèces de fluorures en présence d'aluminium (Tableau 2.2) démontre globalement que les fluorures forment des complexes forts avec l'aluminium.

Tableau 2.2 : Spéciation des fluorures dissous en présence d'aluminium

pH	Pourcentage du total en fluorure dissous				
	F ⁻	AlF ²⁺	AlF ₂ ⁺	AlF ₃ ⁰	AlF ₄ ¹⁻
6	21,4	5,4	60,4	12,8	<0,1
7	97,5	<0,1	1,3	1,2	<0,1
8	100,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
9	100,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Adapté de Jackson *et al.* (2002)

Deng *et al.* (2011) ont montré qu'il existe une corrélation directe entre la concentration en fluorure et celle en aluminium des eaux naturelles. Ils ont conclu que les principales espèces de fluorure (fluorure libre F^- , HF et les complexes Al-F) sont contrôlées, non seulement par le pH, mais aussi par le rapport des concentrations de fluorure et d'aluminium (F:Al). Aux faibles concentrations d'Al, les fluorures sont exclusivement représentés par HF dans la gamme de pH 0-3. Lorsque la concentration en Al augmente (1 mM), la forme AlF_2^{2+} prédomine jusqu'au pH ~ 6 à partir duquel le fluorure libre F^- devient l'espèce prédominante. Avec une augmentation des concentrations en aluminium et en fluorure, la forme AlF_3 augmente brièvement en importance à pH 7. Aux pH >6, le fluorure libre est largement majoritaire (>99 %), car avec l'augmentation de leur concentration, les ions OH^- surpassent les ions F^- dans la compétition pour former des complexes avec les cations (Fig. 2.4).

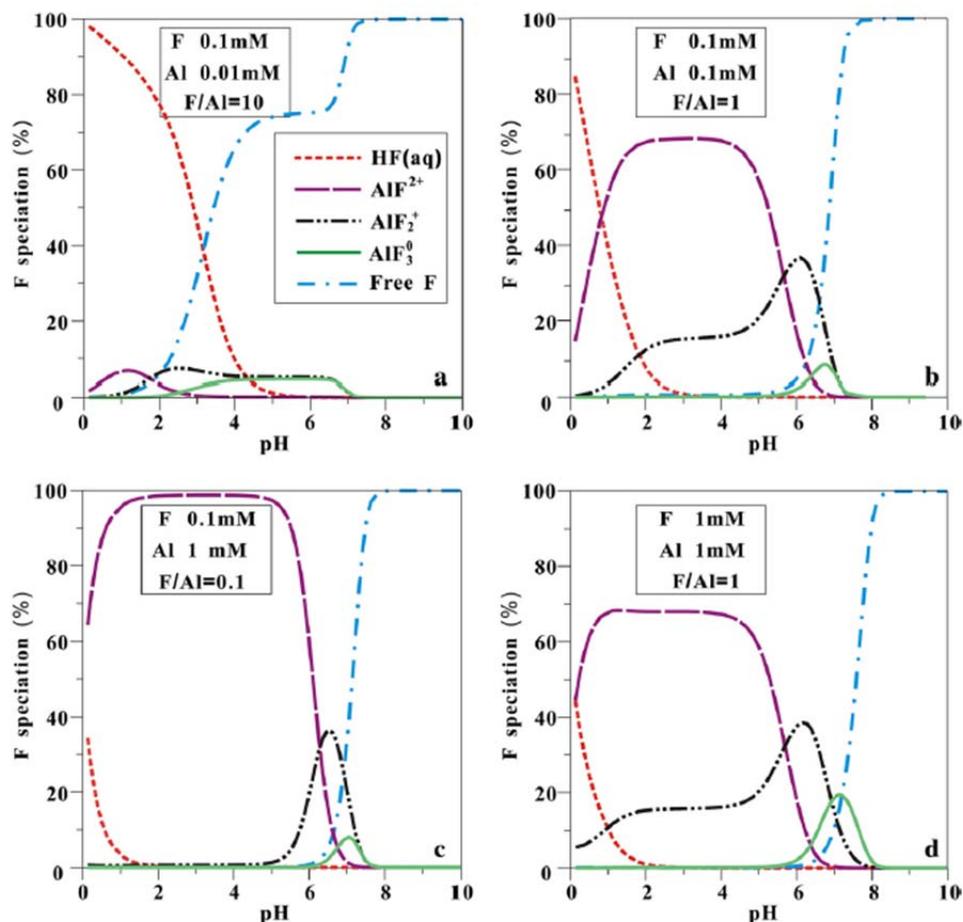


Figure 2.4 : Diagramme de prédominance des formes de fluorure en fonction du pH et des concentrations en fluorures et en aluminium (Deng *et al.*, 2011).

Les fluorures peuvent également interagir avec le Fe, le Mg et le B, conduisant à des complexes, comme FeF^{2+} , MgF^+ et $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$.

3 Comportement des fluorures dans les écosystèmes aquatiques

La présence, la distribution et la mobilité des fluorures dans les systèmes aquatiques dépendent de l'interaction d'un certain nombre de processus géochimiques qui déterminent le comportement des fluorures dans la solution. Les conditions environnementales, telles que le pH de l'eau, la composition chimique du système (par exemple, la composition chimique de l'eau, la lithologie, etc.), et la cinétique des réactions influencent fortement tous ces procédés. Le fluor étant l'élément le plus chimiquement réactif du tableau périodique, on ne le trouve pas naturellement sous son état élémentaire F^0 . Il est plutôt sous forme de fluorure inorganique (c.-à-d., l'ion fluorure (F^-)), qui pourra être libre en solution, ou lié par des liaisons de coordination aux cations en solution, ou encore lié à une matrice minérale solide) ou de fluorures organiques.

3.1 Les fluorures dans les eaux de surface et les sédiments

3.1.2 Eau de surface

Les niveaux de fluorure inorganique dans les eaux douces de surface sont généralement régulés par le système calcium-carbonate-phosphate-fluorure (Giguère & Campbell, 2004). Les concentrations naturelles en fluorures dans ces eaux peuvent excéder $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mais elles sont généralement inférieures à $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, plus précisément entre $0,1$ et $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Aminot *et al.*, 1985, Giguère & Campbell, 2004). La principale forme de fluorure dissous dans les eaux douces est la forme ionique, F^- . L'ion fluorure est le plus petit des halogènes et donc le plus électronégatif. Il forme de très puissants liens hydrogènes avec l'eau (cinq molécules d'eau par ion), ce qui explique sa stabilité en solution aqueuse (Wallis *et al.* (1996) cité par Giguère et Campbell (2004)).

Les formes solides de fluorures qui sont les plus susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles sont le fluorure de calcium ou fluorite (CaF_2) et le fluorure de magnésium (MgF_2). Lorsque le phosphore est présent dans le milieu, on peut aussi trouver le fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), mais normalement en de très faibles proportions (Giguère & Campbell, 2004).

Il y a un contrôle potentiel de la solubilité des fluorures dans les eaux naturelles notamment dans des conditions où les concentrations en fluorures et en calcium sont toutes deux élevées (Edmunds & Smedley, 1996, Neal *et al.*, 2003, Edmunds & Smedley, 2013). Ce contrôle est habituellement associé, pour les eaux souterraines surtout, à la formation de la fluorite minérale (CaF_2).

Cependant, la solubilité d'un composé comme la fluorite ne dépend pas uniquement de la concentration des réactifs en présence, mais aussi de la vitesse de la réaction de précipitation. En outre le domaine de la cinétique chimique est assez complexe, puisque la cinétique dépend de plusieurs facteurs, comme la température, le pH, et la concentration des réactifs (Giguère & Campbell, 2004).

3.1.2 Eau de mer

Dans l'eau de mer, malgré les apports constants de fluorures par les eaux continentales, les volcans sous-marins, etc., la concentration des fluorures reste constante soit environ $1,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Carpenter, 1969, Weinstein & Davison, 2004). On le considère comme un élément conservatif, car sa concentration reste très peu affectée par l'activité biologique du milieu ou par des processus de précipitation et d'interaction avec les particules. Il peut donc servir de traceur de mélange des masses d'eaux (Aminot *et al.*, 1985). De fait sa concentration peut varier selon la salinité, mais le rapport fluorure/chlorure (F/Cl) reste constant. Selon Warner *et al.* (1975) cité par Aminot *et al.* (1985), ce rapport F/Cl est de $(6,71 \pm 0,07) \times 10^{-5}$ (F est exprimé en $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ et Cl en ‰). Ainsi, les concentrations normales en fluorure pour des eaux de mer de salinité 34 et 35 ‰ sont respectivement de 1,29 et $1,33 \pm 0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Selon Carpenter (1969) et Garcia et Borgnino (2015), les apports de fluorures sont équilibrés par différents processus, résumés comme suit :

- l'incorporation au carbonate de calcium et au phosphate des tissus durs d'organismes marins ;
- la sédimentation des matières non dissoutes ;
- la formation de fluorapatite dans les sédiments ;
- la libération dans l'atmosphère sous forme d'aérosols.

Dans la mer, la spéciation des fluorures est différente de celle des eaux douces en raison de la prédominance du magnésium dans l'eau de mer : environ 50 % sont sous forme libre F^- , 47 % sont complexés sous forme de MgF^+ , 2 % sous forme de CaF^+ et 1 % sous forme de NaF^0 (Carpenter, 1969, Miller & Kester, 1976, Garcia & Borgnino, 2015).

Dans les estuaires, les concentrations en fluorure fluctuent fortement à cause du mélange entre l'eau douce et l'eau de mer et augmenteraient linéairement en fonction de la salinité (Chamblee *et al.*, 1984, Aminot *et al.*, 1985) entre les deux valeurs précédemment citées.

3.2 Comportement des fluorures dans les eaux souterraines et les sols

3.2.1 Eaux souterraines

Le contrôle potentiel exercé par la solubilité de la fluorite sur les fluorures est particulièrement associé aux eaux souterraines (Neal *et al.*, 2003, Edmunds & Smedley, 2013). Si l'eau est sous-saturée, la teneur en fluorures est généralement le reflet de la quantité disponible au sein de la roche lessivée. En revanche, dans le cas d'une eau saturée, la concentration de fluorures est alors limitée par la valeur de la constante de solubilité $K_{so}(CaF_2)$ de la réaction de dissolution de la fluorite (Eq.7). On peut donc s'attendre à de fortes concentrations en fluorure dans les eaux souterraines des aquifères particulièrement pauvre en calcium et dans les endroits où les minéraux de fluorures (minéraux fluoro-substitués) sont répandus. La concentration en fluorures augmentera aussi dans les eaux souterraines où s'opèrent des échanges de Ca par du Na. Le tableau 3.1 montre les compositions chimiques typiques des eaux souterraines fortement chargées en fluorures dans diverses parties du monde. Dans la plupart des cas, les données illustrent bien la domination de Na sur le Ca, et les concentrations élevées en HCO_3^- caractéristiques des eaux riches en fluorure. Le tableau 3.1 donne également les espèces dominantes dans ces eaux. Le F^- libre est l'espèce largement majoritaire dans la plupart de ces eaux (>95 %), avec des contributions supplémentaires mineures de complexes avec les cations majeurs (Ca, Na, Mg), mais comme indiqué précédemment, cette spéciation est fortement pH-dépendante. Enfin les indices de saturation en rapport avec la fluorite confirment bien que la solubilité de la fluorite est susceptible de contrôler les limites supérieures des concentrations de fluorures dans la plupart des eaux naturelles. Le tableau 3.1 montre que la plupart sont proches de la saturation par rapport à la fluorite, bien que quelques échantillons sont significativement sursaturés ($\log SI_{\text{fluorite}} > 0,5$). Ceci reflète probablement une cinétique plus lente de précipitation de fluorite par rapport à sa dissolution ou des anomalies liées à la pureté minérale ou à la taille des grains.

Tableau 3.1 : Compositions chimiques d'eaux souterraines naturellement chargées en fluorures (Edmunds & Smedley, 2013).

	Unités	Pays					
		Ghana	Royaumes Unis	Sri Lanka	Argentine	Canada	Tanzanie
Lieu		Yorogu Abagabisi, Bolgatanga	Spalding, Lincolnshire	Paniyankadawala, Anuradhapura	El Cruce, La Pampa	Maria, Gaspé Peninsula	Imalanguzu, Singida
Type d'eau		Non confiné	Confiné	Non confiné	Non confiné	Non confiné	Non confiné
Profondeur de puits	m	26	99	ND	16	>30	110
pH		6,63	8,32	6,96	8,1	9,2	8,86
Température	°C	31,2	11	29,5			27,7
CES		348		3840	2610	598	1360
Ca	mg·L ⁻¹	27,6	2,0	173	24,1	4,3	17,6
Mg	mg·L ⁻¹	13,7	4,1	179	22,9	0,7	1,37
Na	mg·L ⁻¹	18,8	540	355	616	137	332
K	mg·L ⁻¹	1,56	4,0	3,02	12,6	0,4	2,07
HCO ₃	mg·L ⁻¹	146	506	516	1180	232	845
SO ₄	mg·L ⁻¹	1,65	33	15,5	190	13,6	20,8
Cl	mg·L ⁻¹	5,89	490	1050	113	56,7	13,6
NO ₃ -N	mg·L ⁻¹	4,92	<0,1	9,00	45,9	ND	7,81
F	mg·L ⁻¹	3,6	5,6	4,4	15,8	10,9	17,5
Si	mg·L ⁻¹	34,4	6,0	45,0	28,1	3,5	54,2
Fe	mg·L ⁻¹	0,37	0,48	0,007	0,055	0,087	0,053
Al	µg·L ⁻¹	30	14	ND	40	67	81
Be	µg·L ⁻¹	1	ND	ND	83	ND	2
U	µg·L ⁻¹	1,3	ND	ND	71	ND	ND
B	mg·L ⁻¹			0,15	4,58		0,46
Déséquilibre des charges	%	+3,8	+2,01	-0,51	-0,65	-0,06	-2,13
F ⁻	%	95,98	98,56	79,21	96,54	99,58	99,04
NaF	%	0,04	0,98	0,46	1,04	0,29	0,63
MgF ⁺	%	2,91	0,44	18,86	2,22	0,09	0,17
CaF ⁺	%	0,49	0,02	1,46	0,18	0,04	0,16
AlF ₃	%	0,35					
AlF ₂ ⁺	%	0,18					
HF ⁰	%	0,04					
AlF ₄ ⁻	%	0,02					
BF(OH) ₃ ⁻	%				0,01		
SI _{fluorite}	log	-0,32	-1,01	+0,18	+0,75	+0,05	+0,62

Adapté de Edmunds et Smedley (2013)

CES: Conductivité électrique spécifique

ND: Non Déterminé

3.2.2 Les sols

Dans les sols, 90 % des fluorures sont insolubles ou étroitement liés à la phase particulaire (Larsen & Widdowson, 1971). Plusieurs facteurs chimiques, tels que le pH, la force ionique, les constituants minéraux de l'argile, la matière organique, et les oxydes et hydroxydes d'aluminium, peuvent contrôler la solubilité des fluorures dans les sols (Larsen & Widdowson, 1971, Omueti & Jones, 1977, Wenzel & Blum, 1992). En raison de la forte affinité de l'aluminium pour les fluorures, ces derniers s'adsorbent de préférence sur les oxyhydroxydes d'aluminium, en particulier sur les phases amorphes d'aluminium et sur les complexes hydroxo-aluminium solides hautement réactifs (Skjelkvåle, 1994, Khare *et al.*, 2005, Zhu *et al.*, 2006, Guo *et al.*, 2015). Aux pH acides, les fluorures s'adsorbent aussi sur la goethite (FeOOH) et sur d'autres minéraux du sol.

En surface, les sols ont tendance à être appauvris par rapport aux couches plus profondes, suggérant un lessivage par la pluie (Deshmukht *et al.*, 1995). Les sols argileux retiennent mieux les fluorures que les sols sableux, et la présence de calcium dans le sol a tendance à augmenter la rétention. Les fluorures s'adsorbent aux argiles (gibbsite, kaolinite, halloysite) par des réactions d'échange d'ions entre les ions fluorures F^- et les ions hydroxydes OH^- (Deshmukht *et al.*, 1995). Hübner (1969), cité par Deshmukht *et al.* (1995), souligne également que cet échange entre F^- et OH^- dépend de la concentration des ions fluorures et du pH de l'eau du sol. Ainsi à des valeurs de pH acides, les fluorures s'adsorbent fortement à l'argile tandis qu'au pH basique ils s'en détachent. Cependant, la réaction d'échange privilégiée pour les faibles niveaux de fluorure semble être celle avec les hydroxydes d'aluminium amorphes ($Al(OH)_3$). Des niveaux élevés de fluorure se traduiraient en effet par des échanges de F^- et OH^- au sein des minéraux argileux eux-mêmes (Flühler *et al.*, 1982).

3.2.2.1 Influence du climat sur les fluorures du sol

En raison de sa distribution très importante dans les régions au climat aride par rapport aux régions humides, le calcium du sol arrive à inhiber la migration des fluorures dans le sol. Dans les zones semi-arides, à l'instar de la péninsule indienne, la migration des fluorures est contrôlée par la chimie des eaux de surface et souterraines. Pendant la saison sèche, la mobilité des ions fluorure est inhibée par le calcium élevé et une faible concentration en solides totaux dissous dans les eaux de surface et souterraines.

Les facteurs qui peuvent influencer la concentration des fluorures dans le sol ont été examinés par Larsen et Widdowson (1971) et se résument comme suit :

- la nature du sol ;
- les électrolytes (KCl, CaCl₂ et AlCl₃) ;
- le superphosphate ;
- la profondeur ;
- la fraction labile ;
- le pH.

3.2.2.2 Influence du pH

Le pH exerce, à l'instar des compartiments environnementaux explorés jusqu'ici, un effet certain sur la solubilité des fluorures. Selon Larsen et Widdowson (1971), il existe une limite supérieure à la concentration en fluorure, laquelle limite serait la plus faible à un pH autour de 6 (Fig.3.1).

La solubilité des fluorures dans le sol est complexe et est déterminée par de nombreux facteurs autres que le pH du système. Il est cependant admis que la concentration maximale en fluorure est déterminée par la solubilité de certains minéraux du sol contenant du fluorure ou par une réaction d'échange entre les ions hydroxyles et les fluorures. Cet aspect est illustré par la figure 3.2, montrant l'effet du pH sur la solubilité des fluorures naturellement présent dans le fluorapatite (Fig. 3.2). On voit alors que la solubilité des fluorures est la plus faible entre pH 7 et 8.

L'augmentation de la solubilité des fluorures provoquée par addition de NaOH est probablement due à un déplacement par des ions hydroxyles des fluorures fixés sur la surface de l'apatite plutôt que la dissolution du minéral lui-même. A l'inverse, l'augmentation de la solubilité des fluorures provoquée par acidification avec du HCl à des valeurs de pH inférieures à 6,5 était probablement due à la dissolution d'une partie du fluorapatite. Les mêmes mécanismes sont susceptibles de fonctionner dans un système sol-eau, sauf que la solubilité des fluorures dans ce système peut être inférieure à la limite supérieure en raison des facteurs comme l'adsorption directe ou la complexation avec des cations, en particulier les ions aluminium dans les sols acides (Larsen & Widdowson, 1971).

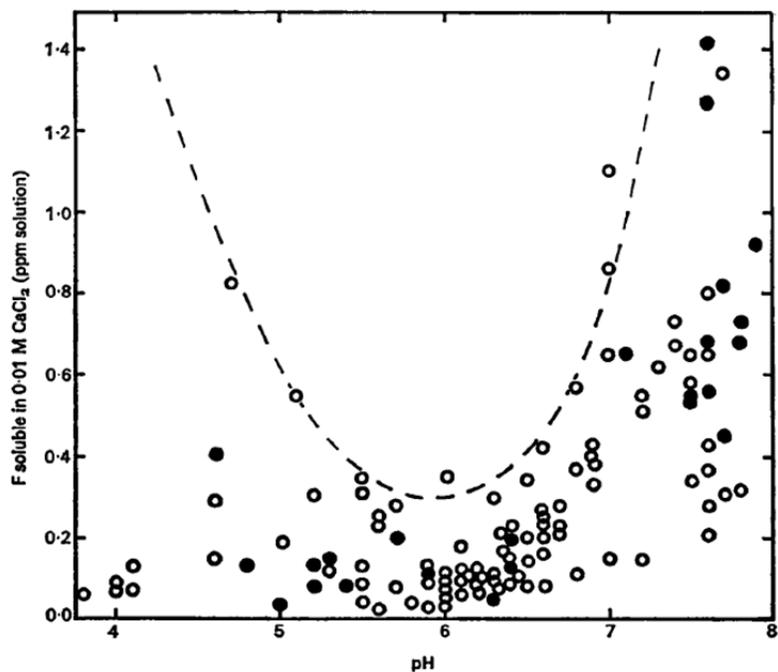


Figure 3.1 : Relation entre le pH du sol et la solubilité des fluorures du sol dans 0,01 M de CaCl_2 (●, Sols expérimentaux utilisés pour les mesures isotopiques de fluorures échangeables; ○, Échantillons de sols agricoles utilisés pour les mesures de fluorure labiles et solubles) (Larsen & Widdowson, 1971)

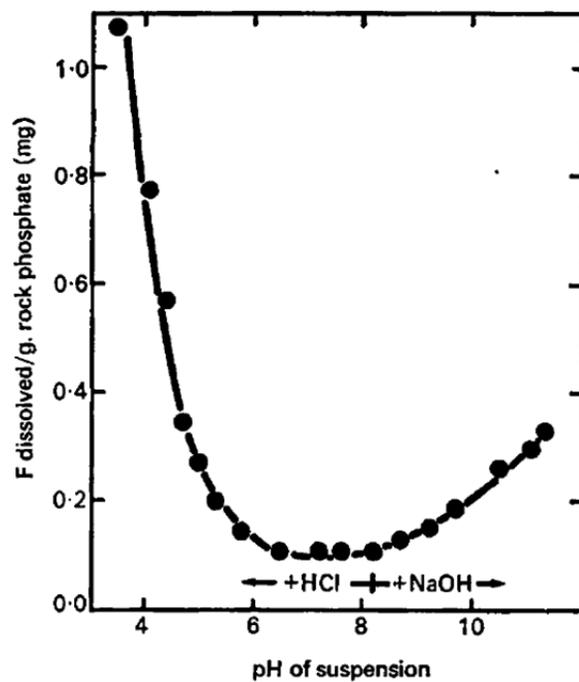


Figure 3.2 : Effet du pH sur la solubilité des fluorures à partir d'un échantillon de roche phosphatée (Ratio solide : solution 1 : 100).(Larsen & Widdowson, 1971)

3.3 Caractérisation des fluorures dans les eaux interstitielles de sédiments marins

3.3.1 Profils de distribution des fluorures dans les eaux marines

L'eau de mer a une concentration stable en fluorure d'environ $1,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en équilibre avec les fluorures adsorbés au sédiment. Il existe donc une concentration de fluorures adsorbés à partir de laquelle les sédiments se comporteraient comme puits ou sources d'ions fluorures. D'après Ares (1978), cette concentration de fluorures adsorbés est estimée à $\sim 46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ce qui suggère qu'au-dessus de $46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ les sédiments se comporteront comme des sources de fluorures.

La diagenèse précoce des fluorures dans les sédiments marins est fortement couplée à celle des phosphates. Les fluorures sont en effet incorporés aux carbonates de fluorapatites (CFA) authigènes, première phase de la formation des phosphorites sédimentaires (Froelich *et al.*, 1983, Van Cappellen & Berner, 1988, Schuffert *et al.*, 1998, Sasaki *et al.*, 2001). Ce couplage sert par ailleurs comme paramètre pour déterminer la source des fluorures et phosphates dissous dans les sédiments marins. Le rapport atomique Phosphore/Fluor (P/F) des CFA serait situé dans la gamme 2/1-5/1 (Froelich *et al.*, 1988, Sasaki *et al.*, 2001). D'après Sasaki *et al.* (2001) trois mécanismes peuvent expliquer la distribution verticale des fluorures dans les eaux interstitielles :

- l'incorporation et la libération des fluorures à partir des carbonates de calcium (Carpenter, 1969, Rude & Aller, 1993) ;
- l'adsorption et la désorption des fluorures à partir des oxy-hydroxydes métalliques (Rude & Aller, 1993) et
- la précipitation des minéraux authigènes tels que les CFA (Carpenter, 1969, Froelich *et al.*, 1983, Froelich *et al.*, 1988, Rude & Aller, 1994).

Dans la baie de Funaka (Japon), Sasaki *et al.* (2001) rapportent l'existence d'une variabilité saisonnière de la distribution verticale des fluorures dissous (FD) dans les eaux interstitielles de sédiments (Fig. 3.3). Ils notent également que la concentration en FD varie dans un sens à peu près opposé à celle des phosphates réactifs dissous (PRD).

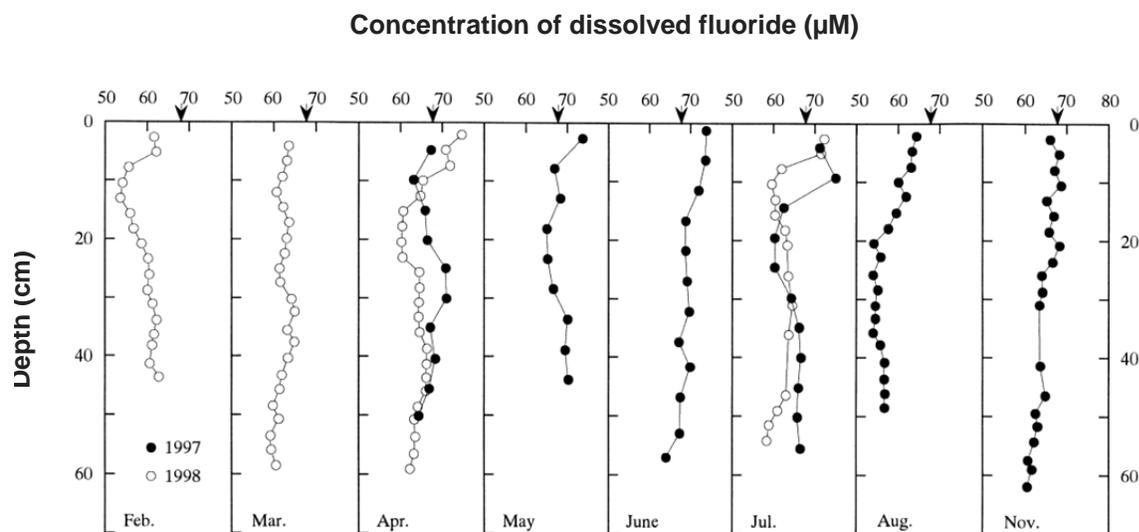


Figure 3.3 : Profils verticaux des concentrations de fluorures dans l'eau interstitielle extraite des sédiments directement, non exposés à l'air. La flèche indique la concentration en fluorure de la colonne d'eau (Sasaki *et al.*, 2001).

D'après (Sasaki *et al.*, 2001), l'association entre de faibles concentrations de FD et des concentrations plus élevées de PRD d'une part, et la variabilité saisonnière associée à la distribution des fluorures dans l'eau interstitielle d'autre part, s'expliqueraient mieux si on considère les processus liés à la précipitation des minéraux authigènes (Reimers *et al.*, 1996). En effet, si la diminution observée de la concentration en FD a été causé par la formation d'un minéral contenant du phosphore, alors la relation inverse entre ces ions indique la saturation d'un composé fluoro-phosphore. Lorsque l'eau interstitielle redeviendra insaturée alors le composé devrait se dissoudre.

3.3.2 Influence des conditions redox

Les conditions redox dans les sédiments marins qui gouvernent le cycle du fer exercent un fort contrôle sur la concentration des fluorures dissous (Reimers *et al.*, 1996). En effet les oxyhydroxydes de Fe sont réduits en Fe^{2+} par les microorganismes et par une réaction avec HS en libérant dans l'eau interstitielle les F^- et PO_4^{3-} qui se trouvaient adsorbés aux oxyhydroxydes de Fe. Les ions Fe^{2+} précipitent ensuite avec les sulfures qui finissent par s'enfouir dans les sédiments. En absence de Fe(III) dans les sédiments profonds, le F^- sera recyclé vers les sédiments oxiques et la colonne d'eau.

4 Biodisponibilité et toxicité des fluorures

4.1 Écosystèmes terrestres - Plantes terrestres

Les fluorures peuvent s'accumuler dans les plantes à partir des eaux interstitielles du sol, des eaux de pluie, des dépôts aériens de fluorures gazeux et de la poussière et avoir divers effets toxiques (Baunthiyal & Ranghar, 2014). Ce chapitre se consacrera à la contamination des plantes en fluorures provenant des eaux interstitielles du sol.

4.1.1 Bioaccumulation

Les racines des plantes sont en contact direct avec le sol et ses eaux interstitielles. Elles peuvent donc potentiellement accumuler les fluorures qui y sont présents et les transporter jusqu'aux feuilles via le système conducteur. Cette bioaccumulation dépend de plusieurs facteurs.

Les fluorures sont peu solubles dans les eaux interstitielles du sol à pH neutre, ce qui limite leur bioaccumulation. Les feuilles des plantes poussant dans un sol contenant entre 600 et 800 mg F·kg⁻¹ accumulent généralement entre < 2 et 20 mg F·kg⁻¹ (Weinstein & Davison, 2004).

La concentration en fluorures dans les sols joue un rôle prédominant dans leur bioaccumulation par les plantes. Plus la concentration en fluorures dans les sols est élevée, plus la bioaccumulation par les plantes sera importante. À proximité d'un site de stockage de déchets d'une mine de fluor, où les concentrations dans les sols sont importantes, quelques grammes de F par kg peuvent ainsi être retrouvés dans les feuilles des plantes (Weinstein & Davison, 2004).

La spéciation des fluorures dans les eaux interstitielles du sol est également un facteur clé contrôlant la bioaccumulation des fluorures par les plantes. Le pH peut modifier cette spéciation. À pH ≥ 6 (pH de la plupart des terres agricoles), les fluorures sont majoritairement sous forme ionique F⁻, peu accumulables. Kronberger (1988) a suggéré que les pompes à protons, protéines transmembranaires, causaient une diminution locale du pH à proximité de la membrane et que cela entraînait la formation de l'acide fluorhydrique HF. Les membranes cellulaires étant six fois plus perméables à HF qu'à F⁻, l'acide fluorhydrique pourrait ainsi passer par diffusion passive et être potentiellement accumulé par les cellules. Néanmoins, il a été démontré que 95 % des fluorures

présents dans les racines pouvait être facilement extrait par un lavage à l'eau. Ceci suggère que les fluorures seraient majoritairement localisés au niveau des parois cellulaires et dans les espaces intercellulaires (voie apoplastique). La diffusion passive de l'acide fluorhydrique (voie symplastique) à travers la membrane plasmique ne serait donc pas un mécanisme très significatif (Weinstein & Davison, 2004).

Stevens *et al.* (2000) ont modélisé la relation entre le pH des sols et les concentrations en fluorures dans la solution et dans les pousses des plantes (*Trifolium subterranean*, *Dactylis glomerata*, *Hordeum leporinum*, *Onopordum acanthium* et *Rumex acetosella*). Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous.

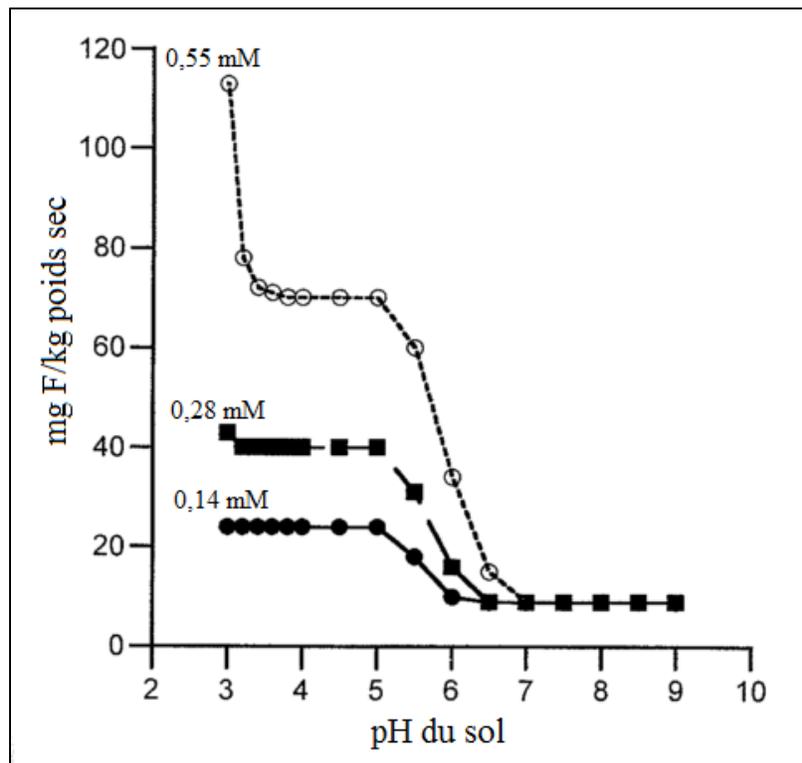


Figure 4.1 : Concentrations en fluorures dans les pousses des plantes ($\text{mg F}\cdot\text{kg}^{-1}$ poids sec) en fonction du pH et de différentes concentrations en fluorures dans le sol. Adaptée de Weinstein et Davison (2004) à partir des données de Stevens *et al.* (2000)

Ces auteurs ont prédit qu'à une concentration inférieure à 0,14 mM ($2,65 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$) dans le sol et à un pH supérieur à 6,0, l'accumulation devrait être très

faible ($< 10 \text{ mg F}\cdot\text{kg}^{-1}$ poids sec). À des pH plus faibles, celle-ci pourrait atteindre des concentrations supérieures à $20 \text{ mg F}\cdot\text{kg}^{-1}$ poids sec. Ils ont donc conclu qu'à pH neutre, les risques de toxicité pour les plantes étaient très faibles mais qu'ils augmentaient dans des sols acides dû à la formation de HF aqueux. Dans des sols plus alcalins, la charge de surface nette devient négative, ce qui contribue à repousser les anions tel que les fluorures, augmentant ainsi leur mobilité. Le modèle utilisé ne prend néanmoins pas en compte la présence potentielle de composés organiques et de champignons dans les sols, qui pourraient influencer sur la biodisponibilité des fluorures. Calvo-Polanco et Zwiazek (2011) ont en effet démontré que l'inoculation du champignon *Suillus tomentosus* réduisait l'accumulation des fluorures chez les jeunes plants de pins gris.

Steudle et Jeschke (1983) ont démontré qu'il existait des discontinuités sur les bandes de Caspary de l'endoderme de maïs aux extrémités des racines et au niveau des sites de développement des racines latérales (cf. figure ci-dessous). Les fluorures contenus dans l'eau pourraient donc passer à travers l'endoderme, atteindre le système conducteur (xylème) et être transportés jusqu'aux pousses et aux feuilles de la plante. Cela suggérerait que les concentrations en fluorures pourraient être plus importantes chez les espèces possédant un système racinaire très ramifié.

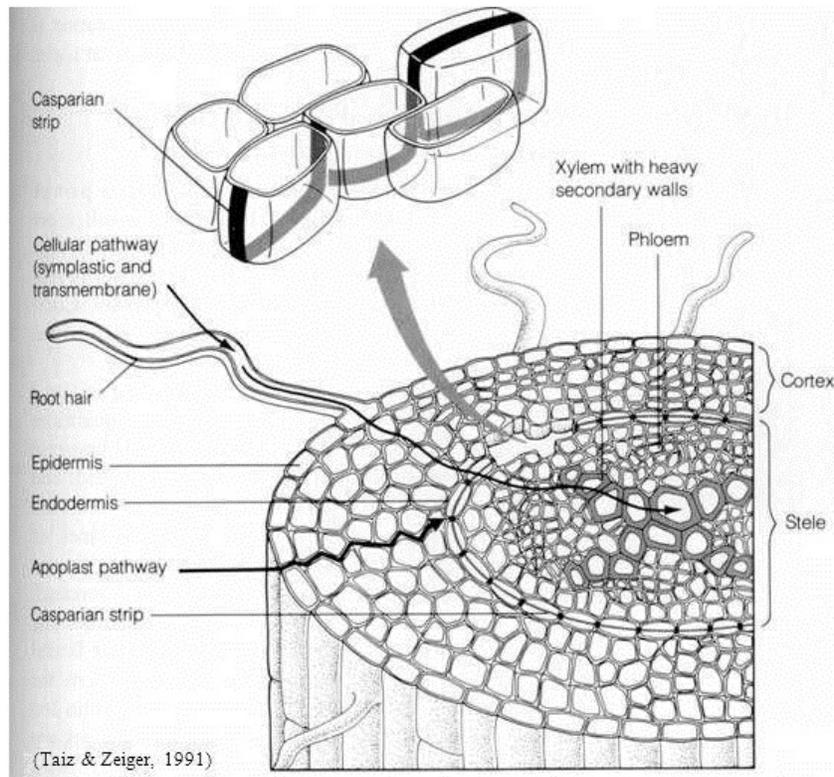


Figure 4.2 : Voies de passage de l'eau sol-racine (Taiz & Zeiger, 1991)

Chez l'oignon *Allium cepa L.*, les fluorures s'accumulent principalement dans les racines, puis dans les feuilles et enfin c'est dans le bulbe que les fluorures sont les moins concentrés. Jha *et al.* (2009) ont trouvé des concentrations dans les racines, dans les feuilles et dans le bulbe respectivement comprises entre 19 et 151 mg F·kg⁻¹ poids sec, 16 et 109 mg F·kg⁻¹ poids sec et 16 et 54 mg F·kg⁻¹ poids sec pour la gamme de traitement 0 – 800 mg NaF·kg⁻¹ sol (pH_{sol} 8,42). Ils ont fait l'hypothèse que les racines accumulaient plus de fluorures que les feuilles à cause de la faible perméabilité de l'endoderme.

Certaines espèces de plantes accumulent les fluorures plus que les autres; elles sont appelées plantes accumulatrices (cf. Tableau 4.1). C'est particulièrement le cas pour les plantes de la famille Theaceae, telles qu'*Eurya emarginata* et *Camellia sinensis*, le thé Earl Grey. Des concentrations allant de 8 à 400 mg F·kg⁻¹ ont été retrouvées dans différentes variétés de thé (ex. : thé chinois 131-178 mg F·kg⁻¹) et jusqu'à 1 530 mg F·kg⁻¹ dans du thé cultivé sous serre (Weinstein & Davison, 2004).

Tableau 4.1 : Concentrations en fluorures dans différentes espèces de plantes accumulatrices de fluorures (Weinstein & Davison, 2004)

Famille	Région géographique	Espèces	mg F·L ⁻¹
<i>Theaceae</i>	Asie du sud-est	<i>Camellia sinensis</i> (thé Earl Grey)	214
	Asie	<i>Eurya emarginata</i>	1655
<i>Symplocaceae</i>	Asie	<i>Symplocos paniculata</i>	56
<i>Diapensiaceae</i>	Est des États-Unis	<i>Pyxidantha barbulate</i>	280
	Arctique	<i>Diapensia lapponica</i>	361
<i>Melastomataceae</i>	Amérique du sud (tropicale)	<i>Tibouchina organensis</i>	65
<i>Cyatheaceae</i>	Australie	<i>Cyathea australis</i>	396

Un lien entre l'accumulation d'aluminium dans les plantes, et notamment dans les *Camellia*, et celles des fluorures a été trouvé. Tel qu'indiqué plus tôt, des complexes AlF_n^{3-n} se forment quand l'aluminium et les fluorures se retrouvent en solution, particulièrement dans les milieux à pH acides (pH < 5,5). Ces complexes seraient plus facilement accumulés par les plantes et transportés jusqu'aux feuilles que les fluorures seuls. Selon (Weinstein & Davison, 2004), ceci serait dû à la différence de charge entre F⁻ et les complexes d'aluminium.

Les plantes à thé sont des plantes accumulatrices de fluorures et d'aluminium. La majorité des fluorures (~ 90 %), absorbés par les racines, se retrouvent concentrés dans les feuilles des plantes et principalement dans les

feuilles les plus âgées. Malgré ces fortes concentrations, les plantes ne présentent généralement aucun signe de toxicité. Cela pourrait suggérer que ces deux éléments sont détoxifiés par compartimentation, comme c'est souvent le cas chez les plantes accumulatrices. Gao *et al.* (2014) ont suggéré que les racines et les feuilles de thé détoxifiaient l'aluminium et les fluorures en les séquestrant dans les vacuoles (98 % des fluorures totaux y ont été retrouvés). En effet, à l'intérieur des vacuoles, les fluorures peuvent se trouver sous différentes formes complexées telles qu' AlF_n^{3-n} , FeF_n^{3-n} et CaF_2 , dont la toxicité est inférieure à celle de l'ion libre F^- .

4.1.2 Toxicité

Les interactions entre le fluorure, le calcium et le magnésium peuvent expliquer un très grand nombre des symptômes observés chez les plantes exposées ainsi que les effets sur leurs processus métaboliques (Weinstein & Davison, 2004).

Les fluorures ont différents effets sur les plantes. Quand les concentrations en fluorures sont de l'ordre du μM ($\sim 20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), ces derniers peuvent agir comme agents anabolisants et favoriser la prolifération cellulaire. Néanmoins, à des concentrations millimolaires, ils agissent comme inhibiteurs enzymatiques (Baunthiyal & Ranghar, 2014). Quelques exemples sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Si les fluorures atteignent des concentrations toxiques dans les tissus des plantes ou dans leurs organites, les enzymes, activés par des cations divalents, devraient être inhibées. C'est le cas très connu de l'énolase. La concentration en fluorures nécessaire pour réduire de 50 % l'activité de cette enzyme augmente avec la concentration en Mg^{2+} . Les ions magnésium ont en effet un rôle à jouer dans l'activation de l'énolase (les ions Mn^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} activent également l'enzyme mais de manière moins efficace que Mg^{2+}). En présence de fluorures et de phosphate, un complexe de fluorophosphate de magnésium pourrait se former et inhiber l'enzyme (Weinstein & Davison, 2004).

Tableau 4.2 : Exemples d'effets des fluorures sur les activités enzymatiques de différentes plantes terrestres

Genre	Conditions expérimentales	Fonction métabolique/enzymatique	Effet	Référence
<i>Glycine, Phaseolus</i>	13 mM NaF	Synthèse de chlorophylle	Inhibée	McNulty et Newman (1961)
<i>Zea</i>	0,5 – 5 mM NaF	Activité ribosomale	Réduit en nombre	Chang (1970)
<i>Phaseolus</i>	35 mM KF 0,5 – 2,5 min	Activité de la réaction de Hill	Réduite	Ballantyne (1972)
<i>Avena</i>	5 mM NaF 2 h	Synthèse de cellulose	Inhibée	Gordon et Ordin (1972)
<i>Avena</i>	10 mM NaF 1 h	Phosphoglucomutase	Inhibée	Ordin et Altman (1965)
<i>Pisum</i>	0,1 – 10 mM NaF	Énolase	Inhibée	Miller (1958)
<i>Pisum</i>	0,5 – 5 mM NaF	Glucose-6-phosphate déshydrogénase	Stimulée	Arrigoni <i>et al.</i> (1955)
<i>Morus alba L.</i>	100, 200, 300 mg F·L ⁻¹ NaF	Catalase	Inhibée	Kumar <i>et al.</i> (2009b)
<i>Salicornia brachiata</i>	0, 50, 100, 150 mM	Superoxyde dismutase, peroxidase, ATPase, acid phosphatase	Inhibées	Reddy et Kaur (2008)

Les fluorures peuvent inhiber le mécanisme de respiration par inhibition des enzymes associées, sensibles aux fluorures (succinate, malate, NADH déshydrogénases), ou au contraire le stimuler par découplage de la phosphorylation. McLaughlin Jr et Barnes (1975) ont étudié les effets des fluorures sur la photosynthèse de différentes espèces d'arbres du sud-est des États-Unis (cf. Tableau 4.3). Celle-ci était généralement stimulée quand les fluorures étaient peu concentrés (0,1 et 1 mM) et légèrement stimulée ou inhibée à plus haute concentration (10 mM). Les espèces de pins semblent être plus sensibles aux fluorures que les feuillus, avec une inhibition plus importante de la respiration à 10 mM, spécialement chez les aiguilles les plus âgées. Les effets des fluorures sur les plantes pourraient donc dépendre de l'âge de la plante ou de ses tissus, mais aussi de la durée de l'exposition, de l'état des éléments nutritifs ainsi que de la concentration en fluorures dans les tissus. En vieillissant, les tissus des plantes ne produisent plus l'énergie de la même façon. Un passage d'une voie métabolique (glycolyse) à une autre (voie des pentoses phosphates) s'effectue (Gibbs & Beevers, 1955) et pourrait expliquer le lien entre inhibition et âge des tissus (Weinstein & Davison, 2004).

Les fluorures peuvent également affecter l'activité photosynthétique des plantes. Le tableau suivant présente quelques études réalisées sur différentes espèces de plantes. Les fluorures vont principalement réduire la synthèse de chlorophylle, dégrader les chloroplastes ou inhiber la réaction de Hill.

Tableau 4.3 : Effet des fluorures sur la photosynthèse

Genre/Espèce	Conditions expérimentales	Réponse	Référence
<i>Cornus florida</i> , <i>Liquidambar styraciflua</i> , <i>Platanus occidentalis</i> , <i>Liriodendron tulipifera</i> , <i>Acer rubrum</i> , <i>Oxydendrum arboreum</i> , <i>Pinus strobus</i> , <i>Pinus taeda</i> , <i>Pinus echinata</i>	0,1 mM NaF 24 h	Inhibition : aiguilles les plus âgées <i>P.taeda</i> et <i>P. echinata</i>	McLaughlin Jr et Barnes (1975)
	1 mM NaF 24 h	Inhibition	
	10 mM NaF 24 h	Inhibition	
<i>Salicornia brachiata</i>	0, 50, 100, 150 mM NaF 3 semaines	Baisse de la concentration en caroténoïdes, augmentation de la concentration en anthocyane.	Reddy et Kaur (2008)
Cultivars de mûriers	0, 1, 5, 10 ppm 70 jours	Inhibition, diminution des concentrations en chlorophylle-a et -b et de la surface foliaire (haute concentration)	Kumar et Rao (2008)

L'effet des fluorures sur la concentration en pigments photosynthétiques observé par Reddy et Kaur (2008) est présenté sur la figure 4.3. L'augmentation des concentrations en anthocyane et son accumulation dans les tissus végétaux est un indicateur de stress reconnu. Dans la présente étude, l'accumulation de l'anthocyane dans les tissus de *S. brachiata* traitée avec NaF était 38 % plus élevée que le témoin. Sachant que les anthocyanes, associées à d'autres molécules, ont un rôle protecteur pour la plante, Reddy et Kaur (2008) ont fait l'hypothèse que l'augmentation de leur concentration, en période de stress, pourrait avoir pour but de compenser les concentrations trop insuffisantes de ces autres molécules. L'anthocyane accumulé pourrait tenter de piéger les espèces réactives oxygénées libérées de façon indirectes par le traitement avec les fluorures.

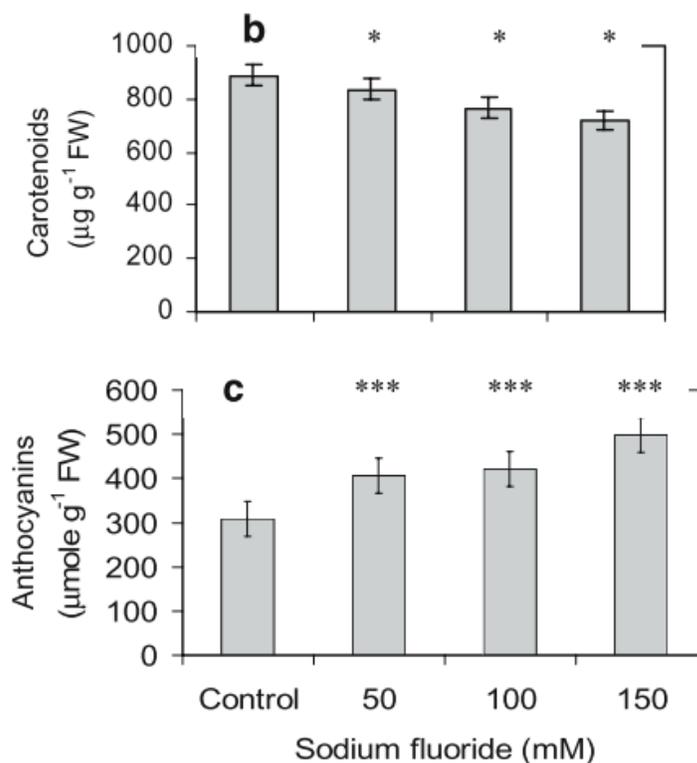


Figure 4.3 : Effet de NaF sur la concentration en pigments dans *S. brachiata*. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type sur 15 échantillons (cinq expériences, N = 3). * Différence significative à 95 %. *** Différence significative à 99,9 % (Reddy & Kaur, 2008)

Les symptômes visibles d'une contamination en fluorures se traduisent par une nécrose principalement au niveau de la pointe et des bords des feuilles, voire une chute des pointes si les plantes sont exposées aux fluorures de manière continue et prolongée (Baunthiyal & Ranghar, 2014). L'étude de Singh et Verma (2013) a permis de faire l'observation de ces symptômes chez des jeunes plants de peupliers (6 semaines), exposés pendant 6 semaines via l'eau d'irrigation à 100, 200 et 500 mg·L⁻¹ de fluorure de sodium NaF. Une nécrose au niveau des extrémités des feuilles et une chlorose interveinale sont facilement diagnosticables après comparaison sur la figure ci-dessous des feuilles exposées ou non à 500 mg F·L⁻¹. La chlorose (carence en chlorophylle), se traduisant par la coloration jaune pâle des organes, semble être un indicateur plus sensible à la toxicité des fluorures que la nécrose, que ce soit chez le peuplier, l'eucalyptus, l'acacia ou certaines espèces de la forêt tropicale. Les symptômes induits par une contamination aux fluorures sont similaires à ceux induits par une carence en fer, magnésium et bore ainsi qu'à une perte de la dominance apicale.

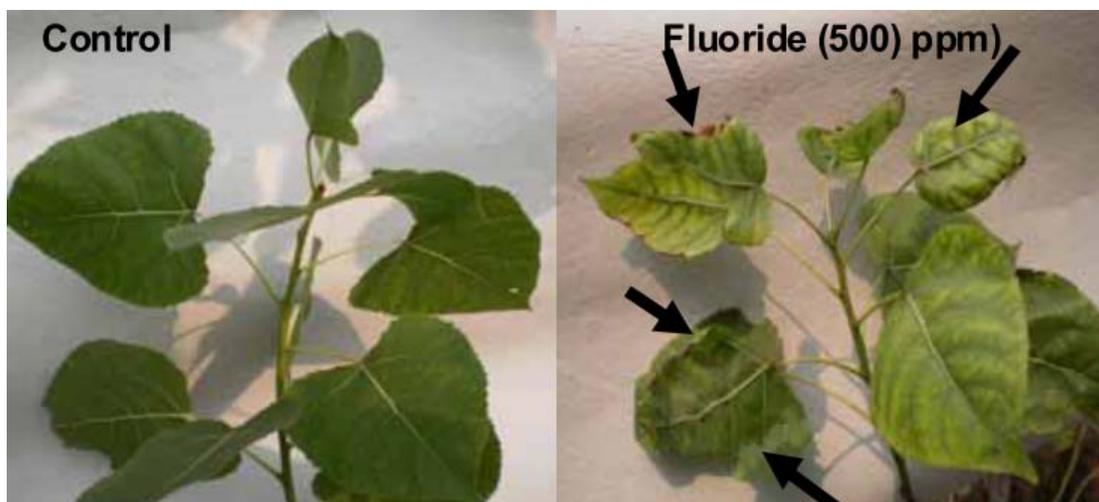


Figure 4.4 : Chlorose des feuilles de peupliers exposées via l'eau d'irrigation à 500 mg F·L⁻¹ (Singh & Verma, 2013)

Les fluorures sont aussi connus pour avoir des effets sur la croissance des plantes. L'étude de Singh et Verma (2013) l'a notamment démontré. Le tableau suivant présente les résultats quant à la diminution du nombre et de la taille des feuilles et de la longueur des tiges et des racines des peupliers suite à leur exposition aux fluorures. Plus la concentration en fluorures dans les eaux d'irrigation augmentait, plus ces paramètres diminuaient. Des effets similaires ont été observés par Pant *et al.* (2008) après avoir exposé aux fluorures (19, 190 et 380 mg F·L⁻¹) les racines de plusieurs plantes fréquemment utilisées par les fermiers indiens (tableau 4.5). Seules les tomates ont présenté des effets différents : la taille des tiges n'était réduite par rapport au témoin qu'à partir de 380 mg F·L⁻¹, ce qui allait à l'encontre des résultats observés par Stevens *et al.* (1998) (réduction de la croissance des tiges de *Lycopersicon esculentum* à partir de 5 mg F·L⁻¹). Pant *et al.* (2008) ont fait l'hypothèse que cette espèce locale était plus tolérante que les autres ou que la différence était due aux conditions expérimentales, divergentes selon les études.

Tableau 4.4 : Effet des fluorures sur la croissance des peupliers, adapté de Singh et Verma (2013)

mg F·L ⁻¹	Diminution des réponses physiologiques (% par rapport au contrôle)			
	Nombre de feuilles	Taille des feuilles	Longueur des tiges	Longueur des racines
0 (témoin)	-	-	-	-
100	20	9	4	6
200	55	46	32	26
500	61	60	42	62

Tableau 4.5 : Effet des fluorures sur la croissance de différentes plantes, adapté de Pant *et al.* (2008)

mg F·L ⁻¹	Longueur des tiges (% par rapport au témoin)	Longueur des racines (% par rapport au témoin)
<i>Blé (Triticum aestivum)</i>		
19	10 (-)	10 (+)
190	23 (-)	1,2 (+)
380	65 (-)	56 (-)
<i>Pois chiche du Bengale (Cicer arietinum L.)</i>		
19	37 (+)	25 (+)
190	39 (-)	36 (-)
380	92 (-)	79 (-)
<i>Moutarde (Brassica juncea)</i>		
19	17 (+)	2,2 (-)
190	4,9 (-)	37 (-)
380	40 (-)	31 (-)
<i>Tomate (Lycopersicon esculentum)</i>		
19	6,5 (+)	88 (+)
190	26 (+)	38 (+)
380	8,7 (-)	60 (+)

(+) augmentation (-) diminution

La combinaison des effets sur la croissance, notamment le nombre et la taille des feuilles, et des effets visibles sur ces feuilles (chlorose/nécrose) entraîne une réduction de la photosynthèse de toute la canopée (Singh & Verma, 2013).

Le mode d'action principal des fluorures semble être par dommage oxydatif. En effet, les plantes sont protégées dès qu'un traitement antioxydant leur est appliqué (Baunthiyal & Ranghar, 2014).

4.1.3 Transfert trophique

L'accumulation en fluorures dans les brouteurs dépend de la manière dont ceux-ci s'alimentent, de la zone dans laquelle ils s'alimentent et de leur durée de vie (et potentiellement de leur niveau trophique) (Weinstein & Davison, 2004).

Par exemple, comme il a été démontré dans la partie 4.1.1, la distribution du F dans les plantes n'est pas homogène. Les animaux, tel que la larve de papillon, qui mangent les feuilles des plantes, ingèrent plus de fluorures que les adultes de la même espèce qui ne se nourrissent que du nectar. De la même façon, les pucerons se nourrissant du phloème sont exposés à des concentrations plus faibles que les cercopoidea, des insectes hémiptères, qui se nourrissent du xylème, contenant les fluorures venant du sol. Les petits brouteurs, comme les campagnols, ont un apport plus faible en fluorures que les bovins, car ils sont plus sélectifs par rapport à ce qu'ils mangent. Par exemple,

dans un pâturage dans lequel l'herbe contenait au total $100 \text{ mg F}\cdot\text{kg}^{-1}$, les petits mammifères se nourrissaient seulement des feuillettes internes de la base de l'herbe (tissus mous), contenant moins de $5 \text{ mg F}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Weinstein & Davison, 2004).

Les gros mammifères (ex : cerfs) et les animaux migrateurs (ex : oiseaux) sont exposés à une plus grande gamme de concentrations que les petits mammifères, la zone dans laquelle ils s'alimentent étant beaucoup plus importante. Le risque pourrait donc être moins grand pour les gros mammifères et les animaux migrateurs, dans le cas d'une contamination ponctuelle. Néanmoins, il est plus difficile de le prévoir. De plus, les jeunes vertébrés accumulent plus de fluorures que les adultes, les fluorures disponibles dans les zones dans lesquelles les jeunes se nourrissent seraient donc plus problématiques (Weinstein & Davison, 2004).

La durée de vie des animaux est également un facteur clé, particulièrement chez les animaux possédant des tissus calcifiés. En effet, les concentrations en fluorures dans les os des populations ayant une durée de vie courte varient de manière saisonnière à cause du renouvellement des individus. Il est alors difficile d'estimer correctement l'accumulation en fluorures à l'échelle de la population et de faire une comparaison avec des espèces ayant une durée de vie différente.

Les insectes herbivores accumulent relativement peu de fluorures. Ils ne possèdent en effet pas de tissus calcifiés pouvant servir de puit. Le pH de leurs intestins est en outre généralement alcalin (>7), ce qui diminue la biodisponibilité des fluorures. Les fluorures sont donc majoritairement adsorbés sur les parois et contenus dans les intestins des organismes au moment de l'échantillonnage.

Des exemples de concentrations en fluorures retrouvées dans différents invertébrés, ayant différentes habitudes alimentaires, sont rassemblés dans l'annexe 1.

4.2 Écosystèmes aquatiques

4.2.1 Bactéries, algues et plantes aquatiques

4.2.1.1 Bioaccumulation

Les algues rouges, brunes et vertes accumulent des quantités similaires de fluorures. Des concentrations entre 11 à $20 \text{ mg F}\cdot\text{kg}^{-1}$ ont été retrouvées dans

les algues rouges, entre 5,0 à 18 mg F·kg⁻¹ dans les algues brunes et entre 3,0 à 19 mg F·kg⁻¹ dans les algues vertes (Bhatnagar & Bhatnagar, 2000).

Le pH aurait une influence sur la bioaccumulation des fluorures chez les cyanobactéries et les microalgues et donc *in fine* sur leur toxicité. La spéciation du fluor change en effet en fonction du pH. HF est un acide relativement faible (pKa 3,45) et peut donc être retrouvé dans des concentrations significatives à des pH physiologiques. L'hypothèse suivante a été formulée : HF passerait par diffusion passive à travers les membranes biologiques à une vitesse 5 à 7 fois supérieure à celle de F⁻. Ainsi, quand le pH diminue, la toxicité augmente avec la proportion de fluorure d'hydrogène en solution. Nichol *et al.* (1987) ont déterminé que la concentration en HF dans leur milieu de culture pouvait atteindre 2 µM à pH 6,16 (avec [NaF] = 1,05 mM : 0,19 % HF).

Pitre *et al.* (2014) n'ont détecté aucune accumulation ou sorption des fluorures (7,2 mg·L⁻¹) chez *Chlamydomonas reinhardtii*, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Chlorella vulgaris* et *Scenedesmus obliquus*, quatre espèces d'algues vertes entre pH 5,5 et pH 7,5. En effet, comme le montre le graphique ci-dessous, présentant la spéciation du fluorure en fonction du pH dans les conditions de l'étude, au-dessus de pH 5,0, la proportion en HF en solution est très faible.

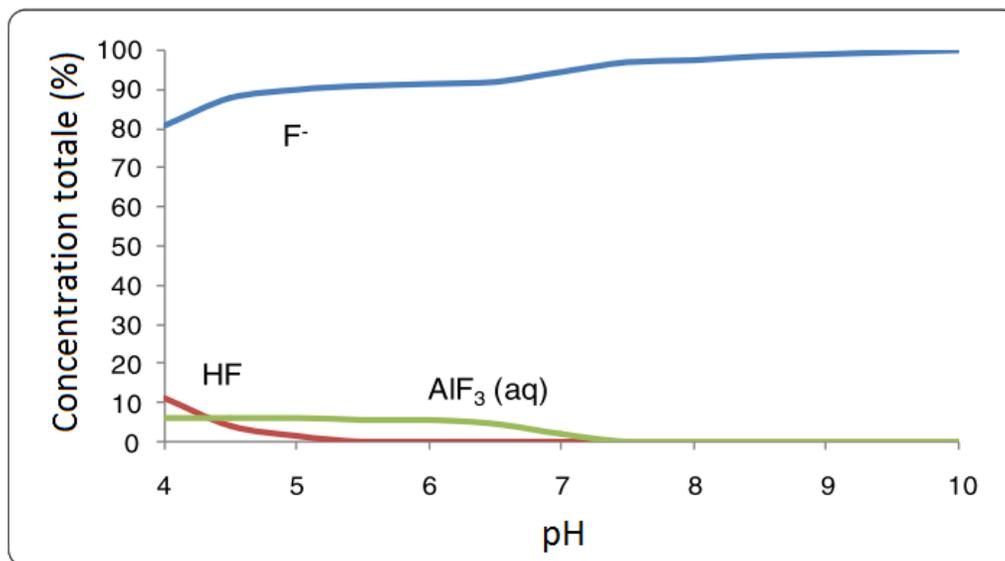


Figure 4.5 : Spéciation du fluorure en fonction du pH et en présence d'aluminium ([Al] = 10,4 µM, [F] = 379 µM, [Ca] = 68,0 µM, [Mg] = 81,2 µM). Adaptée de Pitre *et al.* (2014)

De plus, l'absence d'adsorption peut s'expliquer par la charge nette négative de la surface algale dans toute la gamme de pH testée. Il aurait été possible d'envisager une adsorption des fluorures sous le point isoélectrique mais ces

conditions expérimentales n'ont pas été testées car les pH plus acides auraient eu un impact négatif sur la croissance des algues.

La sensibilité des cyanobactéries aux fluorures semble être plus importante que celle des algues. En effet, les cyanobactéries étant des cellules procaryotes, leur structure cellulaire n'est pas compartimentée. Les fluorures, une fois à l'intérieur des cellules, peuvent directement réagir avec leurs constituants (Bhatnagar & Bhatnagar, 2000)

4.2.1.2 Toxicité

Dépendamment de leur concentration, du temps d'exposition et des espèces exposées, les fluorures peuvent ou non affecter le métabolisme des algues.

Hekman *et al.* (1984) ont démontré que la croissance de l'algue d'eau douce *Synechococcus leopoliensis* était inhibée quand l'algue était exposée pendant 175 h à des concentrations entre 25 et 50 mg F·L⁻¹. Cela se traduit par une phase de latence d'environ 19 h (pour 50 mg F·L⁻¹) dans la croissance de l'algue suivie par une faible croissance. En revanche, aucun effet n'a été observé à 9,5 mg F·L⁻¹. L'hypothèse avancée était que les fluorures agissent sur le métabolisme des nucléotides et des acides nucléiques, celui-ci gouvernant la division cellulaire. Néanmoins, après avoir recoupé les résultats de leur étude sur six espèces d'algues d'eau douce avec des rapports antérieurs traitant de l'effet des fluorures, Hekman *et al.* (1984) ont suggéré que les concentrations en fluorures retrouvées même dans les eaux contaminées ne devraient avoir qu'un effet minimal sur les populations algales.

L'étude a également permis de déterminer l'effet des fluorures sur la photosynthèse des algues. Parmi les six algues utilisées, l'effet inhibiteur des fluorures n'a été observé que chez *S. leopoliensis* mais celui-ci était faible par rapport à l'effet sur la croissance de l'algue. À 50 mg F·L⁻¹, le rendement photosynthétique n'était inhibé que de 10 %.

Klut *et al.* (1981) ont découvert que la croissance d'*Amphidinium carteri*, un Dinophyte marin faisant parti de la catégorie des protistes, était complètement inhibée quand il était exposé à une concentration de 200 mg F·L⁻¹ (pH 7,4). Néanmoins, les chercheurs ont démontré que ce microorganisme avait la capacité à s'acclimater s'il était cultivé dans un milieu où les concentrations en fluorures augmentaient petit à petit jusqu'à 200 mg F·L⁻¹. Des structures anormales dans le chloroplaste (particulièrement le pyrénoloïde), les mitochondries et le noyau des protistes ont été observées sur microscope électronique. Klut *et*

al. (1981) ont fait l'hypothèse que des changements génétiques faisaient partis du processus d'adaptation, qu'un phénotype mutant se développait afin de contrer les effets des fluorures.

Des exemples de l'effet des fluorures sur la croissance algale sont rassemblés dans les tableaux des annexes 2 et 7. Oliveira *et al.* (1978) ont découvert que la croissance de l'algue *Rhodomonas lens* était stimulée de 20 à 30 % en présence de 25 à 100 mg F·L⁻¹ (pH 7,6 – 8,0). Ils ont fait l'hypothèse que le fluor pourrait avoir un rôle bénéfique pour certaines microalgues comme *R. lens*.

L'effet des fluorures sur l'activité de *Desulfotomaculum ruminis*, une bactérie sulfato-réductrice retrouvée dans les sédiments des eaux douces et de mer, dans les eaux souterraines et dans l'estomac des ruminants, a été étudié par Szymanska *et al.* (2004). Ils ont analysé l'influence de la concentration et du type de phases minérales fluorées sur la vitesse de réduction des sulfates en sulfures. Ils ont découvert que cette dernière diminuait quand la concentration en fluorures augmentait. Ils ont pu déterminer les concentrations en fluorures tolérées par les bactéries, celles qui affaiblissaient et celles qui inhibaient le processus de désulfuration dans lequel ces bactéries sont impliquées. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous. Notons que le choix du solide peut fortement influencer les résultats (ex. : CdF₂)

Tableau 4.6 : Effet des fluorures contenus dans différents composés sur le rendement du processus de désulfuration dans lequel la bactérie *Desulfotomaculum ruminis* est impliquée (Szymanska *et al.*, 2004)

Composé	Concentration tolérée (g·L ⁻¹)	Concentration toxique (g·L ⁻¹)
NaF	0,9 – 2,7	>2,7
NH ₄ F	1,0 – 2,6	>2,6
ZnF ₂ , 4H ₂ O	1,1- 2,4	>2,4
CdF ₂	0,08 – 0,2	>0,2
Na ₂ SiF ₆	0,3 – 1,8	>1,8
ZnSiF ₆ , 6H ₂ O	0,7 – 1,5	>1,5

Le tableau de l'annexe 7 présente les résultats des tests de toxicité chronique effectués par Percy *et al.* (2015) sur une algue *P. subcapitata* et une plante aquatique *L. minor* (pH 7,5, suivi journalier). Comparativement aux invertébrés et aux poissons, ces organismes étaient relativement peu sensibles aux fluorures.

4.2.2 Invertébrés aquatiques

4.2.2.1 Bioaccumulation

Les fluorures contenus dans l'eau sont accumulés par les invertébrés aquatiques. Le transfert trophique est également possible mais dans une plus faible mesure (cf. partie 4.2.4.) (Camargo, 2003).

Camargo (2003) a présumé que les fluorures entraient dans les cellules par transport facilité en utilisant les transporteurs spécifiques des chlorures, fréquemment retrouvés chez les insectes aquatiques.

Plusieurs paramètres influencent cette accumulation : la concentration en fluorures, le temps d'exposition et la température de l'eau. Par exemple, Nell et Livanos (1988) ont démontré que l'accumulation des fluorures par l'huître *Saccostrea commercialis* devenait plus importante quand la température de l'eau augmentait.

Les fluorures s'accumulent principalement dans l'exosquelette des invertébrés. Adelung *et al.* (1987) ont trouvé que la concentration en fluorures dans l'exosquelette des krills, appelé cuticule, était largement supérieure (de l'ordre de $3000 \mu\text{g F}\cdot\text{g}^{-1}$ poids sec) à celle trouvée dans leurs organes internes ($< 10 \mu\text{g F}\cdot\text{g}^{-1}$ poids sec).

Cette accumulation dans les tissus dits durs - plutôt que dans le reste du corps où, par circulation, son impact aurait pu être plus fort - pourrait être vue comme un mécanisme de défense de l'organisme exposé aux fluorures. De plus, ces derniers pourraient avoir un rôle dans le durcissement des tissus. En effet, les fluorures s'associent avec le calcium et le phosphore présents dans l'exosquelette pour former de la fluorapatite.

Les fluorures peuvent également parfois s'accumuler dans les tissus mous des invertébrés. C'est le cas pour deux espèces d'huîtres, *Saccostrea commercialis* et *Ostrea angasi*. Nell et Livanos (1988) ont démontré que la concentration en fluorures dans les tissus mous de ces organismes (entre 45 et $204 \mu\text{g F}\cdot\text{g}^{-1}$ poids sec) augmentait avec la concentration en fluorures dans l'eau de mer (entre 0 et $30 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (Camargo, 2003).

Des exemples de bioaccumulation des fluorures dans des crustacés marins sont rassemblés dans le tableau de l'annexe 3.

4.2.2.2 Toxicité

L'invertébré le plus sensible aux fluorures est la moule d'eau douce *Musculium transversium* avec une CL50² (8 semaines) = 2,8 mg·L⁻¹ (Giguère & Campbell, 2004).

Les fluorures agissent sur l'activité enzymatique, inhibant l'action des enzymes telles que phosphatases, hexokinases, enolase etc..., interrompant les processus métaboliques comme la glycolyse ou la synthèse de protéines. Le mécanisme d'action des fluorures n'est pas encore complètement connu mais leur combinaison avec les ions calcium et magnésium, nécessaires à différentes enzymes, pourrait l'initier (Camargo, 2003).

Le paramètre le plus sensible aux fluorures est la fécondité. Cela a été démontré par Connell et Airey (1982). Ces derniers ont étudié les effets chroniques des fluorures sur deux amphipodes estuariens, *Grandidierella lutosa* et *G. lignorum* (essai de 90 jours, température de l'eau entre 23 et 25°C) et en ont déduit une concentration maximale acceptable pour les deux espèces de 4,15 mg F·L⁻¹. Une concentration en fluorures inférieure à cette valeur (entre 1,7 et 4,2 mg F·L⁻¹) a tendance à stimuler la fécondité (augmentation maximum du nombre d'œufs à 2,64 mg F·L⁻¹).

La toxicité des fluorures augmente avec la durée de l'exposition, la concentration en fluorures et la température de l'eau. Le graphique ci-dessous est tiré de Giguère et Campbell (2004) à partir de l'étude de Camargo *et al.* (1992a) et présente l'effet de la durée d'exposition sur la toxicité des fluorures chez trois espèces de larves de trichoptères. Pour chaque espèce, quand la durée d'exposition augmente, la concentration létale médiane CL50 (mg F·L⁻¹) diminue, et donc la toxicité augmente.

La toxicité des fluorures diminue avec la taille des organismes. L'annexe 4 présente différents essais de toxicité accompagnés des valeurs de CL50 correspondantes. Camargo (2004) a étudié l'influence de la taille des larves de *H. tibialis* sur la toxicité des fluorures. Au stade moyen de croissance, les larves ont une taille comprise entre 0,6 et 0,8 mm et au dernier stade, elles atteignent une taille supérieure à 1 mm. En comparant les concentrations létales médianes, il est clair que la tolérance des larves pour les fluorures augmente avec leur taille. Camargo (2004) a fait l'hypothèse que cet effet était dû au fait qu'en

² CL50 (concentration létale médiane) : indicateur quantitatif de la toxicité d'une substance. Il mesure la concentration de substance causant la mort de 50 % d'une population donnée, sur une durée d'exposition donnée.

grandissant, les larves acquièrent une meilleure capacité d'osmorégulation et peuvent donc mieux éliminer les ions non essentiels tels que les fluorures.

Les invertébrés estuariens et marins semblent être plus tolérants aux fluorures que les invertébrés d'eau douce. Cela pourrait être lié aux plus fortes concentrations en chlorure présents dans ces milieux. En effet, comme indiqué dans la partie bioaccumulation, il a été supposé que les fluorures entraient par diffusion facilitée dans les cellules en empruntant les mêmes transporteurs que les chlorures. Quand la concentration en chlorures augmente, la compétition entre les deux halogénures augmente et l'entrée des fluorures est ainsi réduite.

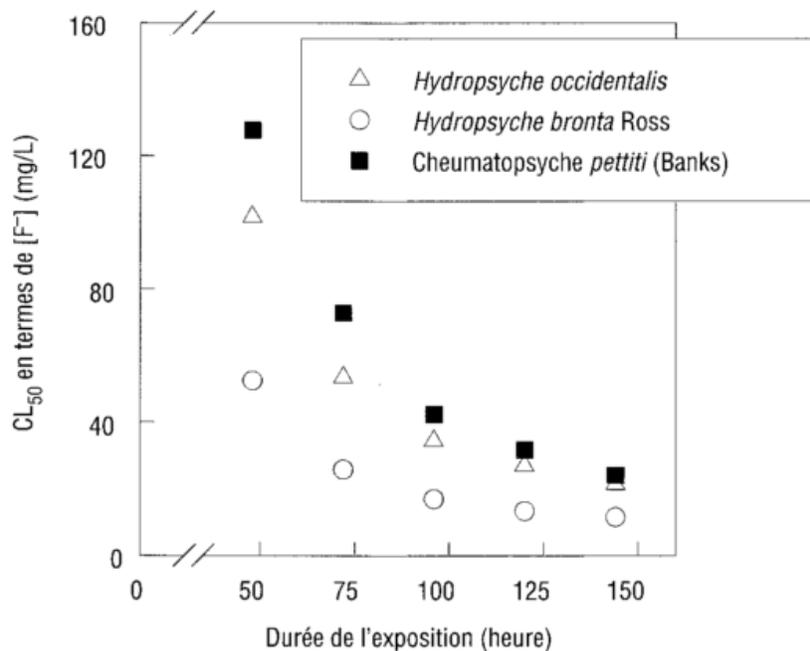


Figure 4.6 : Toxicité des fluorures en fonction de la durée de l'exposition pour trois espèces de larves de trichoptères. Aucune précipitation n'a été observée au cours de ces expériences. Tiré de (Camargo *et al.*, 1992a)

Pearcy *et al.* (2015) ont étudié l'influence de l'alcalinité, de la dureté et de la concentration en chlorures sur la toxicité aiguë (96 h) des fluorures chez l'amphipode *Hyalella azteca*. Ils ont démontré que seul ce dernier paramètre modifiait significativement l'effet nocif des fluorures sur cette espèce d'invertébré. Quand la concentration en chlorures augmentait de 3 à 25 mg Cl·L⁻¹, la CL₅₀ augmentait de 8,1 à 24,8 mg F·L⁻¹. Le même effet a été observé lors des tests de toxicité chronique (cf. Annexe 7). Pour *C. dubia* à l'inverse, l'effet des chlorures n'était pas significatif. Percy *et al.* (2015) ont suggéré qu'il existait peut-être

différentes voies d'absorption des fluorures, comme les chlorures n'influençaient leur toxicité que chez certaines espèces.

Néanmoins, quelques exceptions existent : certains invertébrés estuariens ou marins présentent une sensibilité élevée aux fluorures. C'est le cas de *Mysidopsis bahia*, un crustacé marin, qui présente une concentration létale médiane relativement basse : $10,5 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$ (Leblanc, 1984).

Daphnia magna, un crustacé d'eau douce, est très souvent utilisé en écotoxicologie comme modèle, notamment dans l'étude de la toxicité des fluorures sur les invertébrés aquatiques. Néanmoins, il faut noter que sa sensibilité aux fluorures est relativement faible comparée à celle des larves de trichoptères. Celles-ci devraient donc être préférentiellement utilisées comme organismes tests pour de futures études en laboratoire.

Des concentrations en fluorures suffisamment faibles pour ne pas causer d'effets sur certaines espèces d'invertébrés ont été proposées et sont rassemblées dans le tableau 4.7.

4.2.3 Poissons

4.2.3.1 Bioaccumulation

Des exemples de bioaccumulation des fluorures chez des poissons d'eau douce et d'eau de mer sont rassemblés dans le tableau de l'annexe 5.

Neuhold et Sigler (1960) ont étudié la bioaccumulation des fluorures par la carpe *Cyprinus carpio* et la truite arc-en-ciel *Oncorhynchus mykiss*. Ils ont découvert que les concentrations en fluorures étaient plus élevées dans les os du squelette des poissons (entre 450 et 1100 $\text{mg F}\cdot\text{kg}^{-1}$ poids humide) que dans leurs muscles (entre 2,9 et 20,8 $\text{mg F}\cdot\text{kg}^{-1}$ poids humide). En traçant la vitesse d'accumulation des fluorures dans les os des poissons, v , en fonction de leur concentration dans le milieu $[F]$, ils en ont déduit qu'elles étaient liées par une relation de la forme $\frac{1}{v} = \frac{a}{[F]} + b$, $a, b \in \mathbb{R}$, caractéristique des réactions de second ordre. Ils ont fait l'hypothèse qu'elles pouvaient être considérées comme des réactions enzymatiques, étant donné qu'elles avaient lieu dans un système biologique.

Tableau 4.7 : Concentrations en fluorures ne causant pas d'effet observable pour différentes espèces d'invertébrés à une dureté entre 15,6 et 40,2 mg CaCO₃·L⁻¹.

Espèce	Concentration (mg F·L ⁻¹) (intervalle de confiance à 95 %)	Référence
<i>Chimarra marginata</i> ^P	1,79 (0,88 – 2,94)	Camargo et Lapoint (1995)
<i>Hydropsyche lobata</i> ^P	1,18 (0,47 – 2,18)	
<i>Hydropsyche bulbifera</i> ^P	0,73 (0,32 – 1,28)	
<i>Hydropsyche exocellata</i> ^P	0,56 (0,22 – 1,06)	
<i>Hydropsyche pelucidula</i> ^P	0,39 (0,13 – 0,84)	
<i>Hydropsyche occidentalis</i> ^N	0,70 (0,40 – 1,20)	Camargo (1996b)
<i>Hydropsyche bronta</i> ^N	0,20 (0,10 – 0,40)	
<i>Cheumatopsyche occidentalis</i> ^N	0,70 (0,30 – 1,30)	

P Paléarctique **N** Néarctique (cf. Annexe 8 : les écozones)

Gikunju (1992) a déterminé les concentrations en fluorures dans le tilapia (*Oreochromis leucostictus*) venant du lac Naivasha au Kenya (en moyenne 2,5 mg F·L⁻¹ dans l'eau). Ils ont trouvé 211, 143, 4,96 et 1,97 mg F·kg⁻¹ poids humide respectivement dans les os, les branchies, la peau et les muscles.

4.2.3.2 Toxicité

La truite arc-en-ciel *Oncorhynchus mykiss* est le poisson le plus utilisé dans les essais de toxicité et c'est l'espèce la plus sensible aux fluorures inorganiques avec la concentration létale médiane la plus faible observée jusqu'à ce jour : CL50 (20 j, 13°C, 3 mg CaCO₃·L⁻¹) = 3,7 mg F·L⁻¹ (Giguère & Campbell, 2004). En comparaison, la concentration létale médiane de la carpe *Cyprinus carpio*, obtenue dans les mêmes conditions, était de 75 – 91 mg F·L⁻¹ (Neuhold & Sigler, 1960). Des exemples de CL50 pour les poissons d'eau douce sont répertoriés dans l'annexe 5.

Les poissons, après avoir été intoxiqués de manière aiguë par les fluorures, vont développer une fluorose, se traduisant par l'apparition de plusieurs symptômes : un comportement léthargique accompagné d'anorexie, la diminution du rythme cardiaque, une augmentation des concentrations en fluorures dans le sang, un noircissement de la peau et une augmentation de la sécrétion de mucus. Puis les poissons seront secoués de violents mouvements accompagnés d'une perte d'équilibre pour finalement mourir dans un état de paralysie musculaire partielle ou complète (tétanie) (Camargo, 2003).

De plus, des concentrations élevées en fluorures peuvent causer un retard dans l'éclosion des œufs fertilisés des poissons d'eau douce. Pillai et Mane (1984) ont étudié l'effet des fluorures sur les œufs de *Catla catla*. Quand ceux-ci étaient exposés à $3,56 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$, le moment de l'éclosion était retardé d'une heure. À des concentrations en fluorures de $7,34$, $10,0$ et $16,7 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$, il était retardé de deux heures. De plus, la quantité d'eau et de protéines diminuaient dans les œufs alors que la concentration en fluorures augmentait.

Plusieurs paramètres font varier la toxicité des fluorures :

- Concentration en fluorures

Tout comme pour les algues et les invertébrés, la toxicité des fluorures augmente avec leur concentration.

- Taille des poissons

La toxicité des fluorures diminue quand la taille des poissons augmente (cf. Annexe 5). C'est le cas pour *O. mykiss* et *C. carpio*. Pour ce dernier, quand la taille des poissons augmente de 10 à 36 cm, la concentration létale médiane augmente de 75 à $91 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$, indiquant une diminution de la toxicité. La capacité des poissons de plus grande taille à éliminer ou piéger les fluorures, ou à limiter leur prise en charge, serait plus importante (Camargo, 2003).

- Concentration en chlorure

La toxicité des fluorures diminue quand la concentration en chlorure dans l'eau augmente. Cela a été observé par Neuhold et Sigler (1962) chez la truite arc-en-ciel. La toxicité de $25 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$ sur des poissons de 10 à 18 cm diminuait lorsque la concentration en chlorures augmentait de 0 à $9 \text{ mg Cl}\cdot\text{L}^{-1}$. Neuhold et Sigler (1962) ont supposé que le mécanisme responsable était similaire à celui déterminé pour les larves de trichoptères, c'est-à-dire l'augmentation de la compétition entre chlorures et fluorures à l'entrée des cellules (cf. Partie 4.2.2.2.).

Ainsi, les poissons estuariens et marins, milieux dans lesquels les concentrations en chlorure sont plus élevées, sont moins sensibles aux fluorures.

Par exemple, Hemens et Warwick (1972) n'ont observé aucune mortalité chez trois espèces de poissons estuariens (*Ambassis safgha*, *Therapon jarbua* et *Mugil cephalus*) exposées pendant 96 h à 100 mg F·L⁻¹ (20,5°C).

- Dureté de l'eau

La toxicité des fluorures semble être réduite en eau dure. L'hypothèse prédominante avancée est que l'augmentation de la dureté peut induire la précipitation de CaF₂, Ca₅(PO₄)₃ ou MgF₂, réduisant ainsi la concentration en fluorures dissous dans l'eau.

Dans le cas de la truite arc-en-ciel, quand la dureté augmente, les chlorures ne jouent plus sur la toxicité des fluorures. Percy *et al.* (2015) ont fait l'hypothèse qu'à dureté élevée, le calcium réduisait la solubilité des fluorures, diminuant ainsi la compétition entre les fluorures et les chlorures à l'entrée des cellules.

- Durée de l'exposition

La toxicité des fluorures augmente avec la durée de l'exposition. C'est ce qu'ont déterminé Camargo et Tarazona (1991). En étudiant la toxicité des ions fluorures sur la truite arc-en-ciel, ils ont calculé des CL50 valant respectivement 107,5, 94,4, 85,1, 73,4 et 64,1 mg F·L⁻¹ pour un temps d'exposition de 96, 120, 144, 168 et 192 h. De la même façon, pour la truite fario, les CL50 pour les mêmes temps d'exposition valaient 164,5, 135,6, 118,5, 105,1 et 97,5 mg F·L⁻¹.

La toxicité aiguë peut être observée jusqu'à 200 h d'exposition, la toxicité chronique après 200 h (Giguère & Campbell, 2004).

- Température

La toxicité des fluorures augmente avec la température chez les truites arc-en-ciel juvéniles. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le métabolisme des poissons et donc leur prise en charge des fluorures se font plus rapidement quand la température augmente. Cet effet a été observé par Angelovic *et al.* (1961) chez des poissons de 7,6 à 12,5 cm exposés à 25 mg F·L⁻¹ pendant 10 jours. La toxicité des fluorures augmentait quand la température passait de 7,2 à 23,9°C. Par ailleurs, il est important de noter que la hausse de la température jusqu'à 23,9°C peut en elle-même constituer un stress pour certains poissons et augmenter la toxicité apparente des fluorures. Par exemple, la truite arc-en-ciel est un poisson typique d'eau froide et croît de manière optimale entre 13 et 15°C. En dessous de 7°C et au-dessus de 18°C, les poissons perdent l'appétit et la croissance ralentit. Dépendamment des stades de développement des poissons,

une température supérieure à 18-25°C peut leur être fatale (Woyranovich *et al.*, 2011).

Des concentrations en fluorures suffisamment faibles pour ne pas causer d'effets sur certaines espèces de poissons d'eau douce ont été proposées et sont rassemblées dans le tableau suivant.

Tableau 4.8 : Concentrations en fluorures sans effet observable pour différentes espèces de poissons

Espèce	Dureté mg CaCO ₃ ·L ⁻¹	Concentration mg F·L ⁻¹ (intervalle de confiance à 95 %)	Méthode	Référence
Truite arc-en-ciel Fretin (5,4 – 6,3 cm)	17	2,5	0,05 x 96 h CL50	Pimentel et Bulkley (1983)
	385	9,6		
Truite arc-en-ciel Fretin (8 – 10 cm)	21,2 - 22,4	5,14 (3,10 – 7,53)	Données de mortalité aigue + logiciel d'analyse de données multivariées.	Camargo (1996a)
Truite fario Fretin (8-10 cm)		7,49 (4,42 – 10,96)		

Ces concentrations, valables pour les espèces citées, ne le sont plus pour les autres espèces de salmonidés. Damkaer et Dey (1989) ont par exemple démontré qu'une concentration aussi faible que 0,5 mg F·L⁻¹ pouvait affecter la migration de saumons adultes (*Oncorhynchus tshawytscha* et *Oncorhynchus kisutch*).

Comparativement à cette apparente sensibilité, des études de terrain ont établi que des populations en santé de truites arc-en-ciel se développaient dans des milieux chargés en fluorures : par exemple dans la rivière Firehole située dans le parc national de Yellowstone (jusqu'à 14 mg F·L⁻¹) et dans les lacs Walter et Pyramide au Nevada (jusqu'à 13 mg F·L⁻¹) (Sigler & Neuhold, 1972). Camargo (2003) a fait l'hypothèse que les populations de poissons sauvages étaient capables de s'acclimater physiologiquement et s'adapter génétiquement, sans concentrations élevées en fluorures.

4.2.4 Transfert trophique

Après avoir déterminé que les algues du genre *Cladophora* et les plantes *Zostera capensis* n'accumulaient pas les fluorures, Hemens et Warwick (1972) ont déduit des fortes concentrations retrouvées chez leurs prédateurs (les crevettes *Penaeus indicus* et *Palaemon pacificus*, le crabe *Tylodiplax blephariskios* et le poisson *Mugil cephalus*) que la majorité des fluorures présents chez ces animaux provenait de l'eau et non de la nourriture ingérée.

Aucun autre article étudiant le transfert trophique des fluorures n'a été trouvé. On peut remarquer qu'étant donné que la majorité des algues n'accumule généralement pas les fluorures, le transfert de ces contaminants vers le niveau trophique supérieur n'est pas quantifiable. Il serait intéressant de savoir si les prédateurs des invertébrés, ces derniers accumulant les fluorures via l'eau, accumulent ou non les fluorures via la nourriture.

4.3 Conclusions

Les organismes aquatiques vivant dans des eaux douces à faible force ionique semblent être plus sensibles aux fluorures, comparativement aux organismes vivant dans des eaux dures ou eaux de mer. La biodisponibilité des fluorures est en effet réduite quand les concentrations en calcium et en chlorure augmentent par effets de complexation, précipitation et compétition.

Néanmoins, toutes les études n'indiquent pas les concentrations en calcium ou en chlorures voire la concentration réelle en fluorures présentes dans leur solution d'exposition. Il en résulte un manque de considération de la spéciation des fluorures en solution, information essentielle quand une étude écotoxicologique est entreprise. Il est donc possible que les données toxicologiques de ces études soient biaisées par ce manque de connaissance.

Il a été observé que les chlorures n'avaient d'effet sur la toxicité des fluorures que chez certaines espèces, suggérant qu'il existerait plusieurs voies d'absorption des fluorures par les organismes, l'une d'entre elles étant le transport facilité des fluorures via les transporteurs des chlorures.

De plus, les animaux d'eau douce (invertébrés et poissons) sont en général plus sensibles aux fluorures que les algues d'eau douce et macrophytes. Parmi eux, les larves de trichoptères et les saumons adultes migrants semblent être les organismes les plus sensibles aux fluorures. Les recommandations pour la qualité des eaux aux fins de la protection de la vie aquatique devront donc être établies en considérant la tolérance de ces deux organismes pour les fluorures.

Une concentration de $0,5 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$ pouvant affecter ces animaux dans des eaux douces à faible force ionique, des concentrations en fluorures inférieures à cette valeur sont recommandées afin de les protéger (Camargo, 2003, Ghosh *et al.*, 2013). Dans des eaux dures à forte force ionique, ces recommandations sont augmentées jusqu'à $1,5 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$ (Camargo, 2003).

Environnement Canada a établi en 2001 une recommandation pour la qualité des eaux dulcicoles de $0,12 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$ (aucune recommandation pour les eaux marines n'a encore été établie) (Beaudoin & Van Coillie, 2013). Les États-Unis (USEPA) n'ont pas encore de valeur de référence nationale; seule la Caroline du Nord a établi une recommandation de $1,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la protection de la vie aquatique en eau douce. McPherson *et al.* (2014) ont proposé une valeur de $1,94 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$ comme référence pour la protection de la vie aquatique en eau douce contre les effets chroniques des fluorures. Cette valeur doit être considérée comme conservatrice car elle ne prend pas en compte les facteurs tels que la température, la dureté et la concentration en chlorures qui peuvent réduire la toxicité des fluorures. De la même façon, le temps d'exposition de l'organisme aux fluorures ainsi que la concentration en fluorures dans le milieu peuvent influencer sur leur toxicité.

Concernant la bioaccumulation et la toxicité chez les plantes terrestres, elles sont fortement liées au pH et à la concentration en fluorures dans les eaux interstitielles des sols. Les fluorures sont en effet peu biodisponibles à pH neutre, les risques de toxicité augmentent avec l'acidité et l'alcalinité des sols et avec la concentration en solution. Les enzymes des plantes, exposées à des fluorures à une concentration de l'ordre du mM ($\sim 20 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$), se retrouvent inhibées. L'activité photosynthétique peut l'être aussi ainsi que la croissance des plantes. La nécrose des feuilles n'est observée qu'à des concentrations élevées ($500 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$). Il existe en outre des plantes dites accumulatrices telles que les plantes à thé qui accumulent fortement les fluorures mais ne présentent que peu d'effets toxiques.

Aucune étude n'a observé jusqu'à présent de bioamplification des fluorures dans les chaînes alimentaires aquatiques ou terrestres. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les fluorures s'accumulent dans les tissus durs des animaux (os, exosquelette) et que ce sont les tissus mous qui sont le plus souvent absorbés par les prédateurs, réduisant ainsi le transfert trophique (Beaudoin & Van Coillie, 2013).

5 Méthodes de traitement des fluorures

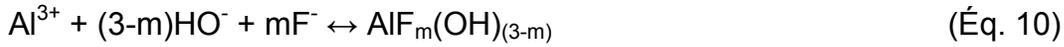
5.1. Traitements des sols

Peu d'articles présentant le traitement des sols contaminés en fluorures ont été trouvés. Deux techniques ont été principalement utilisées : la lixiviation et les méthodes électrocinétiques. La rétention des fluorures par biotraitement ne sera pas traitée ici étant donné qu'un mémoire de maîtrise a déjà été réalisé sur le sujet par Geneviève Dumont-Frenette (2009) et qu'aucun autre article n'a été publié depuis.

5.1.1. Lixiviation

La lixiviation au sens large est une « technique de lessivage de produits solides par un solvant approprié, de façon à en extraire les parties solubles » (Encyclopaedia Universalis). Les sols vont donc être mis en contact avec de l'eau, dans des conditions de pH définies afin d'en extraire les fluorures.

Cette technique a été utilisée par Bongo *et al.* (2009) pour traiter des déchets d'aluminerie contaminés en ions fluorures (et en ions aluminium). Trois étapes successives de lixiviation chimique en milieu acide (H_2SO_4) des déchets a permis de solubiliser 33 % des ions fluorures. Toutefois, après avoir effectué un TCLP (*toxicity characteristics leaching procedure*), un test normé permettant d'évaluer la fraction lixiviable d'une matière résiduelle, ils ont pu observer des concentrations de fluorure supérieures au critère de définition des matières résiduelles dangereuses ($150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Bongo *et al.* (2009) ont donc utilisé de manière combinée le sulfate d'aluminium et le sulfate de sodium afin de faire précipiter et de piéger plus efficacement les fluorures. Le lait de chaux a également été utilisé. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la chaux. En effet, la concentration en fluorures dans le lixiviat obtenu après traitement des déchets stabilisés était inférieure au critère de définition des matières résiduelles dangereuses ($150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), utilisé lors du test TCLP. La concentration de la chaux ainsi que le pH avaient une influence sur l'efficacité de ce traitement. Le lixiviat a ensuite été récupéré et le pH y a été ajusté afin de faire précipiter les fluorures. Le précipité formé a été récupéré après décantation et déshydratation du lixiviat. L'analyse de ce précipité a révélé la présence majoritaire d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Bongo *et al.* (2009) ont donc fait l'hypothèse que les concentrations dissoutes de fluorures diminuaient par réaction avec les hydroxydes d'aluminium : coprécipitation (Éq. 10) et adsorption (Éq. 11), la surface spécifique de ces composés étant très élevée.



Suzuki *et al.* (2013) ont, quant à eux, ajouté de l'oxyde de magnésium (MgO) à l'eau afin de désorber et de piéger les fluorures présents dans des sols composés principalement de kaolinite. Les résultats sont présentés sur la figure suivante. Ces graphiques montrent qu'après sept jours de traitement, la quasi-totalité des fluorures se sont retrouvés piégés par les particules de MgO et que ce pourcentage augmentait avec la masse de MgO présent en suspension.

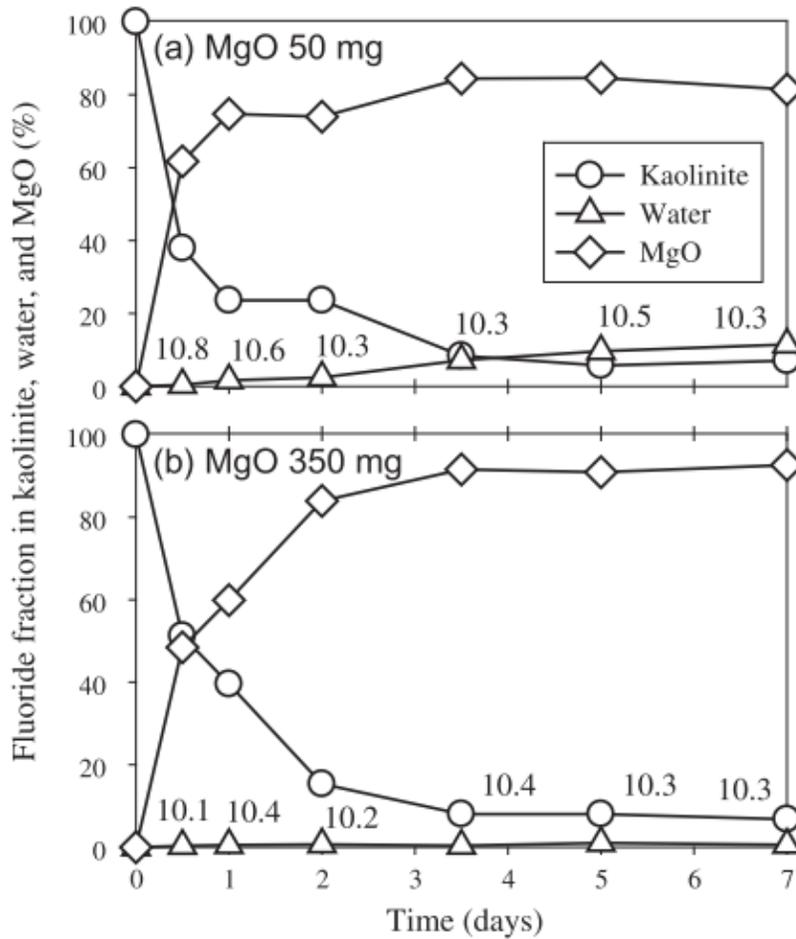


Figure 5.1 : Distribution des fluorures dans les phases aqueuse, kaolinite et MgO en fonction du temps de traitement et de la concentration en MgO. Le pH de la solution aqueuse est indiqué au-dessus des points (Suzuki *et al.*, 2013).

5.1.2. Méthodes électrocinétiques

Une autre méthode utilisée pour défluorer les sols est la remédiation électrocinétique, aussi appelée décontamination électrochimique. Le principe est présenté sur le schéma ci-dessous. Les eaux souterraines atteintes par les puits de forage ou des fluides de traitement introduits de l'extérieur servent de milieu conducteur. Deux électrodes sont insérés dans le sol, de manière à ce que l'écoulement des fluides puisse se faire en système ouvert. Un courant continu de bas niveau (de l'ordre du $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) est appliqué entre ces deux électrodes. Le sol subit alors des changements physicochimiques et hydrologiques: les espèces sont transportées par conduction couplée ou non couplée à travers le milieu poreux. Les cations rejoignent la cathode et les anions l'anode. L'extraction des fluorures est atteinte par électrodéposition, précipitation ou échange ionique soit à la surface des électrodes soit dans un système externe entourant le fluide. Le transport, la sorption, la précipitation et la dissolution des composés sont les mécanismes pouvant affecter cette approche électrocinétique (Acar & Alshwabkeh, 1993).

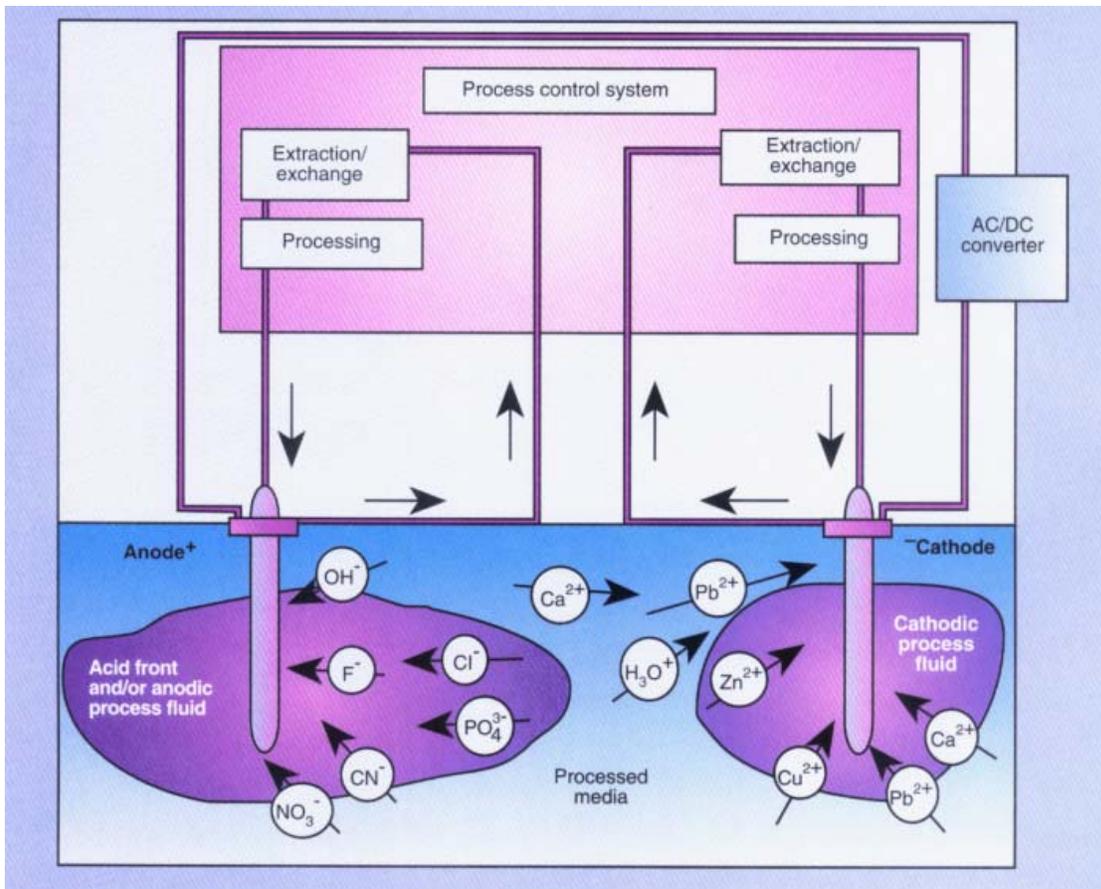


Figure 5.2 : Schéma de principe d'une dépollution des sols utilisant un procédé électrocinétique (Acar & Alshwabkeh, 1993)

Costarramone *et al.* (1998) ont appliqué cette technique afin d'obtenir des informations sur l'effet d'un changement d'échelle (laboratoire-terrain). Le sol traité était naturellement chargé en fluorures mais il avait été également contaminé en fluorures à cause d'une activité industrielle. Des cellules expérimentales de différentes tailles ont été utilisées (M1 : 0,8 L, M2 : 20 L et M3 : 1500 L) et un potentiel de 50 (M1, M2) à 150 V (M3) a été appliqué entre les deux électrodes, de platine pour la cellule de 0,8 L, de graphite et d'acier inoxydable pour celles de 20 et 1500 L. La quantité de fluorures retirée était similaire dans les trois expériences : M1 : 260 mg·kg⁻¹, M2 : 210 mg·kg⁻¹ et M3 : 171 mg·kg⁻¹. Le temps nécessaire à la décontamination semblait être directement lié à la distance inter-électrode, à la densité de courant et à la porosité du sol mais était indépendant de l'aire de la section transversale de la cellule. Zhou *et al.* (2014) ont testé une variante de la technique de remédiation électrocinétique : au lieu d'appliquer un potentiel constant (40 V), ils ont décidé d'appliquer un champ électrique pulsé entre les deux électrodes en graphite. Ils ont également utilisé des membranes échangeuses d'ions afin d'extraire les fluorures. Cela a permis d'améliorer la méthode. Une efficacité de 81 % a été obtenue contre 72 % avec la méthode traditionnelle.

5.2. Traitements des eaux

Il a été démontré dans la partie précédente qu'une concentration élevée en fluorures dans les eaux pouvait s'avérer toxique pour certains organismes. Une défluoration des eaux peut donc être envisagée afin d'abaisser les concentrations en fluorures et ainsi diminuer les risques de toxicité. Plusieurs méthodes ont déjà été étudiées, la plus traditionnelle étant le chaulage, c'est-à-dire l'ajout de chaux, entraînant la précipitation du fluorure de calcium. Ces traitements peuvent être classés en deux catégories : traitements à l'aide de membrane (comprenant l'osmose inverse, la nanofiltration, la dialyse et l'électrodialyse) et traitements par adsorption (comprenant des techniques utilisant différents types d'agents adsorbants et de résines échangeuses d'ions).

5.2.1 Traitements à l'aide de membranes

5.2.1.1 Osmose inverse et nanofiltration

L'osmose inverse (RO) et la nanofiltration (NF), basées sur l'utilisation de membranes, sont des techniques récentes très efficaces pour diminuer les

concentrations en contaminants inorganiques présents dans les eaux. En général, une membrane constitue une barrière sélective entre deux phases. Le procédé de perméation démarre quand une force d'entraînement, généralement une différence de potentiel chimique ou un gradient de concentration, est présente dans le système. Lorsque les membranes sont denses et non poreuses (RO), les solutés diffusent à travers la membrane. Elles peuvent être également poreuses (ultra UF et microfiltration MF). Le passage à travers la membrane dépend de propriétés physico-chimiques des éléments, qui influent sur des processus comme l'exclusion stérique, les répulsions de charge et l'adsorption. La NF est un procédé se situant entre la RO et l'UF/MF et peut permettre de séparer les ions multivalents des ions monovalents (Shen & Schafer, 2014). Les fluorures possèdent une forte densité de charge, ils sont plus hydratés et donc mieux retenus par les membranes de NF que les autres anions monovalents tels que chlorures ou nitrates, ce qui est particulièrement utile dans le cas de la défluoruration des eaux saumâtres (Mohapatra *et al.*, 2009).

La RO et la NF permettent en outre d'éliminer simultanément les bactéries, virus et micropolluants, qui accompagnent généralement les contaminants inorganiques. Elles possèdent néanmoins certains inconvénients : l'encrassement et l'entartrage des membranes, la production de résidus concentrés en contaminants et une consommation d'énergie relativement élevée (Shen & Schafer, 2014), en particulier pour la RO exigeant des conditions de pression plus importantes que la NF (Tahaikt *et al.*, 2008). Toutefois, l'encrassement des membranes peut être réduit en optimisant les conditions expérimentales. L'entartrage dépend principalement de la composition de l'eau traitée en ions durs et la forte consommation d'énergie peut être compensée par l'introduction d'énergies renouvelables (Shen & Schafer, 2014).

La figure 5.3 et le tableau 5.1 présentent les résultats de plusieurs études qui ont testé l'efficacité de différents types de membrane pour la diminution des concentrations en fluorures dans l'eau.

Tahaikt *et al.* (2008) ont comparé les performances de trois types de membranes de nanofiltration pour l'enlèvement des fluorures dans les eaux souterraines du centre du Maroc. Les caractéristiques de ces membranes sont présentées dans le tableau 5.2.

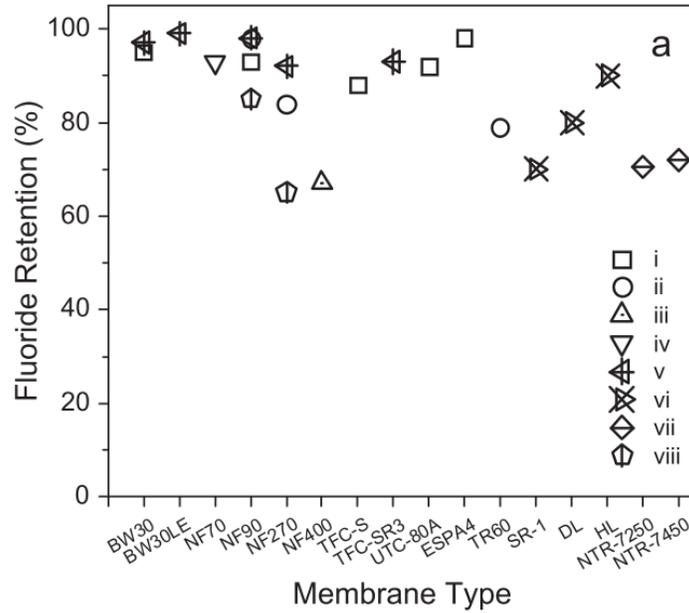


Figure 5.3 : Rétention des fluorures par différents types de membranes de nanofiltration et osmose inverse. Données compilées par Shen et Schafer (2014) de i. Richards (2012), ii. Tahaikt *et al.* (2008), iii. Tahaikt *et al.* (2007), iv. Lhassani *et al.* (2001), v. Shen et Schafer (2014), vi. Hu et Dickson (2006), vii. Choi *et al.* (2001), viii. Hong *et al.* (2007).

Tableau 5.1 : Membranes utilisées dans les études de rétention des fluorures par nanofiltration et osmose inverse. Adapté de Shen et Schafer (2014)

Membrane	Type	Fournisseur
BW30	RO	Dow
BW30LE	RO	Dow
NF70	NF	Dow
NF90	NF	Dow
NF270	NF	Dow
NF400	NF	Dow
TFC-S	NF	Koch
TFC-SR3	NF	Koch
UTC-80A	RO	Toray
ESPA4	RO	Hydranautics
TR60	NF	Toray
SR-1	NF	Koch
DL	NF	Osmonics
HL	NF	Osmonics
NTR-7250	NF	Nitto Denko
NTR-7450	NF	Nitto Denko

Tableau 5.2 : Membranes utilisées dans l'étude de Tahaikt *et al.* (2008)

Membrane	(Da)	Surface (m ²)	Matériau
NF90 40x40	90	7,6	Polyamide
NF270 40x40	270	7,6	
TR60 40x40	400	6,8	

L'expérience a été réalisée à 29°C sur une unité pilote comprenant deux modules de nanofiltration identiques, entourés en spirale, et fonctionnant en série (figure ci-dessous). Trois configurations ont été testées :

1. Un passage simple de l'eau à traiter à travers les deux modules ;
2. Un passage double de l'eau à travers les deux mêmes membranes ;
3. Un passage simple à travers deux membranes différentes ;
4. Un passage en continu recyclant le résidu et permettant de suivre les performances des membranes en augmentant progressivement les concentrations en sels dans l'eau, comme le montre la figure 5.5.

Les eaux souterraines traitées comprenaient initialement 2,32 mg F·L⁻¹. Elles ont été dopées avec du fluorure de sodium afin d'atteindre 3,32, 6,32 et 22,32 mg F·L⁻¹.

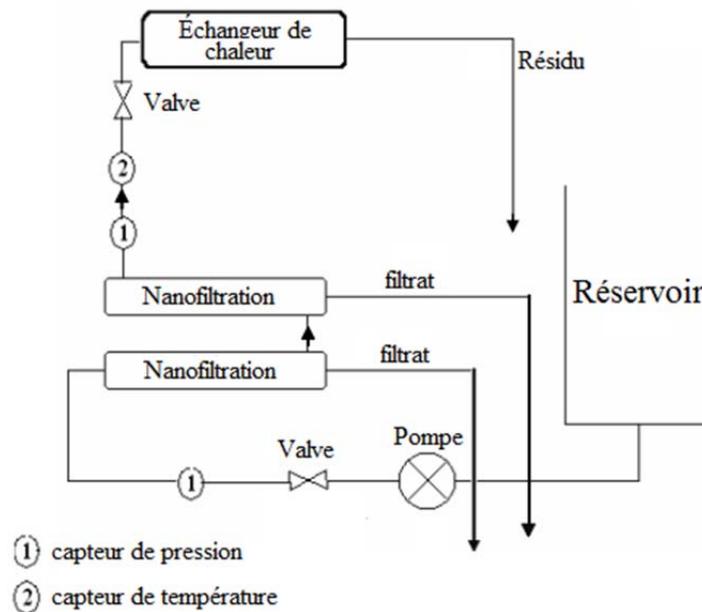


Figure 5.4 : Diagramme de l'unité pilote de nanofiltration utilisée dans l'étude de Tahaikt *et al.* (2008) (configurations 1 et 2), adapté de Tahaikt *et al.* (2008)

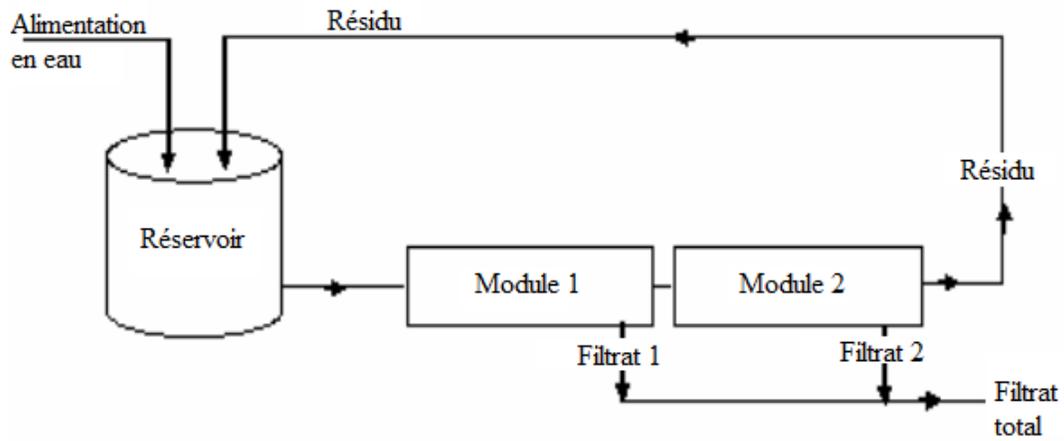


Figure 5.5 : Diagramme de l'unité pilote de nanofiltration utilisée dans l'étude de Tahaikt *et al.* (2008) (configuration 3), adapté de Tahaikt *et al.* (2008)

Les résultats sont présentés dans le tableau 5.3 et sur les figures 5.6 et 5.7.

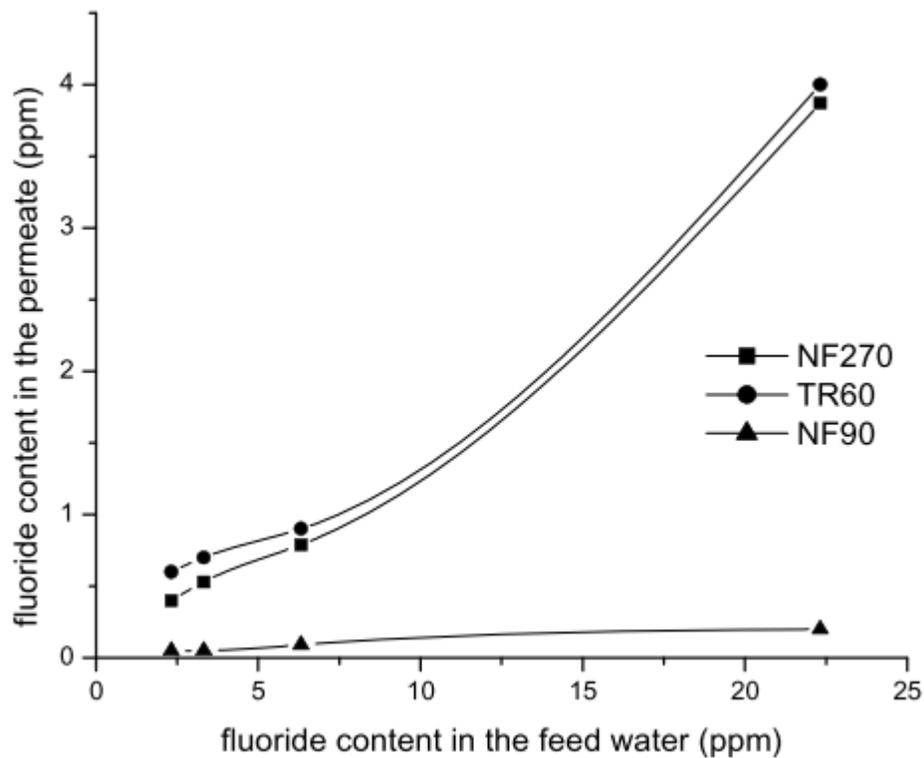


Figure 5.6 : Résultats de l'étude de Tahaikt *et al.* (2008) (configuration 1)

Tableau 5.3 : Résultats de l'étude de Tahaikt *et al.* (2008) (configuration 2)

[F ⁻] initial (mg·L ⁻¹)	22,32
Passage double NF270 (mg·L ⁻¹)	1,85
Passage double TR60 (mg·L ⁻¹)	1,75
Passage simple TR60/NF90 (mg·L ⁻¹)	1,90
Passage simple NF270/NF90 (mg·L ⁻¹)	1,95

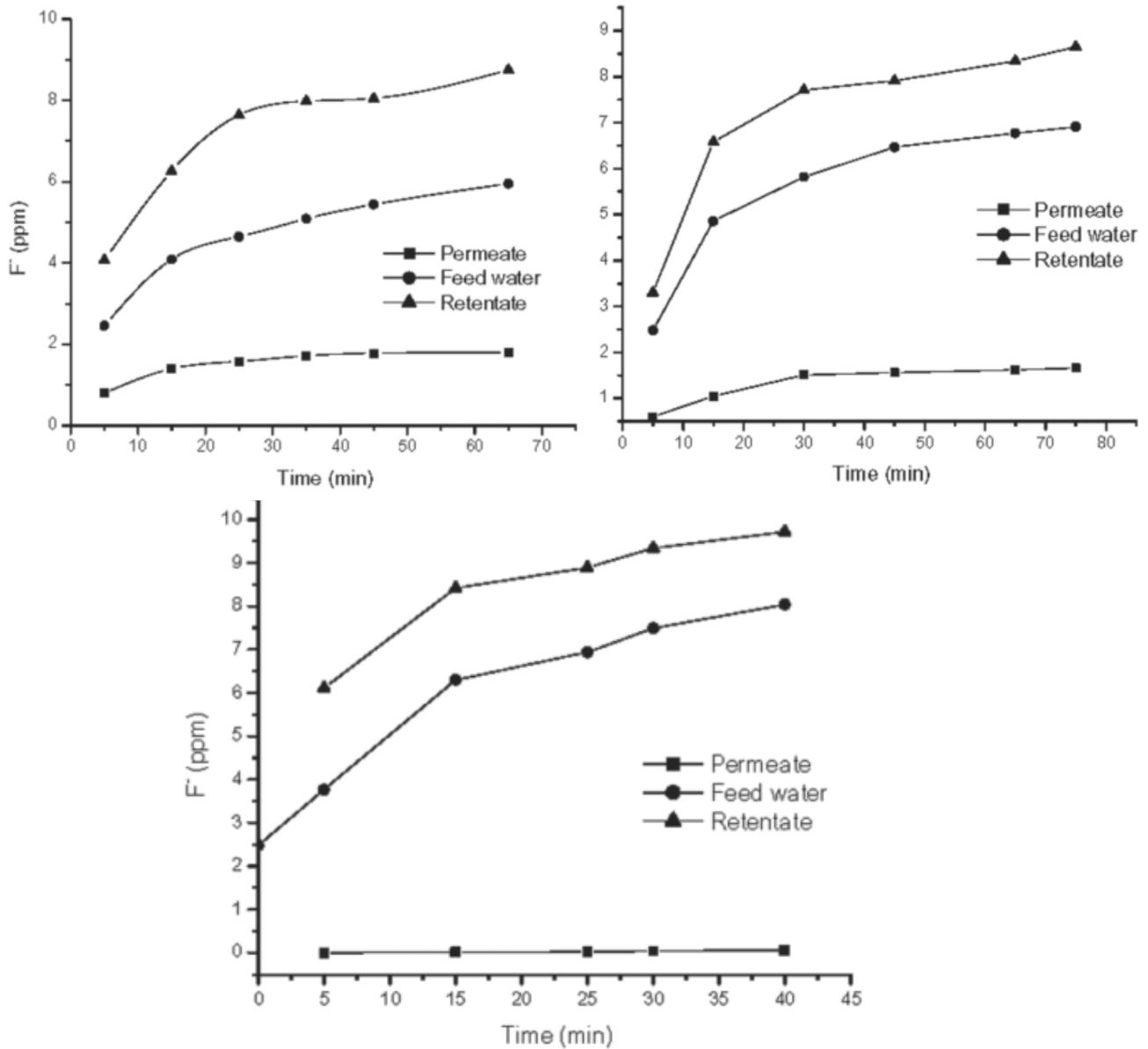


Figure 5.7 : Résultats de l'étude de Tahaikt *et al.* (2008) (configuration 3)

Tahaikt *et al.* (2008) ont pu conclure de cette expérience que l'efficacité des membranes NF270 et TR60 était similaire. De plus, les propriétés des membranes NF90 étaient proches de celles des membranes de RO. La concentration en sels dissous totaux après traitement étant très faible, une reminéralisation de l'eau après utilisation est donc nécessaire.

5.2.1.2. Dialyse et électrodialyse

Durant la dialyse, les fluorures sont transportés à travers une membrane, par effet Donnan ou grâce à un champ électrique (électrodialyse), plutôt que retenus sur un filtre comme pour la nanofiltration. De plus, les pores des membranes de dialyse sont beaucoup moins restrictifs que les filtres de nanofiltration/osmose inverse (Mohapatra *et al.*, 2009).

La dialyse par effet Donnan est un procédé fonctionnant en continu permettant, entre autres, de réduire la concentration d'espèces ioniques indésirables dans des solutions diluées. Le schéma suivant présente le montage le plus simple utilisé dans les expériences de dialyse par effet Donnan.

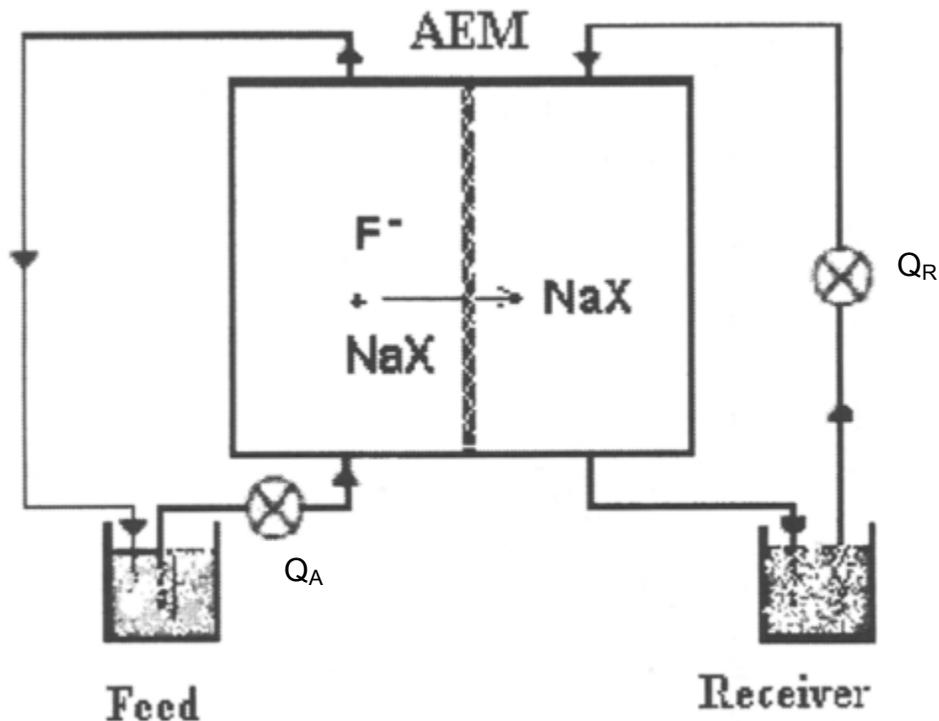


Figure 5.8 : Schéma de la dialyse par effet Donnan utilisé pour la défluoruration de solutions diluées, AEM : membrane échangeuse d'anions, Q_A : débit alimentation, Q_R : débit réception. Tiré de Durmaz *et al.* (2005)

Une solution d'alimentation (*Feed*) et une solution réceptrice (*Receiver*) sont séparées par une membrane semi-perméable échangeuse d'ions, d'anions dans le cas des fluorures. Cela signifie que seuls les anions peuvent passer à travers cette membrane. La différence de potentiel électrochimique entre les deux solutions est la force motrice du système. Afin de conserver l'équilibre électrochimique du système, si un anion diffuse dans un sens à travers la membrane, un contre-anion diffusera dans le sens contraire. L'efficacité de la dialyse dans la défluoration des solutions dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration initiale en fluorures dans la solution à traiter, la coexistence d'anions, le débit d'alimentation, la température, le pH et la vitesse d'agitation. Cette technique présente plusieurs avantages. Elle est économique, utilise des technologies simples, consomme peu d'énergie, ne nécessite aucune étape de régénération (contrairement aux procédés d'échange d'ions par exemple) et fonctionne en continu. Néanmoins, elle a une cinétique lente et c'est principalement à cause de cela qu'aucune application à l'échelle industrielle n'a encore été développée (Hichour *et al.*, 1999, Alkan *et al.*, 2008, Boubakri *et al.*, 2014).

Plusieurs exemples d'application de la dialyse par effet Donnan en laboratoire pour la défluoration de solutions diluées sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5.4 : Exemples d'applications de la dialyse par effet Donnan en laboratoire

Membrane	Origine	Solution d'alimentation	pH	Q_A (L·h ⁻¹)	Solution réceptrice	Q_R (L·h ⁻¹)	T (°C)	Flux	Efficacité (%)	Référence
AM3	Tokuyama Soda	5 mg F·L ⁻¹	6	1	0,1 M NaHCO ₃	-	35	0,8 mg·cm ⁻² ·h ⁻¹	75	Boubakri <i>et al.</i> (2014)
DSV	Asahi Glass	10 ⁻³ M NaF + 10 ⁻² M NaCl + 3·10 ⁻³ M Na ₂ SO ₄	5,3	0,4	0,1 M NaCl	0,4	25	3 mol·m ⁻² ·s ⁻¹	83	Hichour <i>et al.</i> (1999)
AFX	Tokuyama							-	72	
AFN	Soda							-	43	

- Pas de donnée

L'électrodialyse est un processus similaire à la dialyse mais dont la force motrice réside dans l'application d'un champ électrique. En effet quand un courant est appliqué entre deux électrodes, les anions, comme les fluorures par exemple, chargés négativement vont se diriger vers l'anode en passant à travers la membrane échangeuse d'anions et vont pouvoir être concentrés dans la solution réceptrice. C'est un procédé plus rapide que la dialyse par effet Donnan mais peu utilisé industriellement car économiquement peu rentable (Amor *et al.*, 2001) (Kabay *et al.*, 2008).

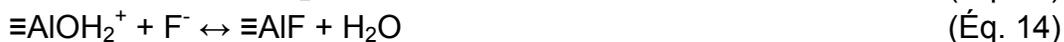
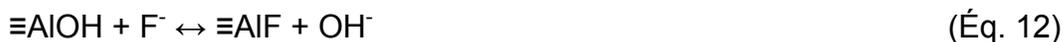
5.2.2. Traitements par adsorption

Bien que les traitements à l'aide de membranes réussissent à réduire les concentrations en fluorures jusqu'à un niveau acceptable, les techniques par adsorption conserve une place plus importante car celles-ci sont généralement plus accessibles et moins dispendieuses (Mohapatra *et al.*, 2009).

De nombreux agents de sorption ont été testés afin de réduire les concentrations de fluorures dans l'eau : des agents à base d'alumine ou d'aluminium, de carbone, de calcium, de fer et d'autres oxydes / hydroxydes / oxyhydroxydes de métaux, des matériaux naturels, des agents de sorption biologiques ou nanoparticulaires, des résines échangeuses d'ions, des déchets agricoles et industriels, des matériaux de construction, etc... (Bhatnagar *et al.*, 2011).

Un résumé de la capacité d'adsorption de plusieurs de ces agents de sorption, utilisés dans des conditions expérimentales variées, est présenté à l'Annexe 9.

L'alumine activée, $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$, dont les sites d'adsorption sont représentés par $\equiv\text{AlOH}$ dans les Éq. 12-14) est l'agent de sorption le plus utilisé car elle est facilement disponible. Néanmoins, ses capacités d'adsorption sont fortement tributaires du pH. À pH neutre, elle possède une faible capacité d'adsorption.



Des régénérations régulières du matériau adsorbant avec du sulfate d'aluminium sont nécessaires, ce qui entraîne une difficulté de fonctionnement supplémentaire et l'augmentation d'aluminium dissous dans l'eau traitée (Vijaya & Krishnaiah, 2009). De plus, c'est un matériau dispendieux dont les performances sont affectées par la présence d'ions tels que silicates, sulfates, chlorures et bicarbonates dans l'eau (Bhatnagar *et al.*, 2011).

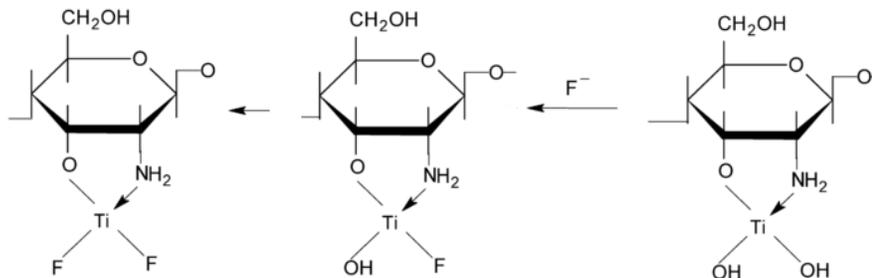
Les agents de sorption composés d'oxydes de terres rares sont très efficaces pour adsorber les fluorures dans l'eau, notamment en lot, mais ces composés sont généralement très chers.

La biosorption, utilisant des agents de sorption biologiques, est une méthode émergente qui présente de nombreux avantages : un faible coût d'utilisation dû notamment à l'abondance des matériaux adsorbants, un faible volume de boues chimiques et biologiques récupérées après traitement et un rendement élevé

dans les effluents dilués (Ghosh *et al.*, 2013). Quelques exemples d'utilisation de ces agents biologiques sont présentés à l'annexe 9 (S. No. 49 à 67).

Parmi eux, l'étude de Vijaya et Krishnaiah (2009) (S. No 50) semble avoir réussi à obtenir la meilleure capacité d'adsorption ($44,4 \text{ mg F}\cdot\text{g}^{-1}$) dans des conditions expérimentales simples (180 minutes de traitement à la température de la pièce). Ils ont étudié l'applicabilité de chitosans revêtu de silice (CCS) pour l'élimination des fluorures (sous forme NaF) dans l'eau. Les chitosans, des polysaccharides linéaires composés de D-glucosamine liée en β -(1-4) et de N-acétyl-D-glucosamine, ont fait l'objet d'une grande attention en raison de leur faible coût et de leurs teneurs élevées en groupes fonctionnels amines et hydroxyles, présentant un potentiel significatif pour l'enlèvement de différents contaminants aquatiques. Vijaya et Krishnaiah (2009) ont notamment caractérisé l'agent de sorption par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et ont pu confirmer que les groupes hydroxyles et amines étaient responsables de la sorption des fluorures par les CCS.

(Éq 4)



Ils ont également déterminé par la réalisation de plusieurs expériences en lot que l'adsorption des fluorures dépendait fortement du pH (efficacité maximale de 82 % à pH 4,0), de la quantité de biomasse utilisée et du temps de contact (choix effectué : 180 min) (cf. figure 5.9).

Il est à noter qu'une solution complexe contenant d'autres contaminants que les fluorures (ex : métaux) pourrait être plus difficile à traiter en raison de la compétition entre les autres contaminants et les fluorures pour les sites d'adsorption du CCS. De plus, une régénération du CCS (0,1 M NaOH; Vijaya et Krishnaiah (2009)) doit être réalisée quand celui-ci se sature en fluorures. Cela crée alors un résidu de soude contenant du fluor, dont il faudra disposer ou valoriser.

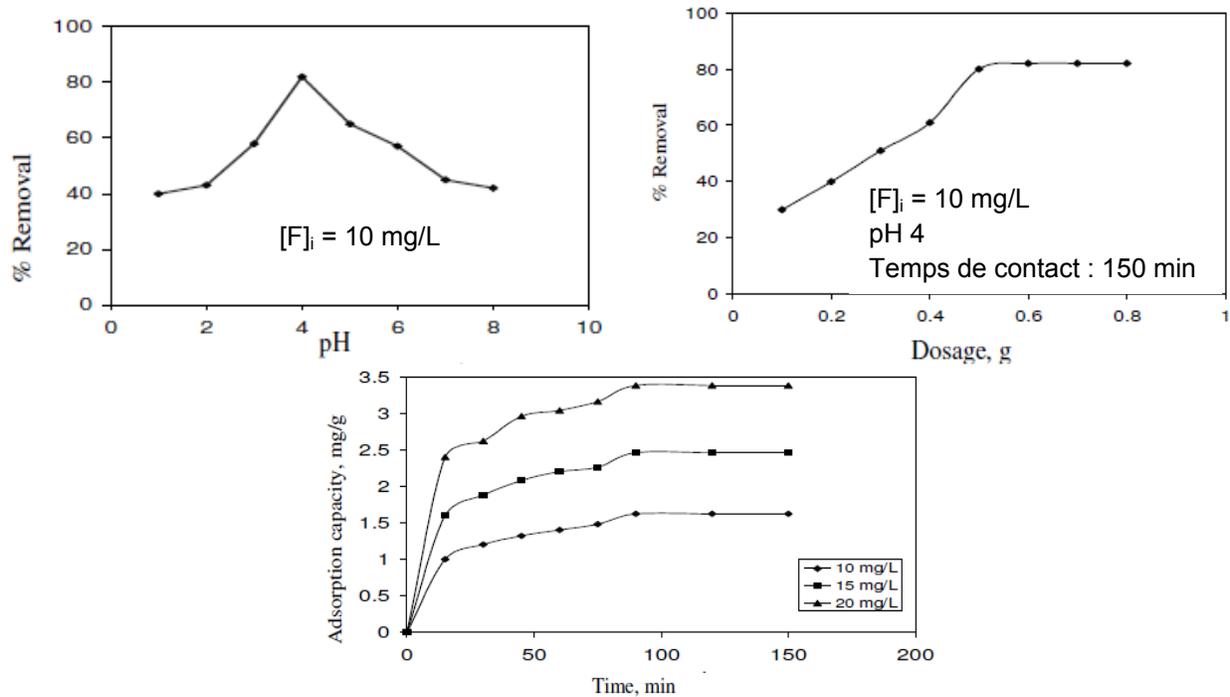


Figure 5.9 : Résultats de l'étude de Vijaya et Krishnaiah (2009). Effet du pH, de la quantité de biomasse utilisée et du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption des fluorures par le CCS

5.2.3. Autres techniques

Des techniques de coagulation peuvent également être utilisées pour diminuer les concentrations en fluorures dans les eaux : la précipitation ou la coprécipitation des fluorures avec des réactifs tels que la chaux, des sels de calcium et de magnésium, du polychlorure d'aluminium et de l'alun ont déjà été testés (Choi & Chen, 1979, Yang & Dluhy, 2002). L'électrocoagulation et autres procédés d'électrosorption ont également été employés. L'électrocoagulation est basée sur l'utilisation d'électrodes en aluminium libérant des ions Al^{3+} par oxydation; ces derniers peuvent se retrouver dans l'effluent, créant potentiellement de la toxicité. Ces ions réagissent ensuite avec les fluorures, en excès au voisinage de l'anode. La précipitation des fluorures se fait ici à l'interface entre électrode et électrolyte. Les techniques d'électrosorption impliquent l'activation d'un lit d'adsorbant par l'application d'un champ électrique, ce qui a pour conséquence d'augmenter sa capacité d'adsorption (Ayoob *et al.*, 2008).

5.2.4. Combinaisons de techniques

Une combinaison de deux ou plusieurs des précédents traitements présentés est également possible et a été appliquée par plusieurs laboratoires.

Drogui *et al.* (2011) ont mis au point une filière de traitement d'eaux souterraines contaminées par des ions fluorures et chlorures et par l'azote ammoniacal. Trois filières de traitement ont été testées :

- ✓ Un traitement combiné à la chaux inerte et aluminat de sodium suivi d'un traitement par lit bactérien.

Un traitement par précipitation par action combinée de la chaux et de l'aluminat a été effectué à 20°C. Le schéma du procédé est présenté sur la figure 5.10.

Les conditions expérimentales (temps de traitement, ratios Al^{3+}/Cl^- , Ca^{2+}/Cl^-) ont été conçues afin de former rapidement le précipité visé. Le traitement par biofiltration sur lit bactérien, utilisé principalement pour éliminer l'azote ammoniacal par nitrification, a été effectué grâce à une colonne remplie d'un garnissage poreux en polyéthylène (Kaldnes), préalablement inoculé à l'aide d'une boue activée. La concentration résiduelle en fluorures avant le traitement par lit bactérien (L_2), mesurée avec un titrateur potentiométrique utilisant des électrodes sélectives, était inférieure à la limite de détection (taux d'enlèvement des fluorures de près de 100 %, concentration initiale en fluorures : 14-18 $mg \cdot L^{-1}$). Il est en outre possible de remplacer l'aluminat de sodium par l'alun $Al_2(SO_4)_3$ qui permet également de réduire efficacement la concentration dissoute en fluorures ainsi qu'à clarifier la solution.

- ✓ Un traitement par filtration sur membrane associé à la coagulation/floculation suivi d'un traitement biologique.

Une solution de sulfate ferrique a été utilisée comme coagulant afin de supprimer les répulsions intercolloïdales et permettre la rencontre des particules. La floculation des colloïdes a été effectuée grâce un polymère de type anionique (Magnafloc 155). Elle a été suivie de plusieurs périodes de décantation d'une heure avant le traitement par microfiltration. Celui-ci a été effectué sur une membrane de type organique en polyéther sulfone (APC-MF 75-510) de 0,1 μm de diamètre de pore afin de clarifier davantage l'effluent avant la nanofiltration, sensible au colmatage. Un schéma de la filière complète est présenté sur la figure 5.11.

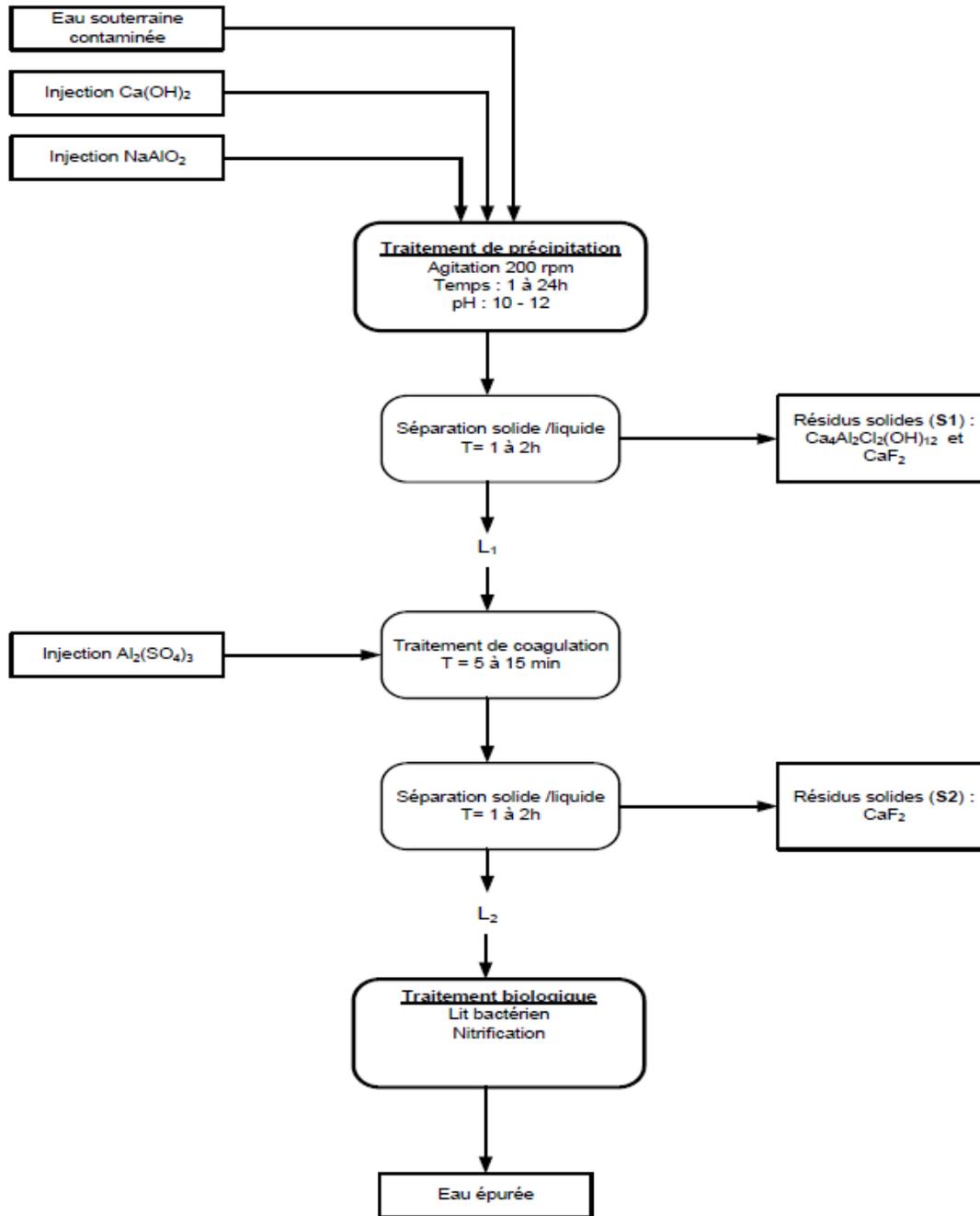


Figure 5.10 : Filière de traitement n°1 comprenant un traitement combiné à la chaux inerte et aluminat de sodium suivi d'un traitement par lit bactérien (Drogui et al., 2011)

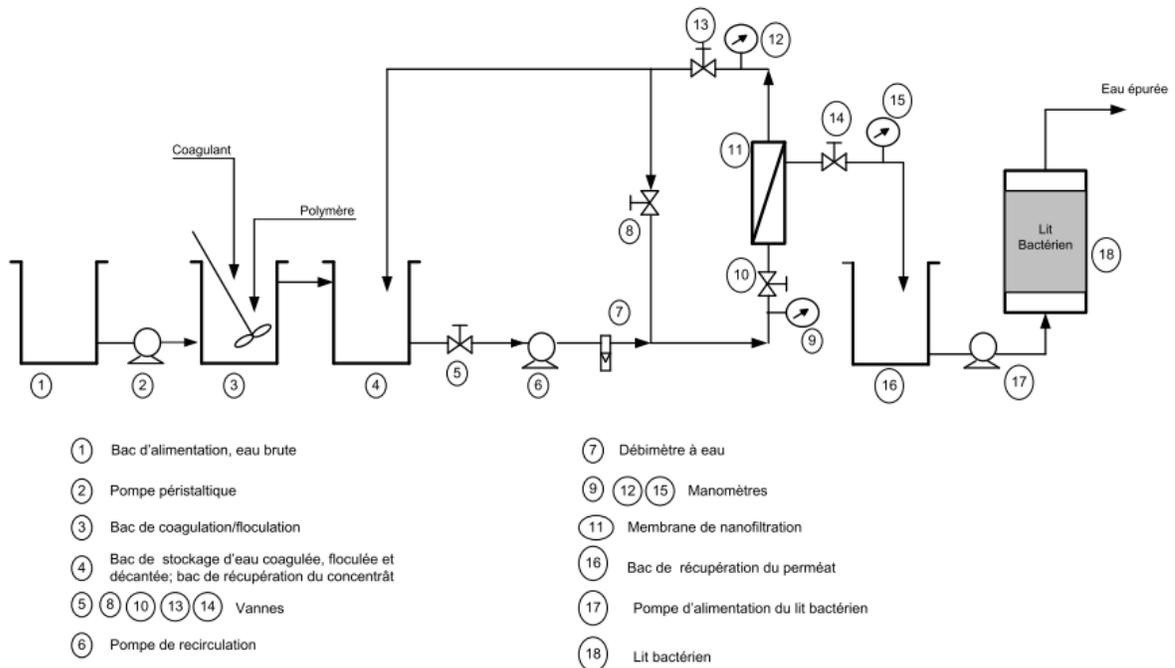


Figure 5.11 : Filière de traitement n°2 comprenant un traitement par filtration sur membrane associé à la coagulation/floculation suivi d'un traitement biologique (Drogui *et al.*, 2011)

Après la nanofiltration, l'enlèvement des fluorures était de 45 %. Avant traitement sur lit bactérien, la concentration en ions fluorures dans l'eau épurée était de $7,80 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui correspond à une efficacité de 66,1 % (concentration initiale en fluorures : $23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Comme pour le premier traitement, l'étape de biofiltration sert ici à éliminer l'azote ammoniacal mais n'est pas efficace pour la défluoration des eaux.

- ✓ Un traitement électrochimique par électro-oxydation suivi d'une filtration sur charbon actif.

La filière est présentée schématiquement sur la figure 5.12. Le traitement électrochimique a été effectué dans une cellule électrolytique constituée d'électrodes anodiques (Ti/IrO_2) et cathodiques (Ti), en appliquant un courant d'une intensité de 2 A pendant 90 minutes. L'effluent a ensuite été traité sur charbon actif en grain, placé dans une colonne en plexiglas. Pour la défluoration des eaux, le traitement par électrooxydation peut être éliminé de la filière étant donné son inefficacité (2,5 % enlèvement après 90 min). Une concentration de $0,31 \text{ mg F}\cdot\text{L}^{-1}$ a été mesurée après 1 h de filtration sur charbon actif, 97 % des fluorures initiaux ont donc été enlevés (concentration initiale en fluorures : $11,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

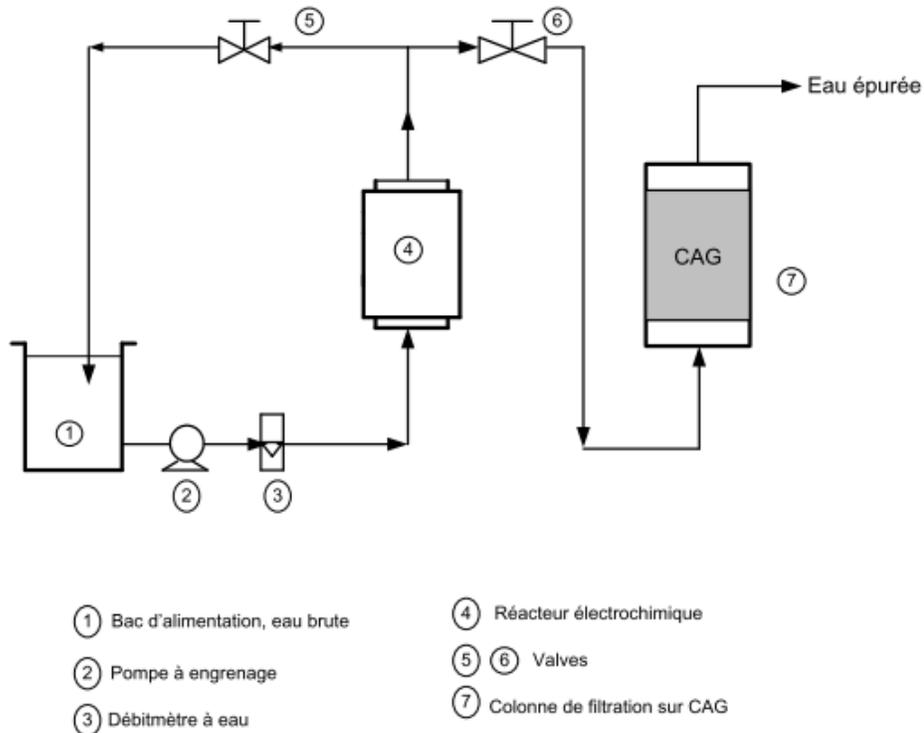


Figure 5.12 : Filière de traitement n°3 comprenant un traitement combinant électrooxydation et filtration sur charbon actif (Drogui *et al.*, 2011)

Après analyse et interprétation des résultats, c'est la filière n°2 qui a été déterminée par Drogui *et al.* (2011) comme étant la plus efficace pour atteindre les objectifs environnementaux de rejets (chlorures et azote ammoniacal). Néanmoins, en comparant les taux d'enlèvement des fluorures après l'application de chaque filière, il est clair que la filière n°1 est la plus adaptée pour ces contaminants (concentrations résiduelles < LD). L'étape de traitement biologique pourrait être éliminée, n'étant nécessaire que pour l'élimination de l'azote ammoniacal. Il faudrait toutefois tenir compte des coûts financiers et environnementaux associés à la disposition des résidus solides saturés en fluorures.

BIBLIOGRAPHIE

- Abualhaija MM, Whitby H & van den Berg CMG (2015) Competition between copper and iron for humic ligands in estuarine waters. *Marine Chemistry* 172(0):46-56.
- Acar YB & Alshawabkeh AN (1993) Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology* 27(13):2638-2647.
- Act CEP & List PS (1993) Fluorures inorganiques.
- Adelung D, Buchholz F, Culik B & Keck A (1987) Fluoride in tissues of krill *Euphausia superba* dana and *Meganyctiphanes norvegica* M Sars in relation to the molt cycle. *Polar Biology* 7(1):43-50.
- Alkan E, Kir E & Oksuz L (2008) Plasma modification of the anion-exchange membrane and its influence on fluoride removal from water. *Separation and Purification Technology* 61(3):455-460.
- Aminot A, Leguellec A & Mauvais J (1985) Le fluorure en Baie de Seine. *La Baie de Seine. Colloque National du CNRS, 24-26 avril 1985*.
- Amor Z, Bariou B, Mameri N, Taky M, Nicolas S & Elmidaoui A (2001) Fluoride removal from brackish water by electro dialysis. *Desalination* 133(3):215-223.
- Angelovic JW, Sigler WF & Neuhold JM (1961) Temperature and fluorosis in rainbow trout. *Journal of Water Pollution Control Federation* 33:371-381.
- Antia NJ & Klut ME (1981) Fluoride addition effects on euryhaline phytoplankter growth in nutrient-enriched seawater at an estuarine level of salinity. *Botanica Marina* 24(3):147-152.
- Ares JO (1978) Fluoride cycling near a coastal emission source. *Journal of the Air Pollution Control Association* 28(4):344-349.
- Ayoob S & Gupta AK (2008) Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials* 152(3):976-985.
- Ayoob S, Gupta AK & Bhat VT (2008) A conceptual overview on sustainable technologies for the defluoridation of drinking water. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 38(6):401-470.
- Ballantyne DJ (1972) Fluoride inhibition of the Hill reaction in bean chloroplasts. *Atmospheric Environment* (1967) 6(4):267-273.
- Bansiwal A, Pillewan P, Biniwale RB & Rayalu SS (2010) Copper oxide incorporated mesoporous alumina for defluoridation of drinking water. *Microporous and Mesoporous Materials* 129(1-2):54-61.
- Barbier O, Arreola-Mendoza L & Del Razo LM (2010) Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-Biological Interactions* 188(2):319-333.
- Baunthiyal M & Ranghar S (2014) Physiological and biochemical responses of plants under fluoride stress: An overview. *Fluoride* 47(4):287-293.
- Beaudoin B & Van Coillie R (2013) Les fluorures dans les eaux municipales. *Vecteur Environnement*
- Bhatnagar A, Kumar E & Sillanpaa M (2011) Fluoride removal from water by adsorption-A review. *Chemical Engineering Journal* 171(3):811-840.
- Bhatnagar M & Bhatnagar A (2000) Algal and cyanobacterial responses to fluoride. *Fluoride* 33(2):55-65.

- Bhaumik M, Leswif TY, Maity A, Srinivasu VV & Onyango MS (2011) Removal of fluoride from aqueous solution by polypyrrole/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials* 186(1):150-159.
- Bi S, Liu F, Chen F & Gan N (2000) Speciation of aluminum equilibria with kaolinite in acidic natural water. *Journal of Environmental Science & Health Part A* 35(10):1849-1857.
- Biswas K, Gupta K & Ghosh UC (2009) Adsorption of fluoride by hydrous iron(III)-tin(IV) bimetal mixed oxide from the aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 149(1-3):196-206.
- Biswas K, Gupta K, Goswami A & Ghosh UC (2010) Fluoride removal efficiency from aqueous solution by synthetic iron(III)-aluminum(III)-chromium(III) ternary mixed oxide. *Desalination* 255(1-3):44-51.
- Bond GW (1946) geochemical survey of the underground water supplies of the Union of South Africa.
- Bongo G, Mercier G, Drogui P & Blais J-F (2009) Traitement et stabilisation chimique de déchets d'aluminerie contaminés en ions fluorures - Articles envoyés à la Revue du génie et de la science de l'environnement. *Canadian Journal of Civil Engineering* 36(5):859-870.
- Boubakri A, Helali N, Tlili M & Ben Amor M (2014) Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis using full factorial design. *Korean Journal of Chemical Engineering* 31(3):461-466.
- Buse A (1986) Fluoride accumulation in invertebrates near an aluminium reduction plant in Wales. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological* 41(3):199-217.
- Calvo-Polanco M & Zwiazek JJ (2011) Role of osmotic stress in ion accumulation and physiological responses of mycorrhizal white spruce (*Picea glauca*) and jack pine (*Pinus banksiana*) to soil fluoride and NaCl. *Acta Physiologiae Plantarum* 33(4):1365-1373.
- Camacho LM, Torres A, Saha D & Deng S (2010) Adsorption equilibrium and kinetics of fluoride on sol-gel-derived activated alumina adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* 349(1):307-313.
- Camargo JA (1991) Ecotoxicological study of the influence of an industrial effluent on a net-spinning caddisfly assemblage in a regulated river. *Water Air and Soil Pollution* 60(3-4):263-277.
- Camargo JA (1996a) Comparing levels of pollutants in regulated rivers with safe concentrations of pollutants for fishes: A case study. *Chemosphere* 33(1):81-90.
- Camargo JA (1996b) Estimating safe concentrations of fluoride for three species of nearctic freshwater invertebrates: Multifactor probit analysis. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 56(4):643-648.
- Camargo JA (2003) Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. *Chemosphere* 50(3):251-264.
- Camargo JA (2004) Effects of body size and sodium chloride on the tolerance of net-spinning caddisfly larvae to fluoride toxicity. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 72(3):579-585.

- Camargo JA, Dejalon DG, Munoz MJ & Tarazona JV (1992a) Sublethal effects of sodium-fluoride (NaF) on net-spinning caddisflies (trichoptera). *Aquatic Insects* 14(1):23-30.
- Camargo JA & Lapoint TW (1995) Fluoride toxicity to aquatic life - a proposal of safe concentrations for five species of palearctic freshwater invertebrates. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 29(2):159-163.
- Camargo JA & Tarazona JV (1990) Acute toxicity to fresh-water benthic macroinvertebrates of fluoride-ion (F-) in soft-water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 45(6):883-887.
- Camargo JA & Tarazona JV (1991) Short-term toxicity of fluoride ion (F-) in soft water to rainbow trout and brown trout. *Chemosphere* 22(5-6):605-611.
- Camargo JA, Ward JV & Martin KL (1992b) The relative sensitivity of competing hydropsychid species to fluoride toxicity in the Cache la Poudre River (Colorado). *Arch Environ Contam Toxicol* 22(1):107-113.
- Carpenter R (1969) Factors controlling the marine geochemistry of fluorine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33(10):1153-1167.
- Chamblee JW, Arey FK & Heckel E (1984) Free fluoride of the Pamlico River in North Carolina. A new method to localize the discharge of polluted water into an estuary. *Water Research* 18(10):1225-1233.
- Chang CF, Lin PH & Holl W (2006) Aluminum-type superparamagnetic adsorbents: Synthesis and application on fluoride removal. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 280(1-3):194-202.
- Chang CW (1970) Effect of fluoride on ribosomes and ribonuclease from corn roots. *Canadian Journal of Biochemistry* 48(4):450-454.
- Chen L, Wu HX, Wang TJ, Jin Y, Zhang Y & Dou XM (2009) Granulation of Fe-Al-Ce nano-adsorbent for fluoride removal from drinking water by spray coating on sand in a fluidized bed. *Powder Technology* 193(1):59-64.
- Chen N, Zhang ZY, Feng CP, Sugiura N, Li M & Chen RZ (2010) Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 348(2):579-584.
- Chen N, Zhang ZY, Feng CP, Zhu DR, Yang YN & Sugiura N (2011) Preparation and characterization of porous granular ceramic containing dispersed aluminum and iron oxides as adsorbents for fluoride removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 186(1):863-868.
- Chernet T, Travi Y & Valles V (2001) Mechanism of degradation of the quality of natural water in the lakes region of the ethiopian rift valley. *Water Research* 35(12):2819-2832.
- Choi S, Yun ZW, Hong S & Ahn K (2001) The effect of co-existing ions and surface characteristics of nanomembranes on the removal of nitrate and fluoride. *Desalination* 133(1):53-64.
- Choi WW & Chen KY (1979) Removal of fluoride from waters by adsorption. *Journal American Water Works Association* 71(10):562-570.
- Christophoridis C, Pasiak I, Mitsika E, Veloutsou S & Fytianos K (2015) Fluorides in different types of aquatic systems and their correlation with metals and metalloids. *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety*,

- Sharma S (Édit.) The Royal Society of Chemistry, 10.1039/9781782620174-00261. p 261-280.
- Connell AD & Airey DD (1982) The chronic effects of fluoride on the estuarine amphipods *Grandidierella lutosa* and *Grandidierella lignorum*. *Water Research* 16(8):1313-1317.
- Costarramone N, Tellier S, Astruc M, Grano B & Lecomte D (1998) Application of an electrokinetic technique to the reclamation of fluoride polluted soils: laboratory and pilot scale experiments. *Waste Management & Research* 16(6):555-563.
- Daifullah AAM, Yakout SM & Elreefy SA (2007) Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of Hazardous Materials* 147(1-2):633-643.
- Damkaer DM & Dey DB (1989) Evidence for fluoride effects on salmon passage at John Day Dam, Columbia River, 1982-1986. *North American Journal of Fisheries Management* 9(2):154-162.
- Das DP, Das J & Parida K (2003) Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 261(2):213-220.
- Das N, Pattanaik P & Das R (2005) Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. *Journal of Colloid and Interface Science* 292(1):1-10.
- Dave G (1984) Effects of fluoride on growth, reproduction and survival in *Daphnia magna*. *Comp Biochem Physiol C* 78(2):425-431.
- Deng Y, Nordstrom DK & McCleskey RB (2011) Fluoride geochemistry of thermal waters in Yellowstone National Park: I. Aqueous fluoride speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(16):4476-4489.
- Deshmukht A, Wadaskarl P & Malpd D (1995) Fluorine in environment: A review. *Gondwana Geol. Mag* 9:1-20.
- Dewey JE (1973) Accumulation of fluorides by insects near an emission source in Western Montana. *Environmental Entomology* 2:179-182.
- Dou XM, Zhang YS, Wang HJ, Wang TJ & Wang YL (2011) Performance of granular zirconium-iron oxide in the removal of fluoride from drinking water. *Water Research* 45(12):3571-3578.
- Drogui P, Blais J-F, Sellamuthu B, Tran N & Brahima S (2011) Mise au point d'une filière de traitement d'eaux souterraines contaminées par des lixiviats issus d'un site d'enfouissement de matières dangereuses.).
- Dumont-Frenette G (2009) *Évaluation du potentiel de réduction des fluorures dans les effluents d'alumineries par bio-traitement*. M.Sc. (UQAC). 128 p
- Durmaz F, Kara H, Cengeloglu Y & Ersoz M (2005) Fluoride removal by Donnan dialysis with anion exchange membranes. *Desalination* 177(1-3):51-57.
- Edmunds W & Smedley P (1996) Groundwater geochemistry and health: an overview. *Geological Society, London, Special Publications* 113(1):91-105.
- Edmunds WM & Smedley PL (2013) Fluoride in natural waters. *Essentials of Medical Geology*, Selinus O (Édit.) Springer Netherlands, 10.1007/978-94-007-4375-5_13. p 311-336.

- Eskandarpour A, Onyango MS, Ochieng A & Asai S (2008) Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite. *Journal of Hazardous Materials* 152(2):571-579.
- Fan X, Parker DJ & Smith MD (2003) Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research* 37(20):4929-4937.
- Fieser AH, Sykora JL, Kostalos MS, Wu YC & Weyel DW (1986) Effect of fluorides on survival and reproduction of *Daphnia magna*. *Journal Water Pollution Control Federation* 58(1):82-86.
- Fleischer M (1953) *Recent estimates of the abundances of the elements in the Earth's crust*. US Geological Survey,, Washington, DC. 7 p
- Flühler H, Polomski J & Blaser P (1982) Retention and movement of fluoride in soils. *Journal of Environmental Quality* 11(3):461-468.
- Froelich P, Arthur M, Burnett W, Deakin M, Hensley V, Jahnke R, Kaul L, Kim K-H, Roe K & Soutar A (1988) Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphorite precipitation. *Marine Geology* 80(3):309-343.
- Froelich P, Kim K, Jahnke R, Burnett W, Soutar A & Deakin M (1983) Pore water fluoride in Peru continental margin sediments: Uptake from seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47(9):1605-1612.
- Gao H-j, Zhao Q, Zhang X-c, Wan X-c & Mao J-d (2014) Localization of fluoride and aluminum in subcellular fractions of tea leaves and roots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62(10):2313-2319.
- Gao S, Cui J & Wei Z (2009a) Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry* 130(11):1035-1041.
- Gao S, Sun R, Wei Z, Zhao H, Li H & Hu F (2009b) Size-dependent defluorination properties of synthetic hydroxyapatite. *Journal of Fluorine Chemistry* 130(6):550-556.
- Garcia MG & Borgnino L (2015) Fluoride in the context of the environment. *Fluorine: Chemistry, Analysis, Function and Effects*, The Royal Society of Chemistry, 10.1039/9781782628507-00003. p 3-21.
- Genxu W & Guodong C (2001) Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China. *Journal of Arid Environments* 49(3):601-614.
- Ghorai S & Pant KK (2004) Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed. *Chemical Engineering Journal* 98(1-2):165-173.
- Ghosh A, Mukherjee K, Ghosh SK & Saha B (2013) Sources and toxicity of fluoride in the environment. *Research on Chemical Intermediates* 39(7):2881-2915.
- Gibbs M & Beevers H (1955) Glucose dissimilation in the higher plant. Effect of age of tissue. *Plant physiology* 30(4):343-347.
- Giguère A & Campbell PGC (2004) Toxicité de l'ion fluorure envers les organismes d'eau douce et effets de la dureté - revue et nouvelle analyse de données existantes. *Revue des sciences de l'eau* 17(3):373-394.

- Gikunju JK (1992) Fluoride concentration in tilapia fish (*Oreochromis leucostictus*) from Lake Naivasha, Kenya. *Fluoride* 25(1):37-43.
- Gisiger L (1968) The solubility of various fluorine compounds in the soil. *Fluoride* 1:21-26.
- Gogoi PK & Baruah R (2008) Fluoride removal from water by adsorption on acid activated kaolinite clay. *Indian Journal of Chemical Technology* 15(5):500-503.
- Gordon WC & Ordin L (1972) Phosphorylated and nucleotide sugar metabolism in relation to cell-wall production in *Avena coleoptiles* treated with fluoride and peroxyacetyl nitrate. *Plant physiology* 49(4):542-&.
- Goyer (1981) *Fluorures*. Environnement Québec. 38 p
- Guo X-j, Zhu N-m, Chen L, Yuan D-h & He L-s (2015) Characterizing the fluorescent properties and copper complexation of dissolved organic matter in saline-alkali soils using fluorescence excitation-emission matrix and parallel factor analysis. *Journal of Soils and Sediments* 10.1007/s11368-015-1113-7:1-10.
- Gupta AK, Deva D, Sharma A & Verma N (2009) Adsorptive removal of fluoride by micro-nano-hierarchical web of activated carbon fibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48(21):9697-9707.
- Gupta VK, Ali I & Saino VK (2007) Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry. *Water Research* 41(15):3307-3316.
- Hamdi N & Srasra E (2007) Removal of fluoride from acidic wastewater by clay mineral: Effect of solid-liquid ratios. *Desalination* 206(1-3):238-244.
- Handa B (1975) Geochemistry and genesis of fluoride-containing ground waters in India. *Groundwater* 13(3):275-281.
- Hekman WE, Budd K, Palmer GR & Macarthur JD (1984) Responses of certain fresh-water planktonic algae to fluoride. *Journal of Phycology* 20(2):243-249.
- Hem JD (1985) *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. Department of the Interior, US Geological Survey,
- Hemens J & Warwick RJ (1972) Effects of fluoride on estuarine organisms. *Water Research* 6(11):1301-&.
- Hichour M, Persin F, Molenat J, Sandeaux J & Gavach C (1999) Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis with anion-exchange membranes. *Desalination* 122(1):53-62.
- Hong SU, Malaisamy R & Bruening ML (2007) Separation of fluoride from other monovalent anions using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes. *Langmuir* 23(4):1716-1722.
- Hu K & Dickson JM (2006) Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water. *Journal of Membrane Science* 279(1-2):529-538.
- Hübner M (1969) *Untersuchung der F-OH-Austauschadsorption an Mineralen der Illitgruppe und an Kaolinit*. Dt. Verlag für Grundstoffindustrie,
- Islam M & Patel R (2011) Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency. *Chemical Engineering Journal* 169(1-3):68-77.

- Islam M & Patel RK (2007) Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime. *Journal of Hazardous Materials* 143(1-2):303-310.
- Jacks G, Bhattacharya P, Chaudhary V & Singh KP (2005) Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India. *Applied Geochemistry* 20(2):221-228.
- Jackson P, Harvey P & Young W (2002) Chemistry and bioavailability aspects of fluoride in drinking water. *Marlow, Buckinghamshire: WRc-NSF*.
- Jagtap S, Thakre D, Wanjari S, Kamble S, Labhsetwar N & Rayalu S (2009) New modified chitosan-based adsorbent for defluoridation of water. *Journal of Colloid and Interface Science* 332(2):280-290.
- Jagtap S, Yenkie MKN, Labhsetwar N & Rayalu S (2011) Defluoridation of drinking water using chitosan based mesoporous alumina. *Microporous and Mesoporous Materials* 142(2-3):454-463.
- Jain S & Jayaram RV (2009) Removal of fluoride from contaminated drinking water using unmodified and aluminium hydroxide impregnated blue lime stone waste. *Separation Science and Technology* 44(6):1436-1451.
- Jha SK, Nayak AK & Sharma YK (2009) Fluoride toxicity effects in onion (*Allium cepa* L.) grown in contaminated soils. *Chemosphere* 76(3):353-356.
- Jimenez-Nunez ML, Olguin MT & Solache-Rios M (2007) Fluoride removal from aqueous solutions by magnesium, nickel, and cobalt calcined hydrotalcite-like compounds. *Separation Science and Technology* 42(16):3623-3639.
- Joy CM & Balakrishnan KP (1990) Effect of fluoride on axenic cultures of diatoms. *Water Air and Soil Pollution* 49(3-4):241-249.
- Kabay N, Arar O, Samatya S, Yuksel U & Yuksel M (2008) Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species. *Journal of Hazardous Materials* 153(1-2):107-113.
- Kagne S, Jagtap S, Dhawade P, Kamble SP, Devotta S & Rayalu SS (2008) Hydrated cement: A promising adsorbent for the removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 154(1-3):88-95.
- Kagne S, Jagtap S, Thakare D, Devotta S & Rayalu SS (2009) Bleaching powder: A versatile adsorbent for the removal of fluoride from aqueous solution. *Desalination* 243(1-3):22-31.
- Kamble SP, Deshpande G, Barve PP, Rayalu S, Labhsetwar NK, Malyshev A & Kulkarni BD (2010) Adsorption of fluoride from aqueous solution by alumina of alkoxide nature: Batch and continuous operation. *Desalination* 264(1-2):15-23.
- Kamble SP, Dixit P, Rayalu SS & Labhsetwar NK (2009) Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay. *Desalination* 249(2):687-693.
- Karthikeyan G, Pius A & Alagumuthu G (2005) Fluoride adsorption studies of montmorillonite clay. *Indian Journal of Chemical Technology* 12(3):263-272.
- Karthikeyan M & Elango KP (2008) Removal of fluoride from aqueous solution using graphite: A kinetic and thermodynamic study. *Indian Journal of Chemical Technology* 15(6):525-532.

- Karthikeyan M & Elango KP (2009) Removal of fluoride from water using aluminium containing compounds. *Journal of Environmental Sciences-China* 21(11):1513-1518.
- Karthikeyan M, Satheeshkumar KK & Elango KP (2009) Removal of fluoride ions from aqueous solution by conducting polypyrrole. *Journal of Hazardous Materials* 167(1-3):300-305.
- Kemer B, Ozdes D, Gundogdu A, Bulut VN, Duran C & Soylak M (2009) Removal of fluoride ions from aqueous solution by waste mud. *Journal of Hazardous Materials* 168(2-3):888-894.
- Khare N, Hesterberg D & Martin JD (2005) XANES Investigation of phosphate sorption in single and binary systems of iron and aluminum oxide minerals. *Environmental Science & Technology* 39(7):2152-2160.
- Klut ME, Bisalputra T & Antia NJ (1981) Abnormal ultrastructural features of a marine dinoflagellate adapted to grow successfully in the presence of inhibitory fluoride concentration. *Journal of Protozoology* 28(4):406-414.
- Kronberger W (1988) Kinetics of nonionic diffusion of hydrogen-fluoride in plants .2. Model estimations on uptake, distribution, and translocation of f in higher-plants. *Phyton-Annales Rei Botanicae* 28(1):27-49.
- Ku Y & Chiou HM (2002) The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina. *Water Air and Soil Pollution* 133(1-4):349-360.
- Kuhn R, Pattard M, Pernak KD & Winter A (1989) Results of the harmful effects of water pollutants to *Daphnia magna* in the 21 day reproduction test. *Water Research* 23(4):501-510.
- Kumar E, Bhatnagar A, Ji M, Jung W, Lee S-H, Kim S-J, Lee G, Song H, Choi J-Y, Yang J-S & Jeon B-H (2009a) Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research* 43(2):490-498.
- Kumar E, Bhatnagar A, Kumar U & Sillanpaa M (2011) Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Journal of Hazardous Materials* 186(2-3):1042-1049.
- Kumar KA & Rao AVB (2008) Physiological responses to Fluoride in two cultivars of Mulberry. *World J Agric Sci* 4:463-466.
- Kumar KA, Varaprasad P & Rao AVB (2009b) Effect of fluoride on catalase, guaiacol peroxidase and ascorbate oxidase activities in two varieties of mulberry leaves (*Morus alba* L.). *Res J Earth Sci* 1(2):69-73.
- Larsen S & Widdowson A (1971) Soil fluorine. *Journal of Soil Science* 22(2):210-221.
- Leblanc GA (1984) Interspecies relationships in acute toxicity of chemicals to aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry* 3(1):47-60.
- Lhassani A, Rumeau M, Benjelloun D & Pontie M (2001) Selective demineralization of water by nanofiltration application to the defluorination of brackish water. *Water Research* 35(13):3260-3264.
- Li YH, Wang SG, Cao AY, Zhao D, Zhang XF, Xu CL, Luan ZK, Ruan DB, Liang J, Wu DH & Wei BQ (2001) Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 350(5-6):412-416.

- Li YH, Wang SG, Zhang XF, Wei JQ, Xu CL, Luan ZK & Wu DH (2003) Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin* 38(3):469-476.
- Liang W, Zhan L, Piao LH & Russel C (2011) Fluoride removal performance of glass derived hydroxyapatite. *Materials Research Bulletin* 46(2):205-209.
- Liao XP & Shi B (2005) Adsorption of fluoride on zirconium (IV)-impregnated collagen fiber. *Environmental Science & Technology* 39(12):4628-4632.
- Liteplo R, Howe P & Malcolm H (2002) *Environmental health criteria 227: Fluorides*. World Health Organization (WHO), Geneva
- Liu H, Deng S, Li Z, Yu G & Huang J (2010a) Preparation of Al-Ce hybrid adsorbent and its application for defluoridation of drinking water. *Journal of Hazardous Materials* 179(1-3):424-430.
- Liu Q, Guo H & Shan Y (2010b) Adsorption of fluoride on synthetic siderite from aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry* 131(5):635-641.
- Lv L, He J, Wei M & Duan X (2006) Kinetic studies on fluoride removal by calcined layered double hydroxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(25):8623-8628.
- Ma W, Ya F-Q, Han M & Wang R (2007) Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle. *Journal of Hazardous Materials* 143(1-2):296-302.
- Ma Y, Wang S-G, Fan M, Gong W-X & Gao B-Y (2009) Characteristics and defluoridation performance of granular activated carbons coated with manganese oxides. *Journal of Hazardous Materials* 168(2-3):1140-1146.
- Mahramanlioglu M, Kizilcikli I & Bicer IO (2002) Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. *Journal of Fluorine Chemistry* 115(1):41-47.
- Maiti A, Basu JK & De S (2011) Chemical treated laterite as promising fluoride adsorbent for aqueous system and kinetic modeling. *Desalination* 265(1-3):28-36.
- Maliyekkal SM, Anshup, Antony KR & Pradeep T (2010) High yield combustion synthesis of nanomagnesia and its application for fluoride removal. *Science of The Total Environment* 408(10):2273-2282.
- Maliyekkal SM, Sharma AK & Philip L (2006) Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluoridation of water. *Water Research* 40(19):3497-3506.
- Maliyekkal SM, Shukla S, Philip L & Nambi IM (2008) Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules. *Chemical Engineering Journal* 140(1-3):183-192.
- Martin RB (1986) The chemistry of aluminum as related to biology and medicine. *Clinical Chemistry* 32(10):1797-1806.
- Mcclurg TP (1984) Effects of fluoride, cadmium and mercury on the estuarine prawn *Penaeus indicus*. *Water Sa* 10(1):40-45.
- McLaughlin Jr SB & Barnes RL (1975) Effects of fluoride on photosynthesis and respiration of some South-East American forest trees. *Environmental Pollution (1970)* 8(2):91-96.

- McNulty IB & Newman DW (1961) Mechanism (s) of fluoride induced chlorosis. *Plant physiology* 36(4):385-388.
- McPherson CA, Lee DH & Chapman PM (2014) Development of a fluoride chronic effects benchmark for aquatic life in freshwater. *Environmental Toxicology and Chemistry* 33(11):2621-2627.
- Metcalfe-Smith JL, Holtze KE, Sirota GR, Reid JJ & de Solla SR (2003) Toxicity of aqueous and sediment-associated fluoride to freshwater organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22(1):161-166.
- Milhaud G, El Bahri L & Dridi A (1981) The effects of fluoride on fish in Gabes Gulf. *Fluoride* 14(4):161-168.
- Miller GR & Kester DR (1976) Sodium fluoride ion-pairs in seawater. *Marine Chemistry* 4(1):67-82.
- Miller GW (1958) Properties of nolase in extracts from pea seed. *Plant physiology* 33(3):199-206.
- Moges G, Zewge F & Socher M (1996) Preliminary investigations on the defluoridation of water using fired clay chips. *Journal of African Earth Sciences* 22(4):479-482.
- Mohan SV, Ramanaiah SV, Rajkumar B & Sarma PN (2007) Removal of fluoride from aqueous phase by biosorption onto algal biosorbent *Spirogyra* sp.- IO2: Sorption mechanism elucidation. *Journal of Hazardous Materials* 141(3):465-474.
- Mohapatra M, Anand S, Mishra BK, Giles DE & Singh P (2009) Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management* 91(1):67-77.
- Mohapatra M, Rout K, Gupta SK, Singh P, Anand S & Mishra BK (2010) Facile synthesis of additive-assisted nano goethite powder and its application for fluoride remediation. *Journal of Nanoparticle Research* 12(2):681-686.
- Moore D (1971) The uptake and concentration of fluoride by the blue crab, *Callinectes sapidus*. *Chesapeake Science* 12(1):1-13.
- Murray F (1981) Effects of fluorides on plant-communities around an aluminum smelter. *Environmental Pollution Series a-Ecological and Biological* 24(1):45-56.
- Neal C (1989) Fluorine variations in welsh streams and soil waters. *Science of The Total Environment* 80(2-3):213-223.
- Neal C, Neal M, Davies H & Smith J (2003) Fluoride in UK rivers. *Science of The Total Environment* 314–316(0):209-231.
- Nell JA & Livanos G (1988) Effects of fluoride concentration in seawater on growth and fluoride accumulation by sydney rock oyster (*Saccostrea commercialis*) and flat oyster (*Ostrea angasi*) spat. *Water Research* 22(6):749-753.
- Neuhold JM & Sigler WF (1960) Effects of sodium fluoride on carp and rainbow trout. *Transactions of the American Fisheries Society* 89(4):358-370.
- Neuhold JM & Sigler WF (1962) Chlorides affect the toxicity of fluorides to rainbow trout. *Science* 135(3505):732-733.

- Nichol BE, Budd K, Palmer GR & Macarthur JD (1987) The mechanisms of fluoride toxicity and fluoride resistance in *Synechococcus leopoliensis* (cyanophyceae). *Journal of Phycology* 23(4):535-541.
- Nordstrom DK, Plummer LN, Langmuir D, Busenberg E, May HM, Jones BF & Parkhurst DL (1990) Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. *ACS symposium series*. Oxford University Press, p 398-413.
- Oehlenschlager J & Manthey M (1982) Fluoride content of antarctic marine animals caught off Elephant island. *Polar Biology* 1(2):125-127.
- Oguz E (2007) Equilibrium isotherms and kinetics studies for the sorption of fluoride on light weight concrete materials. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 295(1-3):258-263.
- Oliveira L, Antia NJ & Bisalputra T (1978) Culture studies on effects from fluoride pollution on growth of marine phytoplankters. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 35(11):1500-1504.
- Omueti J & Jones RL (1977) Fluoride adsorption by Illinois soils. *Journal of Soil Science* 28(4):564-572.
- Onyango MS, Kojima Y, Aoyi O, Bernardo EC & Matsuda H (2004) Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal of Colloid and Interface Science* 279(2):341-350.
- Onyango MS, Kojima Y, Kumar A, Kuchar D, Kubota M & Matsuda H (2006) Uptake of fluoride by Al³⁺ pretreated low-silica synthetic zeolites: Adsorption equilibrium and rate studies. *Separation Science and Technology* 41(4):683-704.
- Ordin L & Altman A (1965) Inhibition of phosphoglucosmutase activity in oat coleoptiles by air pollutants. *Physiologia Plantarum* 18(3):790-797.
- Pant S, Pant P & Bhiravamurthy PV (2008) Effects of fluoride on early root and shoot growth of typical crop plants of India. *Fluoride* 41(1):57-60.
- Patel G, Pal U & Menon S (2009) Removal of fluoride from aqueous solution by CaO nanoparticles. *Separation Science and Technology* 44(12):2806-2826.
- Pearcy K, Elphick J & Burnett-Seidel C (2015) Toxicity of fluoride to aquatic species and evaluation of toxicity modifying factors. *Environmental Toxicology and Chemistry* 10.1002/etc.2963:n/a-n/a.
- Pietrelli L (2005) Fluoride wastewater treatment by adsorption onto metallurgical grade alumina. *Annali Di Chimica* 95(5):303-312.
- Pillai KS & Mane UH (1984) The effect of fluoride on fertilized-eggs of a freshwater fish, *Catla catla* (Hamilton). *Toxicology Letters* 22(2):139-144.
- Pimentel R & Bulkley RV (1983) Influence of water hardness on fluoride toxicity to rainbow trout. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2(4):381-386.
- Pitre D, Boullemant A & Fortin C (2014) Uptake and sorption of aluminium and fluoride by four green algal species. *Chemistry Central Journal* 8:7.
- Puri BK & Balani S (2000) Trace determination of fluoride using lanthanum hydroxide supported on alumina. *Journal of Environmental Science and*

- Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 35(1):109-121.
- Rai LC, Husaini Y & Mallick N (1998) pH-altered interaction of aluminium and fluoride on nutrient uptake, photosynthesis and other variables of *Chlorella vulgaris*. *Aquatic Toxicology* 42(1):67-84.
- Ramanaiah SV, Mohan SV & Sarma PN (2007) Adsorptive removal of fluoride from aqueous phase using waste fungus (*Pleurotus ostreatus* 1804) biosorbent: Kinetics evaluation. *Ecological Engineering* 31(1):47-56.
- Ramdani A, Taleb S, Benghalem A & Ghaffour N (2010) Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials. *Desalination* 250(1):408-413.
- Reddy DV, Nagabhushanam P, Sukhija BS, Reddy AGS & Smedley PL (2010) Fluoride dynamics in the granitic aquifer of the Wailapally watershed, Nalgonda District, India. *Chemical Geology* 269(3-4):278-289.
- Reddy MP & Kaur M (2008) Sodium fluoride induced growth and metabolic changes in *Salicornia brachiata* Roxb. *Water Air and Soil Pollution* 188(1-4):171-179.
- Reimers CE, Ruttenger KC, Canfield DE, Christiansen MB & Martin JB (1996) Porewater pH and authigenic phases formed in the uppermost sediments of the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(21):4037-4057.
- Richards LA (2012) *The removal of inorganic contaminants using nanofiltration and reverse osmosis*. PhD thesis (Heriot-Watt University, Edinburgh, UK).
- Rude PD & Aller R (1993) The influence of Mg^{2+} on the adsorption of fluoride by hydrous oxides in seawater. *American Journal of Science* 293:1-24.
- Rude PD & Aller RC (1994) Fluorine uptake by Amazon continental shelf sediment and its impact on the global fluorine cycle. *Continental Shelf Research* 14(7-8):883-907.
- Sands M, Nicol S & McMinn A (1998) Fluoride in Antarctic marine crustaceans. *Marine Biology* 132(4):591-598.
- Sarkar M, Banerjee A, Pramanick PP & Sarkar AR (2006) Use of laterite for the removal of fluoride from contaminated drinking water. *Journal of Colloid and Interface Science* 302(2):432-441.
- Sasaki Ki, Noriki S & Tsunogai S (2001) Vertical distributions of interstitial phosphate and fluoride in anoxic sediment: Insight into the formation of an authigenic fluoro-phosphorus compound. *Geochemical journal* 35(5):295-306.
- Sathish RS, Raju NSR, Raju GS, Rao GN, Kumar KA & Janardhana C (2007) Equilibrium and kinetic studies for fluoride adsorption from water on zirconium impregnated coconut shell carbon. *Separation Science and Technology* 42(4):769-788.
- Sathish RS, Sairam S, Raja VG, Rao GN & Janardhana C (2008) Defluoridation of water using zirconium impregnated coconut fiber carbon. *Separation Science and Technology* 43(14):3676-3694.

- Schlichting I & Reinstein J (1999) pH influences fluoride coordination number of the AlF_x phosphoryl transfer transition state analog. *Nat Struct Mol Biol* 6(8):721-723.
- Schuffert JD, Kastner M & Jahnke RA (1998) Carbon and phosphorus burial associated with modern phosphorite formation. *Marine Geology* 146(1):21-31.
- Selvam S (2015) A preliminary investigation of lithogenic and anthropogenic influence over fluoride ion chemistry in the groundwater of the southern coastal city, Tamilnadu, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 187(3):1-20.
- Shen JJ & Schafer A (2014) Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review. *Chemosphere* 117:679-691.
- Shi XT, Zhuang P, Zhang LZ, Feng GP, Chen LQ, Liu JY, Qu L & Wang RF (2009) The bioaccumulation of fluoride ion (F⁻) in Siberian sturgeon (*Acipenser baerii*) under laboratory conditions. *Chemosphere* 75(3):376-380.
- Shimelis B, Zewge F & Chandravanshi BS (2006) Removal of excess fluoride from water by aluminum hydroxide. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 20(1):17-34.
- Sigler WF & Neuhold JM (1972) Fluoride intoxication in fish: a review. *Journal of wildlife diseases* 8(3):252-254.
- Singh M & Verma KK (2013) Influence of fluoride-contaminated irrigation water on physiological responses of poplar seedlings (*Populus deltoides* L. clone-S7c15). *Fluoride* 46(2):83-89.
- Sinha S, Pandey K, Mohan D & Singh KP (2003) Removal of fluoride from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes* biomass and its carbonized form. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(26):6911-6918.
- Sivasamy A, Singh KP, Mohan D & Maruthamuthu M (2001) Studies on defluoridation of water by coal-based sorbents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76(7):717-722.
- Skjelkvåle BL (1994) Factors influencing fluoride concentrations in Norwegian lakes. *Water, Air, and Soil pollution* 77(1-2):151-167.
- Smith AO & Woodson BR (1965) The effects of fluoride on the growth of *Chlorella pyrenoidosa*. *Virginia J. Sci.* 16:1-8.
- Smith LR, Holsen TM, Ibay NC, Block RM & Deleon AB (1985) Studies on the acute toxicity of fluoride-ion to stickleback, fathead minnow, and rainbow trout. *Chemosphere* 14(9):1383-1389.
- Soevik T & Braekkan OR (1979) Fluoride in Antarctic krill (*Euphausia superba*) and Atlantic krill (*Meganyctiphanes norvegica*). *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 36(11):1414-1416.
- Spaargaren DH (1988) Low-temperature halogen accumulation in the brown shrimp, *Crangon crangon* (L.). *Comparative Biochemistry and Physiology a-Physiology* 90(3):397-404.
- Steudle E & Jeschke WD (1983) Water transport in barley roots. *Planta* 158(3):237-248.

- Stevens DP, McLaughlin MJ & Alston AM (1998) Phytotoxicity of the fluoride ion and its uptake from solution culture by *Avena sativa* and *Lycopersicon esculentum*. *Plant and Soil* 200(2):119-129.
- Stevens DP, McLaughlin MJ, Randall PJ & Keerthisinghe G (2000) Effect of fluoride supply on fluoride concentrations in five pasture species: Levels required to reach phytotoxic or potentially zootoxic concentrations in plant tissue. *Plant and Soil* 227(1-2):223-233.
- Strunecka A, Strunecky O & Patočka J (2004) Fluoride plus aluminum: useful tools in laboratory investigations, but messengers of false information. *Neurosci Lett* 364(2):86-89.
- Strunecká A, Strunecký O & Patočka J (2001) Fluoride plus aluminum: useful tools in laboratory investigations, but messengers of false information. *Physiological research/Academia Scientiarum Bohemoslovaca* 51(6):557-564.
- Sujana MG, Soma G, Vasumathi N & Anand S (2009) Studies on fluoride adsorption capacities of amorphous Fe/Al mixed hydroxides from aqueous solutions. *Journal of Fluorine Chemistry* 130(8):749-754.
- Sujana MG, Thakur RS & Rao SB (1998) Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge. *Journal of Colloid and Interface Science* 206(1):94-101.
- Sundaram CS, Viswanathan N & Meenakshi S (2009a) Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials* 163(2-3):618-624.
- Sundaram CS, Viswanathan N & Meenakshi S (2009b) Fluoride sorption by nano-hydroxyapatite/chitin composite. *Journal of Hazardous Materials* 172(1):147-151.
- Suzuki T, Nakamura A, Niinae M, Nakata H, Fujii H & Tasaka Y (2013) Immobilization of fluoride in artificially contaminated kaolinite by the addition of commercial-grade magnesium oxide. *Chemical Engineering Journal* 233:176-184.
- Swain SK, Dey RK, Islam M, Patel RK, Jha U, Patnaik T & Airoidi C (2009) Removal of fluoride from aqueous solution using aluminum-impregnated chitosan biopolymer. *Separation Science and Technology* 44(9):2096-2116.
- Szymanska K, Domka F & Wojtowicz T (2004) Catabolic activity of *Desulfotomaculum ruminis* bacteria in a medium containing fluorides. *Polish Journal of Environmental Studies* 13(1):97-101.
- Tahaikt M, El Habbania R, Haddou AA, Acharya I, Amora Z, Takya M, Alamil A, Boughriba A, Hafsil A & Elmidaoui A (2007) Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination* 212(1-3):46-53.
- Tahaikt M, Haddou AA, El Habbani R, Amor Z, Elhannouni F, Taky M, Kharif M, Boughriba A, Hafsi M & Elmidaoui A (2008) Comparison of the performances of three commercial membranes in fluoride removal by nanofiltration. Continuous operations. *Desalination* 225(1-3):209-219.
- Taiz L & Zeiger E (1991) *Plant physiology*. Benjamin/Cummings Pub. Co. <http://books.google.ca/books?id=KelUAQAIAAJ>

- Teng S-X, Wang S-G, Gong W-X, Liu X-W & Gao B-Y (2009) Removal of fluoride by hydrous manganese oxide-coated alumina: Performance and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 168(2-3):1004-1011.
- Thakre D, Jagtap S, Bansawal A, Labhsetwar N & Rayalu S (2010a) Synthesis of La-incorporated chitosan beads for fluoride removal from water. *Journal of Fluorine Chemistry* 131(3):373-377.
- Thakre D, Jagtap S, Sakhare N, Labhsetwar N, Meshram S & Rayalu S (2010b) Chitosan based mesoporous Ti-Al binary metal oxide supported beads for defluoridation of water. *Chemical Engineering Journal* 158(2):315-324.
- Thakre D, Rayalu S, Kawade R, Meshram S, Subrt J & Labhsetwar N (2010c) Magnesium incorporated bentonite clay for defluoridation of drinking water. *Journal of Hazardous Materials* 180(1-3):122-130.
- Tor A (2006) Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite. *Desalination* 201(1-3):267-276.
- Tripathy SS, Bersillon J-L & Gopal K (2006) Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. *Separation and Purification Technology* 50(3):310-317.
- Turner BD, Binning P & Stipp SLS (2005) Fluoride removal by calcite: Evidence for fluorite precipitation and surface adsorption. *Environmental Science & Technology* 39(24):9561-9568.
- Van Cappellen P & Berner RA (1988) A mathematical model for the early diagenesis of phosphorus and fluorine in marine sediments; apatite precipitation. *American Journal of Science* 288(4):289-333.
- Vijaya Y & Krishnaiah A (2009) Sorptive response profile of chitosan coated silica in the defluoridation of aqueous solution. *E-Journal of Chemistry* 6(3):713-724.
- Vijaya Y, Popuri SR, Reddy AS & Krishnaiah A (2011) Synthesis and characterization of glutaraldehyde-crosslinked calcium alginate for fluoride removal from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science* 120(6):3443-3452.
- Virtue P, Johannes RE, Nichols PD & Young JW (1995) Biochemical-composition of *Nyctiphanes australis* and its possible use as an aquaculture feed source - lipids, pigments and fluoride content. *Marine Biology* 122(1):121-128.
- Viswanathan N & Meenakshi S (2008a) Enhanced fluoride sorption using La(III) incorporated carboxylated chitosan beads. *Journal of Colloid and Interface Science* 322(2):375-383.
- Viswanathan N & Meenakshi S (2008b) Selective sorption of fluoride using Fe(III) loaded carboxylated chitosan beads. *Journal of Fluorine Chemistry* 129(6):503-509.
- Viswanathan N & Meenakshi S (2010a) Development of chitosan supported zirconium(IV) tungstophosphate composite for fluoride removal. *Journal of Hazardous Materials* 176(1-3):459-465.
- Viswanathan N & Meenakshi S (2010b) Selective fluoride adsorption by a hydrotalcite/chitosan composite. *Applied Clay Science* 48(4):607-611.

- Wallis P, Gehr R & Anderson P (1996) Fluorides in wastewater discharges: toxic challenges to the St. Lawrence River biological community. *Water Quality Research Journal of Canada* 31(4):809-838.
- Wang G & Cheng G (2001) Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China. *Journal of Arid Environments* 49(3):601-614.
- Wang SG, Ma Y, Shi YJ & Gong WX (2009) Defluoridation performance and mechanism of nano-scale aluminum oxide hydroxide in aqueous solution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84(7):1043-1050.
- Warner TB, Jones MM, Miller GR & Kester DR (1975) Fluoride in sea water: intercalibration study based on electrometric and spectrophotometric methods. *Analytica chimica acta* 77:223-228.
- Weinstein LH & Davison AW (2004) *Fluorides in the environment: effects on plants and animals*. CABI, Cambridge, MA. 287 p
- Wenzel WW & Blum WE (1992) Fluorine speciation and mobility in F-contaminated soils. *Soil Science* 153(5):357-364.
- White DE, Hem JD & A. WG (1963) *Chemical composition of subsurface waters: Tabulation and discussion of chemical analyses*. US Government Printing Office,
- Woyranovich A, Hoitsy G & Moth-Poulsen T (2011) Small-scale rainbow trout farming. Food and agriculture organization of the United Nations), p 92.
- Wright DA & Davison AW (1975) Accumulation of fluoride by marine and intertidal animals. *Environmental Pollution* 8(1):1-13.
- Wu X, Zhang Y, Dou X & Yang M (2007) Fluoride removal performance of a novel Fe-Al-Ce trimetal oxide adsorbent. *Chemosphere* 69(11):1758-1764.
- Xu XT, Li Q, Cui H, Pang JF, Sun L, An H & Zhai JP (2011) Adsorption of fluoride from aqueous solution on magnesia-loaded fly ash cenospheres. *Desalination* 272(1-3):233-239.
- Xu YM, Ning AR & Zhao J (2001) Preparation and defluorination performance of activated cerium(IV) Oxide/SiMCM-41 adsorbent in water. *Journal of Colloid and Interface Science* 235(1):66-69.
- Yang CL & Dluhy R (2002) Electrochemical generation of aluminum sorbent for fluoride adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 94(3):239-252.
- Zhang J, Xie S & Ho Y-S (2009) Removal of fluoride ions from aqueous solution using modified attapulgite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 165(1-3):218-222.
- Zhang ZJ, Tan Y & Zhong MF (2011) Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite. *Desalination* 276(1-3):246-252.
- Zhao XL, Wang JM, Wu FC, Wang T, Cai YQ, Shi YL & Jiang GB (2010) Removal of fluoride from aqueous media by Fe₃O₄@Al(OH)₃ magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 173(1-3):102-109.
- Zhou M, Zhu SF, Liu F & Zhou DF (2014) Pulse-enhanced electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil. *Korean Journal of Chemical Engineering* 31(11):2008-2013.

- Zhu M-X, Xie M & Jiang X (2006) Interaction of fluoride with hydroxyaluminum-montmorillonite complexes and implications for fluoride-contaminated acidic soils. *Applied Geochemistry* 21(4):675-683.
- Zhu P, Wang H, Sun B, Deng P, Hou S & Yu Y (2009) Adsorption of fluoride from aqueous solution by magnesia-amended silicon dioxide granules. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84(10):1449-1455.

ANNEXES

Annexe 1 : Concentrations en fluorures retrouvées dans différents invertébrés reliées à leurs habitudes alimentaires

Habitudes alimentaires	Espèce	mg F·kg ⁻¹ moyenne (écart type)	Référence
Mangeurs du cambium des plantes	Scarabée, foreurs	20 (8,3)	Dewey (1973), proche d'une fonderie d'aluminium
Prédateurs	Fourmis, libellules	53 (22)	
Mangeurs de feuilles	Sauterelles, différentes larves, charançons	83 (35)	
Pollinisateurs	Abeilles, papillons et papillons de nuit,	247 (59)	
Herbivores	Criquets, sauterelles, charançons	20 (7,7)	Murray (1981), proche d'une fonderie d'aluminium
	Criquets, papillons de nuit, scarabées, punaises	27,5 (6,4)	
Omnivores	Fourmis, cafards	53 (2)	
	Fourmis, scarabées	24 (5,8)	
Carnivores	Araignées, mouches, scarabées	29 (11)	
		78 (29)	

Habitudes alimentaires	Espèce	mg F·kg ⁻¹ moyenne (écart-type)	Référence
Herbivores	Sauterelles	20	Buse (1986), proche d'une fonderie d'aluminium
Omnivores	Scarabées	50	
Végétaux frais et en décomposition, matière organique du sol	Limaces, escargots	190	
	Vers de terre	184	
Prédateurs	Mille-pattes (centipède)	48	
	Araignées	393	
	Faucheux	258	
Charognards	Mille-pattes (millipède)	1100	

Annexe 2 : Effets des fluorures sur la croissance algale

Espèces	Milieu	pH	mg Ca·L ⁻¹	mg F·L ⁻¹	Effet	Référence
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Eau douce	-	-	190	58-82 % inhibition (72 h)	Smith et Woodson (1965)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	Eau douce	-	-	123	Inhibition (96h EC50)	Leblanc (1984)
<i>Ankistrodesmus braunii</i>	Eau douce	-	36	≤50	∅	Hekman <i>et al.</i> (1984)
<i>Cyclotella meneghiniana</i>	Eau douce	-	36	≤50	∅	Hekman <i>et al.</i> (1984)
<i>Oscillatoria limnetica</i>	Eau douce	-	36	≤50	∅	Hekman <i>et al.</i> (1984)
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	Eau douce	-	36	≤50	∅	Hekman <i>et al.</i> (1984)
<i>Stephanodiscus minutus</i>	Eau douce	-	36	≤50	∅	Hekman <i>et al.</i> (1984)
<i>Synechococcus leopoliensis</i>	Eau douce	-	36	25-50	Inhibition (175 h)	Hekman <i>et al.</i> (1984)
<i>Nitzschia palea</i>	Eau douce	7,6 – 8,2		10-100	Augmentation (96 h)	Joy et Balakrishnan (1990)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Eau douce	4,5 / 6,0 / 6,8	40	266-380	Inhibition (15 j EC50)	Rai <i>et al.</i> (1998)
<i>Amphora coffeaeformis</i>	Eau saumâtre	7,6 – 8,2		70	Augmentation (96 h)	Joy et Balakrishnan (1990)
<i>Agmenellum quadruplicatum</i>	Eau de mer	7,6 – 8,0	-	≤100	∅	Oliveira <i>et al.</i> (1978)
<i>Amphidinium carteri</i>	Eau de mer	7,6 – 8,0	-	100	27 % inhibition (23 j)	Oliveira <i>et al.</i> (1978)
		/	-	150-200	25-90 % inhibition (36 j)	Antia et Klut (1981)
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Eau de mer	7,6 – 8,0	-	≤100	∅	Oliveira <i>et al.</i> (1978)
		/	-	50-200	∅	Antia et Klut (1981)
<i>Nannochloris oculata</i>	Eau de mer	7,6 – 8,0	-	≤100	∅	Oliveira <i>et al.</i> (1978)
<i>Pavlova lutheri</i>	Eau de mer	7,6 – 8,0	-	100	30 % inhibition	Oliveira <i>et al.</i> (1978)

Espèces	Milieu	pH	mg Ca·L ⁻¹	mg F·L ⁻¹	Effet	Référence
<i>Chroomonas salina</i>	Eau de mer	7,6 – 8,0	-	≤100	∅	Oliveira <i>et al.</i> (1978)
<i>Rhodomonas lens</i>	Eau de mer	7,6 – 8,0	-	25-100	20-30 % augmentation (23 j)	Oliveira <i>et al.</i> (1978)
<i>Bellerochea polymorpha</i>	Eau de mer	7,6 – 8,0	-	≤100	∅	Oliveira <i>et al.</i> (1978)
<i>Chaetoceros gracilis</i>	Eau de mer	7,6 – 8,0	-	≤100	∅	Oliveira <i>et al.</i> (1978)
		-	-	50-200	20-70 % augmentation (34 j)	Antia et Klut (1981)
<i>Nitzschia angularis var. affinis</i>	Eau de mer	7,6 – 8,0	-	100	25 % inhibition (23 j)	Oliveira <i>et al.</i> (1978)
<i>Thalassiosira weissflogi</i>	Eau de mer	7,6 – 8,0	-	≤100	∅	Oliveira <i>et al.</i> (1978)
		-	-	50-200	∅	Antia et Klut (1981)
<i>Skeletonema costatum</i>	Eau de mer	-	-	82	Inhibition (96 h EC50)	Leblanc (1984)
		/	-	150-200	50-65 % inhibition (33 j)	Antia et Klut (1981)
<i>Prasinocladus marimus</i>	Eau de mer	7,6 – 8,0	-	≤100	∅	Oliveira <i>et al.</i> (1978)

∅ Pas d'effet

Annexe 3 : Bioaccumulation des fluorures dans les crustacés marins ($\mu\text{g F}\cdot\text{g}^{-1}$ poids sec)

Espèces	Corps entier	Exosquelette	Muscle	Référence
<i>Callinectes sapidus</i>	-	298	10	Moore (1971)
<i>Crangon vulgaris</i> (poids humide)	7,0	17	2,7	Wright et Davison (1975)
<i>Leander serratus</i> (poids humide)	6,7	18	3,3	Wright et Davison (1975)
<i>Portunus depurator</i> (poids humide)	3,9	17	2,2	Wright et Davison (1975)
<i>Euphausia superba</i>	1500	-	-	Soevik et Braekkan (1979)
	1058	2594	4,5	Adelung <i>et al.</i> (1987)
	-	2232	74	Sands <i>et al.</i> (1998)
<i>Meganyctiphanes norvegica</i>	2300	-	-	Soevik et Braekkan (1979)
	2153	3343	5,7	Adelung <i>et al.</i> (1987)
<i>Paracerodocus sp</i>	2200-2500	-	-	Oehlenschlager et Manthey (1982)
<i>Serolis cornuta</i>	900	-	-	Oehlenschlager et Manthey (1982)
<i>Crangon crangon</i>	2,6	-	-	Spaargaren (1988)
<i>Nyctiphanes australis</i>	3507	-	-	Virtue <i>et al.</i> (1995)
<i>Calanus propinquus</i>	1,44	-	-	Sands <i>et al.</i> (1998)
<i>Euchaeta antarctica</i>	0,87	-	-	Sands <i>et al.</i> (1998)
<i>Euphausia crystallorophias</i>	-	5977	-	Sands <i>et al.</i> (1998)
<i>Antarctomysis maxima</i>	510	1254	24	Sands <i>et al.</i> (1998)
<i>Cylopus lucasii</i>	171	1351	-	Sands <i>et al.</i> (1998)

Espèces	Corps entier	Exosquelette	Muscle	Référence
<i>Hyperia macrocephala</i>	2,9	362	-	Sands <i>et al.</i> (1998)
<i>Cyphocaris micronyx</i>	118	4602	0,78	Sands <i>et al.</i> (1998)
<i>Notocrangon antarcticus</i>	-	271	257	Sands <i>et al.</i> (1998)
<i>Thysanoessa macrura</i>	-	5104	-	Sands <i>et al.</i> (1998)

Annexe 4 : Valeurs de CL50 pour les invertébrés d'eau douce et de mer

Espèces	Stades de développement	Température (°C)	Dureté totale (mg CaCO ₃ ·L ⁻¹)	CL50 (mg F·L ⁻¹)	Référence
<i>Daphnia magna</i> (eau douce)	Néonates (<24 h)	23,2	173	308 (24 h)	Leblanc (1984)
		23,2	173	154 (48 h)	Leblanc (1984)
		20	250	205 (24 h)	Dave (1984)
		20	250	98 (48 h)	Dave (1984)
		15	169,3	304 (48 h)	Fieser <i>et al.</i> (1986)
		20	169,3	251 (48 h)	Fieser <i>et al.</i> (1986)
		25	169,3	200 (48 h)	Fieser <i>et al.</i> (1986)
	20	160	352 (24 h)	Kuhn <i>et al.</i> (1989)	
-	20	140 – 150	282,8 (200-400) (48 h)	Metcalfe-Smith <i>et al.</i> (2003)	
<i>Chimarra marginata</i> (eau douce)	Larve, dernier stade	15,2	15,6	120 (48 h)	Camargo et Tarazona (1991)
				79,7 (72 h)	Camargo et Tarazona (1991)
				44,9 (96 h)	Camargo et Tarazona (1990)
<i>Cheumatopsyche pettiti</i> (eau douce)	Larve, dernier stade	18	40,2	128 (48 h)	Camargo <i>et al.</i> (1992b)
				73,2 (72 h)	
				42,5 (96 h)	
				31,9 (120 h)	
				24,2 (144 h)	

Espèces	Stades de développement	Température (°C)	Dureté totale (mg CaCO ₃ ·L ⁻¹)	CL50 (mg F·L ⁻¹)	Référence	
<i>Hydropsyche bulbifera</i> (eau douce)	Larve, dernier stade	15,2	15,6	79,2 (48 h)	Camargo et Tarazona (1991)	
				44,9 (72 h)		
				26,3 (96 h)	Camargo et Tarazona (1990)	
<i>Hydropsyche exocellata</i> (eau douce)	Larve, dernier stade	15,2	15,6	86,6 (48 h)	Camargo et Tarazona (1991)	
				43,7 (72 h)	Camargo et Tarazona (1990)	
				26,5 (96 h)		
<i>Hydropsyche lobata</i> (eau douce)	Larve, dernier stade	15,2	15,6	78,2 (72 h)	Camargo et Tarazona (1991)	
				48,2 (96 h)	Camargo et Tarazona (1990)	
<i>Hydropsyche pellucidula</i> (eau douce)	Larve, dernier stade	15,2	15,6	112 (48 h)	Camargo et Tarazona (1991)	
				59,1 (72 h)		
				38,5 (96 h)	Camargo et Tarazona (1990)	
<i>Hydropsyche bronta</i> (eau douce)	Larve, dernier stade	18	40,2	52,6 (48 h)	Camargo <i>et al.</i> (1992b)	
				25,8 (72 h)		
				17,0 (96 h)		
				13,4 (120 h)		
				11,5 (144 h)		
<i>Hydropsyche occidentalis</i> (eau douce)	Larve, dernier stade	18	40,2	102 (48 h)	Camargo <i>et al.</i> (1992b)	
				53,5 (72 h)		
				34,7 (96 h)		
				27,0 (120 h)		
				21,4 (144 h)		
<i>Hydropsyche tibialis</i> (eau douce)	Larve, stade moyen	17,8 ± 1,1	19,5 ± 2,8	54,2 (48 h)	Camargo (2004)	
				Larve, dernier stade		38,5 (72 h)
						30,6 (96 h)
	27,5 (120 h)					
	80,5 (48 h)					
	57,0 (72 h)					
	43,8 (96 h)					

				36,7 (120 h)	
<i>Mysidopsis bahia</i>	-	-	Eau de mer	10,5 (96 h)	Leblanc (1984)
<i>Penaeus indicus</i>	-	-	Eau de mer	1118 (96 h)	Mcclurg (1984)

Espèces	Stades de développement	Température (°C)	Dureté totale (mg CaCO ₃ ·L ⁻¹)	CL50 (mg F·L ⁻¹) (intervalle de confiance à 95 %)	Référence
<i>Hyalella azteca</i>	-	20	140 - 150	14,6 (12,5 – 25) (48 h)	Metcalf-Smith et al. (2003)
<i>Hexagenia limbata</i>				32,3 (10,3 – 51,6) (96 h)	
<i>Chironomus tentans</i>				124,1 (91,6 – 152,9) (96 h)	

Espèces	Température (°C)	Alcalinité (mg·L ⁻¹)	Dureté totale (mg CaCO ₃ ·L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mg·L ⁻¹)	CL50 (mg F·L ⁻¹) (intervalle de confiance à 95 %)	Référence
<i>Hyalella azteca</i>	20	20	80	3	8,1 (7,4 – 8,8)	Pearcy et al. (2015)
				6	11,0 (9,0 – 13,5)	
				12	17,8 (15,2 – 20,4)	
				25	24,8 (21,0 – 28,6)	

Annexe 5 : Bioaccumulation des fluorures dans les poissons d'eau douce et d'eau de mer (mg F·kg⁻¹ poids humide)

Espèces	Milieu aquatique	mg F·L ⁻¹	Os du squelette	Muscle	Référence
<i>Cyprinus carpio</i>	Eau douce	-	1100	20,8	Neuhold et Sigler (1960)
<i>Oncorhynchus mykiss</i>		-	450	2,9	
<i>Oreochromis leucostictus</i>		2,5	210,6	1,97	Gikunju (1992)
<i>Mugil auratus</i>	Eau de mer	2 - 3	105 – 140	2,8 – 3,3	Milhaud <i>et al.</i> (1981)
<i>Mugil cephalus</i>			45 – 630	1,3 – 26	
<i>Mugil labrosus</i>			52 – 940	1,5 – 15,3	
<i>Micromesistius australis</i>		-	1207	1,4	Oehlenschlager et Manthey (1982)
<i>Notothenia gibberifons</i>	-	1156	1,3		
<i>Notothenia rossii</i>	-	964	2,2		
<i>Notothenia neglecta</i>	-	865	3,7		
<i>Chaenocephalus aceratus</i>		-	1143	1,8	

*mg/kg poids sec

Espèces	Milieu aquatique	mg F·L ⁻¹	Tissus osseux*	Cartilage*	Branchies*	Peau*	Référence
<i>Acipenser baerii</i>	Eau douce	4 – 62,5	3200	1400	389	100	Shi <i>et al.</i> (2009)

Annexe 6 : Valeurs de CL50 pour les poissons d'eau douce

Espèces	Taille	Température (°C)	Dureté totale (mg CaCO ₃ ·L ⁻¹)	CL50 (mg F·L ⁻¹)	Référence
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	10-20 cm	12,8	< 3	2,7 – 4,7 (480 h)	Neuhold et Sigler (1960)
	5,4 - 6,3 cm	12	17	51 (96 h)	Pimentel et Bulkley (1983)
			49	128 (96 h)	
			182	140 (96 h)	
			385	193 (96 h)	
	<3 g	15	23 – 62	200 (96 h)	Smith <i>et al.</i> (1985)
	8 - 10 cm	15,3	22,4	138,5 (72 h)	Camargo (1991)
				107,5 (96 h)	
				92,4 (120 h)	Camargo et Tarazona (1991)
				85,1 (144 h)	
73,4 (168 h)					
64,1 (192 h)					
<i>Salmo trutta</i>	8 - 10 cm	16,1	21,2	223,0 (72 h)	Camargo (1991)
				164,5 (96 h)	
				135,6 (120 h)	Camargo et Tarazona (1991)
				118,5 (144 h)	
				105,1 (168 h)	
				97,5 (192 h)	
<i>Cyprinus carpio</i>	10 – 36 cm	18,3	< 3	75 – 91 (480 h)	Neuhold et Sigler (1960)
<i>Gasterosteus aculeatus</i>	< 1 g	20	78	340 (96 h)	Smith <i>et al.</i> (1985)
			146	380 (96 h)	
			300	460 (96 h)	
<i>Pimephales promelas</i>	< 1 g	16 - 20	20 - 48	315 (96 h)	Metcalf-Smith <i>et al.</i> (2003)
	Juvéniles (10 jours)	20	140 - 150	262,4 (200 – 400) (96 h)	

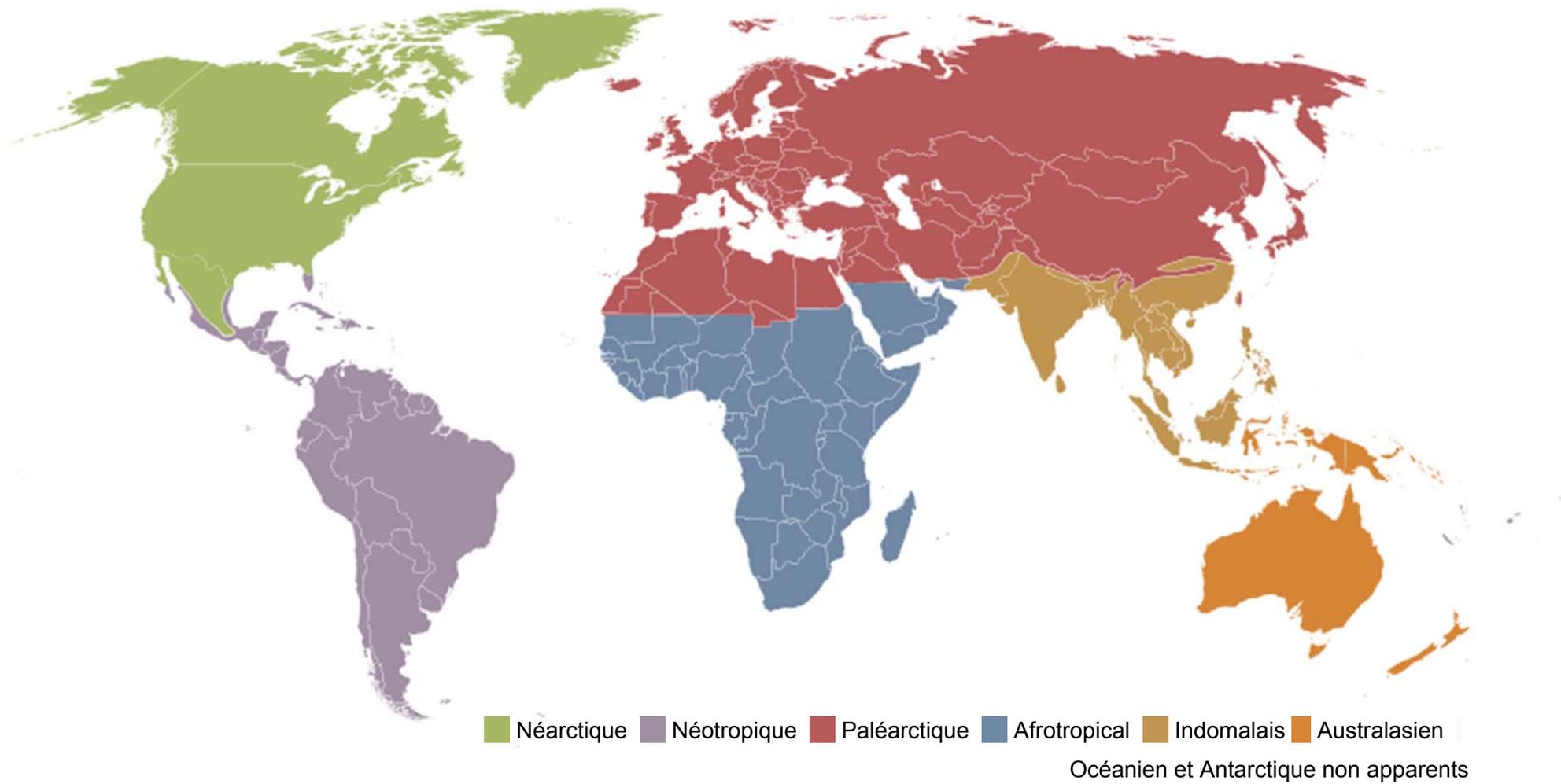
Annexe 7 : Tests de toxicité chronique pour différents organismes aquatiques, adapté de (Pearcy *et al.*, 2015)

Espèces (paramètre testé)	mg Cl-L ⁻¹	Dureté (mg CaCO ₃ ·L ⁻¹)	CI10 (mg F·L ⁻¹) (intervalle de confiance à 95 %)	CI20 (mg F·L ⁻¹) (intervalle de confiance à 95 %)	CI50 (mg F·L ⁻¹) (intervalle de confiance à 95 %)	CL50 (mg F·L ⁻¹) (intervalle de confiance à 95 %)
INVERTÉBRÉS						
<i>Hyaella azteca</i> (survie et croissance)	2	90	1,8 (0,7 – 2,4)	2,5 (1,8 – 3,1)	4,1 (3,6 – 4,7)	4,8 (4,1 – 5,7)
	6	88	3,8 (3,3 – 4,2)	4,7 (4,3 – 5,1)	6,5 (6,2 – 6,8)	8,6 (7,5 – 9,9)
	18	88	5,2 (4,5 – 5,8)	6,6 (6,1 – 7,1)	9,5 (8,9 – 10,0)	12,9 (11,4 – 14,6)
<i>Ceriodaphnia dubia</i> (survie et reproduction)	2	82	12,5 (0,5 – 17,0)	16,5 (1,2 – 18,3)	21,2 (17,0 – 22,6)	45,7 (36,5 – 57,2)
	6	82	9,5 (3,1 – 10,6)	11,5 (8,8 – 14,2)	18,5 (15,1 – 20,4)	83,9 (73,6 – 95,6)
	18	88	8,0 (1,0 – 10,5)	10,0 (3,1 – 15,6)	17,5 (13,0 – 20,4)	41,8 (36,4 – 48,0)
	2	88	-	7,8 (1,3 – 15,7)	18,0 (13,8 – 20,8)	51,4 (41,0 – 64,4)
	6	90	9,3 (5,1 – 16,1)	13,9 (7,6 – 17,4)	20,3 (17,7 – 21,9)	48,2 (42,2 – 55,1)
	18	88	14,9 (1,7 – 16,6)	16,6 (9,8 – 17,8)	21,2 (18,1 – 22,2)	77,9 (64,0 – 94,7)
<i>Chironomus dilutus</i> (survie et croissance)	2	90	< 4,1	8,2 (2,3 – 16,8)	37,0 (22,9 – 56,9)	54,8 (43,9 – 68,9)
POISSONS						
<i>Pimephales promelas</i> (survie et croissance)	2	90	14,6 (5,9 – 27,0)	52,2 (30,3 – 81,9)	>64	>71,1
	6	86	38,2 (10,3 – 50,9)	55,6 (39,8 – 69,2)	97,9 (85,1 – 111)	>132
	18	86	77,7 (N/C - 81,7)	87,7 (55,1 – 93,6)	126 (100 – 141)	>133
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (survie et croissance)	2	6	6,0 (N/C – 9,3)	9,0 (4,7 – 12,4)	>64	11,5 (8,1 – 15,4)
	6	6	5,8 (2,4 – 8,9)	10,2 (7,0 – 13,3)	97,9 (85,1 – 111,4)	25,4 (19,8 – 32,6)
	18	6	21,6 (14,0 – 26,6)	28,6 (22,4 – 33,7)	126 (100 – 141)	40,9 (34,0 – 49,1)
<i>Salvelinus namaycush</i> (viabilité des embryons)	2	6	>134	>134	>134	>134

Espèces (paramètre testé)	mg Cl·L ⁻¹	Dureté (mg CaCO ₃ ·L ⁻¹)	Cl10 (mg F·L ⁻¹) (intervalle de confiance à 95 %)	Cl20 (mg F·L ⁻¹) (intervalle de confiance à 95 %)	Cl50 (mg F·L ⁻¹) (intervalle de confiance à 95 %)	Cl50 (mg F·L ⁻¹) (intervalle de confiance à 95 %)
ALGUES / PLANTES AQUATIQUES						
<i>Lemna minor</i> (pousse des feuilles)	73	206	125 (67 – 171)	196 (142 – 247)	391 (338 – 448)	N/A
<i>Lemna minor</i> (poids sec)	73	206	215 (102 – 302)	335 (228 – 431)	651 (545 – 767)	N/A
<i>Pseudokirchneriella</i> <i>subcapitata</i> (croissance des cellules)	4	14	195 (N/C – 213)	209 (191 – 231)	273 (242 – 317)	N/A

N/A non applicable N/C non calculable

Annexe 8 : Les différentes écozones



Annexe 9 : Capacités d'adsorption des fluorures par différents sorbents et autres paramètres impliqués dans la défluoration des eaux

S. No.	Adsorbent	pH _{pzc}	Adsorption capacity	Concentration range	Contact time	pH	Temperature
1.	Acid treated spent bleaching earth	–	7.752 mg/g	5–45 mg/dm ³	30 min	3.5	–
2.	Hydroxyapatite Fluorspar Activated quartz Calcite Quartz	–	4.54 mg/g 1.79 mg/g 1.16 mg/g 0.39 mg/g 0.19 mg/g	2.5 × 10 ⁻⁵ to 6.34 × 10 ⁻² mg/L	–	6.0	–
3.	Basic oxygen furnace slag	–	4.58–8.07 mg/g	1–50 mg/L	35 min	7.0	25–45 °C
4.	Alum sludge	–	5.394 mg/g	5–35 mg/L	240 min	6.0	305 K
5.	Activated alumina (γ-Al ₂ O ₃)	ca. 8.0	0.86 mmol/g	15–100 mg/L	16–24 h	5.0–6.0	30 °C
6.	Activated alumina (Grade OA-25)	–	1450 mg/kg	2.5–14 mg/L	–	7.0	–
7.	Metallurgical-grade alumina	–	12.57 mg/g	–	–	5.0–6.0	20 °C
8.	Aluminium hydroxide (hydrated alumina) (THA and UHA)	–	23.7 and 7.0 mg/g	5.0–30 mg/L	24 h	7.0 ± 0.3	23 ± 2 °C
9.	La(III) impregnated on Alumina	–	0.350 mM/g	2 mM/L	20 h	5.7–8.0	Room temperature
10.	Alum-impregnated activated alumina	–	40.68 mg/g	1–35 mg/L	3 h	6.5	Room temperature
11.	Manganese-oxide-coated alumina	7.2 ± 0.1	2.851 mg/g	2.5–30 mg/L	3 h	7.0 ± 0.2	30 ± 2 °C

S. No.	Adsorbent	pH _{pzc}	Adsorption capacity	Concentration range	Contact time	pH	Temperature
12.	Hydrous-manganese-oxide-coated alumina	5.9	7.09 mg/g	10–70 mg/L	4 h	5.2 ± 0.05	ca. 25 °C
13.	Copper oxide coated alumina (COCA)	–	7.770 mg/g	10 mg/L	24 h	–	30 ± 1 °C
14.	Magnesia-amended activated alumina	8.6 ± 0.2	10.12 mg/g	5–150 mg/L	3 h	6.5–7.0	30 ± 1 °C
15.	Calcium oxide-modified activated alumina and Manganese oxide modified activated alumina	–	101.01 mg/g and 10.18 mg/g	1–1000 mg/L	48 h	5.5	25 °C
16.	Alkoxide origin alumina	–	2.0 mg/g	0–25 mg/L	24 h	7.0	30 ± 2 °C
17.	Quick lime	–	16.67 mg/g	10–50 mg/L	75 min	–	25 ± 2 °C
18.	Lime stone (LS) and aluminium hydroxide impregnated lime stone (AILS)	9.23 and 10.17	43.10 mg/g and 84.03 mg/g	0–100 mg/L	5 h	8.0	298 K
19.	Schwertmannite	4.2	50.2–55.3 mg/g	10–90 mg/L	24 h	3.8	295.6–313.0 K
20.	Granular ferric hydroxide (GFH)	7.5–8.0	7.0 mg/g	1–100 mg/L	24 h	6.0–7.0	25 ± 2 °C
21.	Nano-geothite	–	59 mg/g	5–150 mg/L	2 h	5.75	303 K
22.	Synthetic siderite	–	1.775 mg/g	3–20 mg/L	8–12 h	4.0–9.0	25 °C

S. No.	Adsorbent	pH _{pzc}	Adsorption capacity	Concentration range	Contact time	pH	Temperature
23.	Magnesia-amended silicon dioxide granules	ca. 10	12.6 mg/g	–	60 min	3.0	25 °C
24.	Iron(III)-tin(IV) mixed oxide	6.5 ± 0.3	10.47 mg/g	10–50 mg/L	2 h	6.4 ± 0.2	303 ± 1.6 K
25.	Hydrated iron(III)-aluminium(III)-chromium(III) ternary mixed oxide	5.5–5.7	31.89 mg/g	10–80 mg/dm ³	1.5 h	5.6 ± 0.2	30 °C
26.	Activated cerium(IV) oxide/SiMCM-41 adsorbent	–	6.02 mmol/g	–	24 h	≤5.0	20 °C
27.	Al–Ce hybrid adsorbent	9.6	91.4 mg/g	2–15 mg/L	24 h	6.0	25 °C
28.	Fe–Al–Ce trimetal oxide	5.8	178 mg/g	2–110 mg/L	24 h	7.0 ± 0.1	25 °C
29.	Fe–Al mixed hydroxide (Molar ratio:1)	5.4	91.7 mg/g	10–90 mg/L	2 h	4.0	30 °C
30.	Aluminium titanate (AT)	7.4	3.01 mg/g	2–10 mg/L	40 min	7.0	30 °C
31.	Bismuth aluminate (BA)	7.1	7.09 mg/g				
31.	Aluminium impregnated hierarchal web of carbon fibers	–	17 mg/g	0.1–50 mg/L	–	–	35 °C
32.	Manganese-oxide-coated granular activated carbon	ca. 3.0	–	3–35 mg/L	3 h	5.2 ± 0.2	28 °C
33.	Various grades of graphite	6.89–7.34	0.16–3.13 mg/g	2–10 mg/L	60 min	7.0	30 ± 0.5 °C
34.	Lignite (LN) Fine coke (FC) Bituminous coal (BC)	–	6.9–7.44 mg/g	3–90 mg/dm ³	10 h	5–10	30 °C

S. No.	Adsorbent	pH _{pzc}	Adsorption capacity	Concentration range	Contact time	pH	Temperature
35.	Fired clay chips	–	72–90%	5–20 mg/L	–	5–7	22 ± 2 °C
36.	Montmorillonite clay	2.5	1.485 mg/g	3.0 mg/L	50 min	Neutral pH	30 °C
37.	Montmorillonite	6.5	0.263 mg/g	2–120 mg/L	180 min	6.0	25 °C
38.	Clay minerals	–	69.44–93.45 mg/g	23.6–2360.0 mg/L	3–4 days	~3.0	25 °C
39.	Laterite	3.98	0.8461 mg/g	10–50 mg/dm ³	–	7.5	303 K
40.	Acid–base treated raw laterite (TL)	7.45	11.8 mg/g	3–50 mg/L	24 h	5.0	305 K
41.	Acid activated kaolinite clay	–	0.0450 mg/g	3.0 mg/L	100 min	Low pH	25 °C
42.	Chemically modified bentonite clay (10% La-bentonite)	–	4.24 mg/g	–	24 h	7.0	30 ± 2 °C
43.	Magnesium incorporated bentonite clay	–	2.26 mg/g	5.0 mg/L	12 h	3–10	25 ± 2 °C
44.	Modified attapulgite (MgCl ₂ .6H ₂ O:AlCl ₃ .2H ₂ O = 2:1:2)	–	41.5 mg/g	20–200 mg/L	48 h	7.0	313 K
45.	Algerian clay (montmorillonite) (with and without calcium)	5.5–6.5	1.013 mg/g and 1.324 mg/g	1–6 mg/L	30 min	4.0	28 °C
46.	Zeolite F-9	–	28–41 mg/g	10–80 mg/L	24 h	–	30 °C
	Al ³⁺ -exchanged zeolite F-9	8.15					
	La ³⁺ -exchanged zeolite F-9	4 and 5.25					

S. No.	Adsorbent	pH _{pzc}	Adsorption capacity	Concentration range	Contact time	pH	Temperature
47.	Al ³⁺ pretreated low-silica synthetic zeolites	6.0–8.2	28.21–41.35 mg/g	5–80 mg/L	2 days	4.0–8.0	298 K
48.	Metal ion loaded natural zeolite	–	2.04–4.13 mg/g	1–20 mg/L	24 h	–	30 °C
49.	Neodymium-modified chitosan	–	22.380 mg/g	10–100 mg/L	24 h	7.0	303 K
50.	Chitosan coated silica	–	44.4 mg/g	10–20 mg/L	180 min	4.0	Room temperature
51.	La(III) incorporated carboxylated chitosan beads	3.90	4711 mg/kg	11–19 mg/L	60 min	Neutral pH	303 K
52.	Fe(III) loaded carboxylated chitosan beads	3.22	4230 mg/kg	11–19 mg/L	40 min	Neutral pH	303 K
53.	Magnesia	–	2175 mg/kg	10–23 mg/L	60 min	10.1–10.4	Room temperature
	Magnesia/chitosan composite	10.6	4440 mg/kg		30 min		
54.	Nano-hydroxyapatite	–	1296 mg/kg	10 mg/L	30 min	7.0	303 K
	Nano-hydroxyapatite/chitin composite	5.9	2840 mg/kg				
55.	Hydrotalcite	8.8	1030 mg/kg	9–15 mg/L	30 min	Acidic pH	30 °C
	Hydrotalcite/chitosan composites	10.2	1255 mg/kg				
56.	Zirconium(IV) tungstophosphate/chitosan composite	2.84	2025–2142 mg/kg	10 mg/L	30 min	7.0, 3.0	303 K

S. No.	Adsorbent	pH _{pzc}	Adsorption capacity	Concentration range	Contact time	pH	Temperature
57.	Lanthanum incorporated chitosan beads	-	4.7 mg/g	5.34 mg/L	24 h	5.0	30 ± 1 °C
58.	Aluminium impregnated chitosan	-	1.73 mg/g	10 mg/L	60 min	6.5	25 ± 2 °C
59.	La-incorporated chitosan beads (10 wt% La)	-	4.7 mg/g	5.34 mg/L	24 h	-	30 ± 1 °C
60.	Commercial activated alumina	-	1.73 mg/g				
60.	Magnetic-chitosan particles	-	22.49 mg/g	5–140 mg/L	150 min	7.0 ± 0.2	18–20 °C
61.	Titanium/chitosan adsorbent	-	7.20 mg/g	-	24 h	7.0	30 ± 2 °C
62.	Chitosan based mesoporous Ti–Al binary metal oxide supported beads	-	2.22 mg/g	-	24 h	3.0–9.0	30 °C
63.	<i>Spirogyra</i> IO2	-	1.272 mg/g	5.0 mg/L	120 min	7.0	30 °C
64.	Fungal biomass (<i>Pleurotus ostreatus</i> 1804)	-	1.272 mg/g	5.0 mg/L	240 min	7.0	30 °C
65.	<i>Eichhornia crassipes</i> biomass and its carbonized form	-	0.523–1.54 mg /g	2–25 mg/L	24 h	5.5	25 °C
66.	Zirconium(IV)-impregnated collagen fiber	-	2.18 mmol/g	1–5 mmol/L	24 h	5.0–8.0	303 K
67.	Glutaraldehyde-crosslinked calcium alginate (GCA)	7.8	73.6 mg/g	10–25 mg/L	90–120 min	8.0	Room temperature

S. No.	Adsorbent	pH _{pzc}	Adsorption capacity	Concentration range	Contact time	pH	Temperature
68.	Zirconium impregnated coconut shell carbon	–	6.41 mg/g	–	6 h	4.0	Room temperature
69.	Zirconium ion impregnated coconut fiber carbon	3.715	40.016 mg/g	–	6 h	4.0	Room temperature
70.	Waste carbon slurry	–	4.306 mg/g	1–11 mg/L	1 h	7.58	298 K
71.	Original waste mud	–	4.2 mg/g	5.4–914 mg/L	1 h	5.0	20 ± 1 °C
	Acid-activated mud		2.8 mg/g				
	Precipitated mud		27.2 mg/g				
72.	Activated titanium rich bauxite	7.05–7.20	3.70–4.13 mg/g	2–50 mg/L	1–1.5 h	ca. 6	27 ± 0.5 °C
73.	Calcined Mg-Al-CO ₃ layered double hydroxides	–	213.2 mg/g	50 mg/L	5 h	6.0	30 °C
74.	Calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc)	8.78	13.43 mg/g	10 mg/L	4 h	6.0	30 °C
75.	MgCHT	–	1.185 mg/g	2–10 mg/L	10 h	7.5–10.5	293 K
	NiCHT		1.202 mg/g			7.0–7.6	
	CoCHT		0.842 mg/g			6.9–7.6	
76.	Synthetic nano-hydroxyapatite	–	4.575 mg/g	3–80 mg/L	100 min	5.0–6.0	298 K
	Biogenic apatite		4.99 mg/g				
	Treated biogenic apatite		6.849 mg/g				
	Geogenic apatite		0.014 mg/g				
77.	Synthetic hydroxyapatite	–	0.295–0.489 mg/g	3–80 mg/L	120 min	5.0	25 °C

S. No.	Adsorbent	pH _{pzc}	Adsorption capacity	Concentration range	Contact time	pH	Temperature
78.	Light weight concrete	-	5.15 mg/g	-	60 min	6.9	298 K
79.	Hydrated cement		2.6788 mg/g	-	24 h	6.7	30 ± 2 °C
80.	Hardened alumina cement granules (ALC)	11.32	34.36 mg/g	2.5–100 mg/L	3 h	-	ca. 300 K
81.	Al ₂ O ₃ /CNTs	-	28.7 mg/g	50 mg/L	12 h	6.0	25 °C
82.	Aligned carbon nanotubes (CNTs)	-	4.5 mg/g	15 mg/L	180 min	7.0	25 °C
83.	nano-AlOOH	7.8 ± 0.1	3259 mg/kg	3–35 mg/L	6 h	5.2 ± 0.2	298 K
84.	CaO Nanoparticles	-	163.3 mg/g	10–100 mg/L	30 min	2.0–8.0	25 ± 1 °C
85.	Fe–Al–Ce nano-adsorbent	-	2.22 mg/g	0.001 M	36 h	7.0	25 °C
86.	MASG MAHP	-	38 g/kg 8 g/kg	-	-	6.0	298 K
87.	Fe ₃ O ₄ @Al(OH) ₃ NPs	-	88.48 mg/g	0–160 mg/L	240 min	6.5	25 °C
88.	Nanomagnesia	-	267.82 mg/g	5–200 mg/L	90–120 min	7.0	30 ± 2 °C
89.	Nano-alumina	7.2	~14.0 mg/g	1–100 mg/L	24 h	6.15	25 ± 2 °C
90.	Geomaterials	6.5–6.9	12.3–15.17 mg/g	10–50 mg/L	4 h	5.0	303 K
91.	Bleaching powder	-	0.1308 mg/g	5.0 mg/L	1 h	6.7	30 ± 2 °C
92.	Conducting polypyrrole	-	6.37 mg/g	2–10 mg/L	30 min	-	30 °C
93.	Granular ceramic	6.0 ± 0.2	12.12 mg/g	5–50 mg/L	72 h	6.9 ± 0.1	20 °C
94.	Magnesia-loaded fly ash cenospheres (MLC)	-	~6.0 mg/g	100 mg/L	1440 min	3.0	318 K

S. No.	Adsorbent	pH _{pzc}	Adsorption capacity	Concentration range	Contact time	pH	Temperature
95.	Al and Fe dispersed in porous granular ceramics	6.5 ± 0.1	1.79 mg/g	10 mg/L	48 h	6.0	25 ± 1 °C
96.	PPy/Fe ₃ O ₄ nanocomposite	-	17.6–22.3 mg/g	5–100 mg/L	24 h	6.5	25 °C
97.	Glass derived hydroxyapatite (G-HAP)	-	17.34 mg/g	100 mg/L	12 h	6.72	35 °C
98.	Chitosan based mesoporous alumina	-	8.264 mg/g	5.0 mg/L	24 h	-	30 ± 2 °C
99.	KMnO ₄ modified carbon	7.8	15.9 mg/g	20 mg/L	3 h	2.0	25 °C
100.	Alumina/chitosan composite	-	3809 mg/kg	10 mg/L	30 min	Neutral pH	303 K
101.	Zirconium-iron oxide	-	9.80 mg/g	10 mg/L	10 h	7.0	25 ± 1 °C
102.	Calcium chloride modified natural zeolite	-	1.766 mg/g	25–100 mg/L	6 h	6.0	25 ± 1 °C

pH_{pzc} : pH au point isoélectrique

1	Mahramanlioglu <i>et al.</i> (2002)	31	Gupta <i>et al.</i> (2009)	61	Jagtap <i>et al.</i> (2009)
2	Fan <i>et al.</i> (2003)	32	Ma <i>et al.</i> (2009)	62	Thakre <i>et al.</i> (2010b)
3	Islam et Patel (2011)	33	Karthikeyan et Elango (2008)	63	Mohan <i>et al.</i> (2007)
4	Sujana <i>et al.</i> (1998)	34	Sivasamy <i>et al.</i> (2001)	64	Ramanaiah <i>et al.</i> (2007)
5	Ku et Chiou (2002)	35	Moges <i>et al.</i> (1996)	65	Sinha <i>et al.</i> (2003)
6	Ghorai et Pant (2004)	36	Karthikeyan <i>et al.</i> (2005)	66	Liao et Shi (2005)
7	Pietrelli (2005)	37	Tor (2006)	67	Vijaya <i>et al.</i> (2011)
8	Shimelis <i>et al.</i> (2006)	38	Hamdi et Srasra (2007)	68	Sathish <i>et al.</i> (2007)
9	Puri et Balani (2000)	39	Sarkar <i>et al.</i> (2006)	69	Sathish <i>et al.</i> (2008)
10	Tripathy <i>et al.</i> (2006)	40	Maiti <i>et al.</i> (2011)	70	Gupta <i>et al.</i> (2007)
11	Maliyekkal <i>et al.</i> (2006)	41	Gogoi et Baruah (2008)	71	Kemer <i>et al.</i> (2009)
12	Teng <i>et al.</i> (2009)	42	Kamble <i>et al.</i> (2009)	72	Das <i>et al.</i> (2005)
13	Bansiwal <i>et al.</i> (2010)	43	Thakre <i>et al.</i> (2010c)	73	Lv <i>et al.</i> (2006)
14	Maliyekkal <i>et al.</i> (2008)	44	Zhang <i>et al.</i> (2009)	74	Das <i>et al.</i> (2003)
15	Camacho <i>et al.</i> (2010)	45	Ramdani <i>et al.</i> (2010)	75	Jimenez-Nunez <i>et al.</i> (2007)
16	Kamble <i>et al.</i> (2010)	46	Onyango <i>et al.</i> (2004)	76	Gao <i>et al.</i> (2009a)
17	Islam et Patel (2007)	47	Onyango <i>et al.</i> (2006)	77	Gao <i>et al.</i> (2009b)
18	Jain et Jayaram (2009)	48	Samatya <i>et al.</i> (2007)	78	Oguz (2007)
19	Eskandarpour <i>et al.</i> (2008)	49	Yao <i>et al.</i> (2009)	79	Kagne <i>et al.</i> (2008)
20	Kumar <i>et al.</i> (2009a)	50	Vijaya et Krishnaiah (2009)	80	Ayoob et Gupta (2008)
21	Mohapatra <i>et al.</i> (2010)	51	Viswanathan et Meenakshi (2008a)	81	Li <i>et al.</i> (2001)
22	Liu <i>et al.</i> (2010b)	52	Viswanathan et Meenakshi (2008b)	82	Li <i>et al.</i> (2003)
23	Zhu <i>et al.</i> (2009)	53	Sundaram <i>et al.</i> (2009a)	83	Wang <i>et al.</i> (2009)
24	Biswas <i>et al.</i> (2009)	54	Sundaram <i>et al.</i> (2009b)	84	Patel <i>et al.</i> (2009)
25	Biswas <i>et al.</i> (2010)	55	Viswanathan et Meenakshi (2010b)	85	Chen <i>et al.</i> (2009)
26	Xu <i>et al.</i> (2001)	56	Viswanathan et Meenakshi (2010a)	86	Chang <i>et al.</i> (2006)
27	Liu <i>et al.</i> (2010a)	57	Bansiwal <i>et al.</i> (2010)	87	Zhao <i>et al.</i> (2010)
28	Wu <i>et al.</i> (2007)	58	Swain <i>et al.</i> (2009)	88	Maliyekkal <i>et al.</i> (2010)
29	Sujana <i>et al.</i> (2009)	59	Thakre <i>et al.</i> (2010a)	89	Kumar <i>et al.</i> (2011)
30	Karthikeyan et Elango (2009)	60	Ma <i>et al.</i> (2007)	90	Sujana <i>et al.</i> (2009)

91	Kagne <i>et al.</i> (2009)
92	Karthikeyan <i>et al.</i> (2009)
93	Chen <i>et al.</i> (2010)
94	Xu <i>et al.</i> (2011)
95	Chen <i>et al.</i> (2011)
96	Bhaumik <i>et al.</i> (2011)
97	Liang <i>et al.</i> (2011)
98	Jagtap <i>et al.</i> (2011)
99	Daifullah <i>et al.</i> (2007)
100	Viswanathan <i>et al.</i> (2010b)
101	Dou <i>et al.</i> (2011)
102	Zhang <i>et al.</i> (2011)